

Gelbe bis rotgelbe Tafeln vom Schmp. 83—84° aus Alkohol. Kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform.

0.1423 g Sbst.: 0.3484 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.1131 g Sbst.: 10 ccm N (15°, 715.5 mm).

C₁₆H₁₈O₃N₂. Ber. C 67.13, H 6.10, N 9.79.

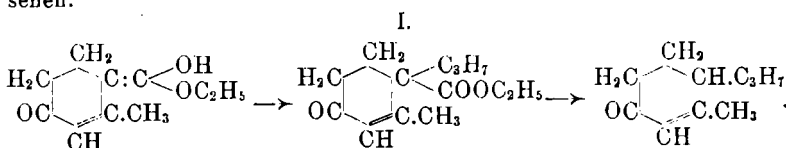
Gef. » 66.76, » 6.26, » 9.86.

352. W. Dieckmann: Über die Alkylierung der δ -Cyclohexenon-carbonsäureester und die Konstitution des Menthenons aus Hagemannischem Ester.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Die Frage nach der Konstitution des von Callenbach¹⁾ aus dem *i*-Propylderivat des Hagemannischen Esters erhaltenen Menthenons ist durch den von Rabe und Rahm²⁾ und von Merling³⁾ erbrachten Nachweis, daß der Hagemannsche Ester als δ -Cyclohexenon-carbonsäureester [3-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4)] aufzufassen ist, nicht entschieden, hängt vielmehr ab von der Frage, welche der drei möglichen Konstitutionsformeln dem Enol des Hagemannischen Esters resp. dessen Salzen zuzuschreiben ist. Rabe⁴⁾ gibt dem Salz des Hagemannischen Esters die Formel I, woraus sich für das *i*-Propylderivat und das Menthenon die unter I aufgeführten Formeln ergeben, wie sie in neuerer Zeit Kötz und Anger⁵⁾ als bewiesen ansehen.



Merling und Welde⁶⁾ erteilten dem Enolester resp. dessen Salz die Konstitution II und vertreten auf Grund ihrer Beobachtungen am analogen Isophoron-carbonsäureester [2.5.5-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4)] die Ansicht, daß die *i*-Propylgruppe zunächst an den Sauerstoff tritt und erst bei der Destillation der durch Verseifung des

¹⁾ B. 30, 639 [1897].

²⁾ B. 38, 970 [1905].

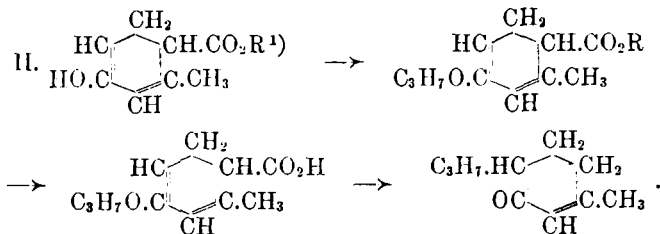
³⁾ B. 38, 980 [1905].

⁴⁾ A. 342, 329 [1905].

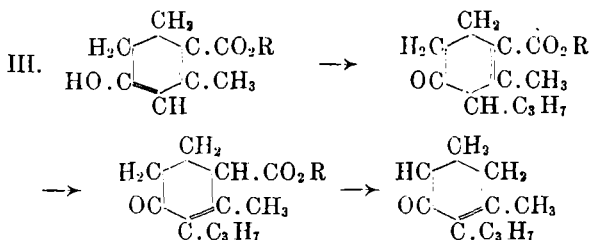
⁵⁾ B. 44, 466 [1911].

⁶⁾ A. 366, 149 [1909].

O-i-propylierten Esters entstehenden Carbonsäure vom Sauerstoff an den Kohlenstoff wandert im Sinne der Formeln:



Meine eigenen Beobachtungen²⁾ am Diphenyl-cyclo-hexenoncarbonsäureester führen zu der Annahme, daß dem Enol des Hagemannschen Esters die Konstitution III zukommt, aus der sich weiter für das *i*-Propylderivat und das Callenbachsche Menthenon die unter III aufgeführten Formeln herleiten:

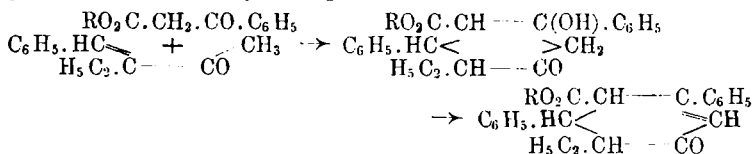


Versuche, durch Äthylierung des 3.5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureesters-(4) eindeutigen Aufschluß über die Art des Alkyleintritts zu gewinnen, hatten nicht vollen Erfolg. Es ließ sich zwar in dem Äthylierungsprodukt der 2-Äthyl-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäure-äthylester-(4)³⁾, wie er nach der unter III

1) R = C₂H₅.

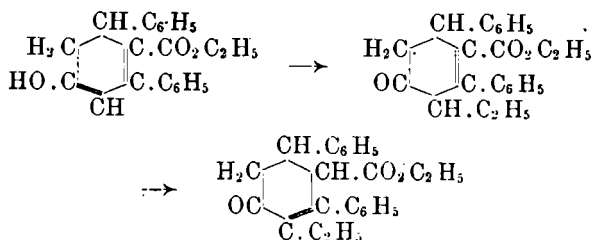
2) B. 44, 975 [1911].

3) Bei dem Versuch, den isomeren 6-Äthyl-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäure-äthylester-(4) durch Kondensation von [Benzal-propyl]-methylketon und Benzoyl-essigester im Sinne der Formeln:

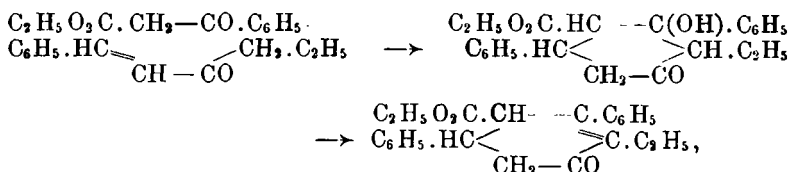


zu gewinnen, zeigte sich wider Erwarten, daß diese Kondensation nicht, oder doch nur sehr unvollkommen eintritt (sterische Hinderung?), dagegen ließ sich

gegebenen Formulierung zu erwarten war:



leicht nachweisen durch Identifizierung mit der Substanz gleicher Konstitution, wie sie durch Kondensation von Benzoyl-essigester mit [Benzal-methyl]-propyl-keton und nachfolgende Abspaltung von Wasser entsteht gemäß den Formeln

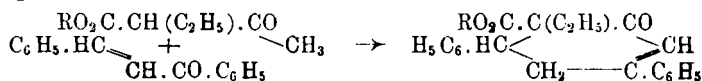


aber ein sicherer Rückschluß auf den Reaktionsverlauf bei der *i*-Propylierung des Hagemannschen Esters und auf die Konstitution des Callenbachschen Menthenons war nicht möglich, da die Äthylierung nicht einheitlich verläuft und das oben formulierte Reaktionsprodukt nur in einer Ausbeute von etwa 40% liefert.

Es mußte daher auf die *i*-Propylierung des Hagemannschen Esters selbst zurückgegriffen werden.

Das nach Callenbachs¹⁾ Angaben gewonnene Menthenon liefert nun bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat γ -Aceto-buttersäure

das diesem Ester korrespondierende Keton [6-Äthyl-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)] leicht erhalten durch Ketonspaltung des 6-Äthyl-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureesters-(6), wie er durch Äthylierung des 3.5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(6) leicht entsteht und sich auch durch Kondensation von Benzal-acetophenon und Äthyl-acet-essigester im Sinne der Formeln



bildet (vergl. über ähnliche Versuche W. Borsche, A. 375, 165 [1910]).

¹⁾ B. 30, 639 [1897].

Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion, löst sich nur spurenweise in Natronlauge, wird aber von alkoholischem Natriumalkoholat unter Bildung des Natriumsalzes mit intensiv gelber Farbe gelöst.

Durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird der Ester langsam unter Kohlensäure-Abspaltung in 2-Äthyl-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1) übergeführt, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, langen Nadeln vom Schmp. 102—103° erhalten wird.

0.1895 g Sbst.: 0.6042 g CO₂, 0.1222 g H₂O.

C₂₀H₂₀O. Ber. C 86.96, H 7.21.

Gef. » 86.96, » 7.24.

Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform. Bildet ein Semicarbazon vom Schmp. 205°.

Der gleiche Ester wird auch erhalten durch Abspaltung von Wasser aus dem 2-Äthyl-3.5-diphenyl-cyclohexanol-(3)-on-(1)-carbonsäureester-(4), der unter den bei den Analogenen beschriebenen Bedingungen¹⁾ durch Addition von Benzoyl-essigester an [Benzal-methyl]-propyl-keton entsteht.

2-Äthyl-3.5-diphenyl-cyclohexanol-(3)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4).

Farblose Nadeln vom Schmp. 150—160° aus Alkohol. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

0.1355 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.0832 g H₂O.

C₂₃H₂₆O₄. Ber. C 75.41, H 7.10.

Gef. » 75.58, » 6.86.

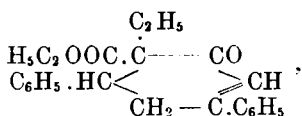
Die durch 12-stündiges Stehen seiner Lösung in der etwa 5-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bewirkte Abspaltung von Wasser führt zu 2-Äthyl-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4), der in allen Eigenschaften mit dem durch Äthylisierung des Diphenyl-cyclohexanon-carbonsäureesters erhaltenen Ester übereinstimmt und bei der Spaltung das gleiche Keton vom Schmp. 102—103° liefert.

0.2289 g Sbst.: 0.6654 g CO₂, 0.1400 g H₂O.

C₂₃H₂₄O₃. Ber. C 79.31, H 6.90.

Gef. » 79.59, » 6.87.

¹⁾ Knoevenagel und Speyer, B. 35, 398 [1902]. Dieckmann, B. 44, 969 [1911].

6-Äthyl-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbon-
säureäthylester-(6),

wurde erhalten durch Einwirkung von Äthyljodid auf die alkoholische Lösung des Natriumsalzes des 3.5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureesters-(6) (aus Benzal-acetophenon und Acetessigester)¹⁾ nach der Conrad-Limpachschen Methode. Farblose Prismen vom Schmp. 138° (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Chloroform. Löst sich in alkoholischem Natriumalkoholat farblos (ohne Salzbildung).

0.2133 g Sbst.: 0.6166 g CO₂, 0.1310 g H₂O.

C₂₃H₂₄O₃. Ber. C 79.31, H 6.90.

Gef. » 78.84, » 6.87.

Der gleiche Ester scheidet sich in geringer Ausbeute ab bei längerem Stehen eines mit etwas Natriumalkoholat versetzten Gemisches von Benzal-acetophenon und Äthyl-acetessigester²⁾.

0.1962 g Sbst.: 0.5671 g CO₂, 0.1215 g H₂O.

C₂₃H₂₄O₃. Ber. C 79.31, H 6.90.

Gef. » 78.83, » 6.92.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Eisessiglösung wird der Ester kaum angegriffen³⁾, dagegen durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder schneller noch Bromwasserstoff in Eisessiglösung allmählich unter Abspaltung von Kohlensäure in das 6-Äthyl-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1) übergeführt. Feine, farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 83°. Bildet ein Semicarbazon vom Schmp. 208—209°.

0.1665 g Sbst.: 0.5308 g CO₂, 0.1100 g H₂O.

C₂₀H₂₀O. Ber. C 86.96, H 7.21.

Gef. » 86.94, » 7.34.

Über das Menthenon aus dem Hagemannschen Ester.

Die nach Callenbachs³⁾ Angaben ausgeführte *i*-Propylierung des Hagemannschen Esters lieferte das *i*-Propylderivat als farbloses Öl vom Sdp. 12 mm 152—155°. Beim Durchschütteln mit etwa 2 Mol. 50-proz. Kalilauge wird es größtenteils gelöst unter Bildung eines gelben Kalium-

¹⁾ Vergl. Fußnote 1 auf S. 2702.

²⁾ Vergl. über ähnliche Versuche W. Borsche, A. 375, 165 [1910].

³⁾ Callenbach, B. 30, 643 [1897] und Dissertation, Leipzig 1896.

salzes, das sich zum Teil als gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet.

Seine Verseifung, die nach Callenbachs Angaben durch Kochen mit methylalkoholischem Kali oder besser durch mehrtägiges Stehen mit überschüssigem Alkali (ca. 2 Mol.) in konzentrierter wäßrig-alkoholischer Lösung bewirkt wurde, führte in einer Ausbeute von nur ca. 50% der Theorie zu der Methyl-*i*-propyl-cyclohexanon-carbonsäure, die sich in ihren Eigenschaften mit der von Callenbach beschriebenen Säure identisch erwies. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet sie große, farblose, glänzende Prismen, die bei 119—120° unter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen. In Wasser ist die Säure schwer löslich (ca. 1 : 500 bei 20°), wie auch im Gegensatz zu der irrthümlichen Notiz in den »Berichten« in der Dissertation von Callenbach richtig angegeben ist. Mit Semicarbazid reagiert die Säure nur sehr langsam unter Bildung eines Semicarbazons, das unscharf bei 160—163° unter Kohlensäure-Abspaltung schmilzt.

Titration. 0.3510 g brauchen 17.95 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (statt ber. für $C_{11}H_{16}O_3$ 17.91 ccm).

Silbersalz: 0.1813 g Subst.: 0.0640 g Ag.

$C_{11}H_{15}O_3$. Ag. Ber. Ag 35.64. Gef. Ag 35.30.

Bei der trocknen Destillation spaltet die Carbonsäure Kohlen-säure ab und liefert in quantitativer Ausbeute 3-Methyl-2-isopropyl-cyclohexen-(2)-on-(1), das den Sdp._{719 mm} 211—212° zeigt. (Der so gefundene Sdp. ist um etwa 6—7° zu korrigieren, entspricht also dem von Callenbach angegebenen Sdp._{760 mm} 217—219°, wie sich daraus ergibt, daß Nitrobenzol im gleichen Apparat bei 202—203° siedete, gegenüber einem Sdp._{760 mm} 209°.)

0.1772 g Subst.: 0.5118 g CO₂, 0.1678 g H₂O.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.53.

Gef. » 78.77, » 10.59.

Das Keton addiert in Eisessiglösung Bromwasserstoff und liefert mit Brom ein nicht näher untersuchtes Bromid, das (vermutlich unter Bildung des entsprechenden Phenols) leicht Bromwasserstoff abgibt.

Mit Natriumbisulfit verbindet sich das Keton auch bei Zusatz von Alkohol¹⁾ nur langsam zu einer in Wasser ziemlich leicht löslichen Natriumbisulfit-Verbindung, aus der es durch Kochen mit Sodalösung unverändert abgeschieden wird.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu γ -Acetobuttersäure und *i*-Buttersäure, woraus sich die Konstitution ergibt. Das in viel Wasser suspendierte Keton wurde unter guter Kühlung mit Eis allmählich mit 2 Mol. Kaliumpermanganat in 5-proz.

¹⁾ Vergl. Baeyer und Heinrich, B. 28, 652 [1895].

Lösung versetzt, wobei das Permanganat momentan entfärbt wird. Die vom Braunstein getrennte, neutral reagierende Lösung scheidet nach starkem Einengen auf Zusatz von Semicarbazid-chlorhydrat einen krystallinischen Niederschlag aus, der sich als γ -Aceto-buttersäure-semicarbazon¹⁾ erweist. Farblose, lange Nadeln, die gegen 170° schmelzen.

Das lufttrockne Semicarbazon enthält 1 Mol. Krystallwasser, das im Gegensatz zu Vorlaenders Angabe nicht erst bei 100°, sondern allmählich auch im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur abgegeben wird.

0.1628 g lufttrockne Sbst.: Gewichtsverlust 0.0122 g.

$C_7H_{13}O_3N_3 + H_2O$. Ber. H_2O 8.7. Gef. H_2O 7.5.

0.1480 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2433 g CO_2 , 0.0948 g H_2O . — 0.1342 g Sbst. (bei 110° getr.): 27 ccm N (14°, 720 mm).

$C_7H_{13}O_3N_3$. Ber. C 44.92, H 6.94, N 22.45.

Gef. » 44.83, » 7.10, » 22.46.

Neben der γ -Aceto-buttersäure ließ sich im Oxydationsprodukt in annähernd gleicher Ausbeute *i*-Buttersäure nachweisen, die aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Reaktionsprodukt durch Destillation mit Wasserdampf isoliert und durch ihr in charakteristischen Blättchen krystallisierendes Silbersalz identifiziert wurde.

0.1060 g Sbst.: 0.0588 g Ag.

$C_4H_7O_2$. Ag. Ber. Ag 55.38. Gef. Ag 55.47.

Das Oxim des 3-Methyl-2-isopropyl-cyclohexen-(2)-ons-(1), das sich nach Callenbachs Angabe²⁾ durch Schütteln des Ketons mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge und Zusatz von Hydroxylamin-chlorhydrat nur schwer zu bilden scheint, entsteht leicht, wenn man dem Reaktionsgemisch etwas Alkohol bis zur Lösung des Ketons zusetzt, und wird aus dem Reaktionsgemisch durch Zusatz von Wasser größtenteils in Krystallen abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin oder Petroläther wird es in schönen Krystallen vom Schmp. 104° erhalten, deren von Hrn. Dr. Steinmetz im hiesigen mineralogischen Institut freundlichst vorgenommene Messung zu keinem Zweifel an der Identität mit dem von Callenbach erhaltenen und von Walker gemessenen Oxim Anlaß gibt. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Ligroin, wenig löslich in Wasser. Ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen.

0.1216 g Sbst.: 0.3200 g CO_2 , 0.1110 g H_2O . — 0.1110 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 713 mm).

$C_{10}H_{17}ON$. Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.39.

Gef. » 71.77, » 10.21, » 8.56.

¹⁾ Vorlaender, A. 294, 269, 319. ²⁾ B. 30, 639 [1897].

Das gleiche Oxim wurde in Form seines Chlorhydrats erhalten durch 8-tägiges Stehen des Ketons mit der berechneten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat in methylalkoholischer Lösung. Das beim Abdunsten des Methylalkohols als krystallinische Masse zurückbleibende Chlorhydrat schmilzt nach dem Waschen mit Äther unscharf bei 135°. Beim Versuch, dieses Chlorhydrat aus Wasser umzukristallisieren, trat weitgehende Hydrolyse und Abscheidung des freien Oxims ein.

Das durch Zerlegung des Chlorhydrats durch Sodalösung erhaltene Oxim zeigte den gleichen Schmp. 104° und die gleiche Krystallform wie das in alkalischer Lösung erhaltene, während Kötz und Anger¹⁾ für das auf analogem Wege gewonnene Oxim den Schmp. 90—91° angeben und ein Chlorhydrat vom Schmp. 135° beschreiben, das sich aus Wasser umkristallisieren läßt.

Das Oxim entspricht in seinem Verhalten völlig der von Beckmann²⁾ für das *l*-Menthon-oxim gegebenen Beschreibung. Es löst sich in verdünntem Alkali oder Schwefelsäure (1 : 5) nur bei Anwendung eines großen Überschusses und wird diesen Lösungen durch Äther fast vollständig entzogen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es nur langsam gespalten unter Rückbildung eines Ketons, das bei der Oxydation γ -Aceto-buttersäure und *i*-Buttersäure liefert und sich dadurch als unverändertes 3-Methyl-2-isopropyl-cyclohexen-(2)-on-(1) erweist. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die trockne ätherische Lösung fällt das Oxim-chlorhydrat zunächst in Krystallen aus, löst sich bei weiterem Einleiten von Salzsäure wieder auf und hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers im Vakuum über Natronkalk als krystallinische Substanz, die bei ca. 135° schmilzt und durch Wasser unter Hydrolyse gespalten wird.

Das Semicarbazon entsteht durch Einwirkung von Semicarbazid in essigsaurer oder neutraler Lösung ziemlich langsam (quantitativ erst im Verlauf von ca. 24 Stunden) und wird durch Umkristallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 167—168° erhalten. Die Mutterlauge enthielt geringe Mengen niedriger schmelzender Anteile. Eine Änderung des Schmelzpunktes beim Aufbewahren, wie Kötz und Anger¹⁾ sie beschreiben, war auch nach Monaten nicht nachweisbar.

0.1550 g Sbst.: 0.3584 g CO₂, 0.1264 g H₂O. — 0.1474 g Sbst.: 26.6 ccm N (21°, 725 mm).

C₁₁H₁₉ON₃. Ber. C 63.16, H 9.09, N 20.10.

Gef. » 63.06, » 9.06, » 19.93.

¹⁾ Kötz und Anger, B. 44, 466 [1911]. E. Anger, Dissertation, Göttingen 1911.

²⁾ A. 250, 333.

Ziemlich löslich in Äther. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es leicht gespalten unter Rückbildung des ursprünglichen Menthenons, das als solches durch Oxydation zu *i*-Buttersäure und γ -Aceto-buttersäure identifiziert werden konnte.

Den HHrn. Dr. Rothlauf, Dr. Weuringh und A. Süßer, die mich bei den in dieser und der vorangehenden Mitteilung wiedergegebenen Versuchen mit großem Eifer und Geschick unterstützt haben, spreche ich herzlichen Dank aus.

353. Alfred Benrath und Alexander v. Meyer: Über die Autoxydation des Phenanthrenchinons in Gegenwart von Benzol-Kohlenwasserstoffen.

[Vorläuf. Mittel. aus dem Chem. Laboratorium der Universität Königsberg.]

(Eingegangen am 19. Juli 1912.)

Als wir die Klingerschen Arbeiten¹⁾ über die Einwirkung von Benzol-Kohlenwasserstoffen auf Chinone und Diketone im Sonnenlicht fortsetzten, fanden wir, daß in manchen Fällen die Reaktionskomponenten sich aneinanderlagern und Äther der Hydrochinone bilden, während manchmal die Diketone reduziert werden zu Substanzen vom Typus des Hydrochinons, des Chinhydrons oder des Benzil-benzoins. Über diese Versuche werden wir bald im Zusammenhang berichten.

Als wir dann eine Aufschwemmung von 5 g Phenanthrenchinon in je 30 g Toluol, *o*-, *m*- und *p*-Xylol bei Luftzutritt in großen Kolben belichteten, ging die rote Farbe im Verlauf weniger Stunden in Weiß über, und die Kolbenwände bedeckten sich mit kleinen Krystallen.

Diese wurden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Alle Eigenschaften der so gereinigten Substanz stimmten mit denen der Diphensäure (Schmp. 226°) überein.

0.2003 g Sbst.: 0.5083 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.42, H 4.13.

Gef. » 69.20, » 4.39.

Aus den Filtraten ließ sich durch Ligroin noch etwas Diphensäure ausfällen. Die Gesamtausbeute betrug über 5 g, war also nahezu quantitativ.

¹⁾ Sitzungsber. d. Niederrh. Ges. zu Bonn 31, [1888]. A. 382, 212 [1911].