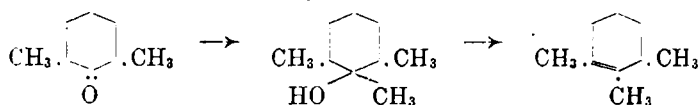


151. K. v. Auwers und F. Krollpfeiffer:
 Über 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-2 und 1.2.3-Trimethyl-
 cyclohexen-1.

(Eingegangen am 26. Juni 1915.)

Für Vergleichszwecke brauchte man ein Präparat des in der Überschrift genannten, noch nicht bekannten, dreifach methylierten Cyclohexens, das auf dem Wege:



dargestellt werden sollte. Es kam also zunächst darauf an, die nötige Menge von 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-2 zu bereiten.

Die Darstellung dieses Ketons aus α, α' -Dimethyl-pimelinsäure ist umständlich und kostspielig ¹⁾. Bequemer gewinnt man es, wie Wallach ²⁾ angibt, aus Methyl-1-cyclohexanon-2-oxalester, jedoch nur in sehr geringer Ausbeute. Unter diesen Umständen schien es zweckmäßig, die Verbindung nach einem Verfahren von Haller ³⁾ durch Methylierung von 1-Methyl-cyclohexanon-2 mit Hilfe von Natriumamid und Jodmethyl herzustellen. Hierbei soll nämlich in der Hauptsache das gewünschte symmetrisch gebaute Keton entstehen, das asymmetrische 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-2 dagegen nur in geringer Menge. Auch soll das Reaktionsgemisch von dieser Beimengung durch Behandlung mit etwas Natriumäthylat und Benzaldehyd leicht befreit werden können, da nur das asymmetrische Derivat ein Kondensationsprodukt liefere. Diese Angaben sind so einleuchtend, daß wir nicht daran zweifelten, auf diesem Wege rasch größere Mengen des gewünschten Ketons in reinem Zustand gewinnen zu können. Leider entsprachen aber unsere Erfahrungen keineswegs dieser Erwartung, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Nach einem Vorversuch wurden 100 g *o*-Methyl-cyclohexanon genau nach Hallers Vorschrift in absolut-ätherischer Lösung mit Natriumamid und Jodmethyl behandelt. Der Versuch verlief glatt in der bei diesen Methylierungen üblichen Weise. Da Haller über die Menge des als Nebenprodukt entstehenden asymmetrischen Ketons nichts Näheres angibt, versetzte man das Reaktionsprodukt mit reichlich viel Benzaldehyd und Natriumäthylat — 25 g Aldehyd und 5.5 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol —, um sicher zu sein, daß

¹⁾ Kipping, Soc. **67**, 349 [1895]; Zelinsky, B. **28**, 781 [1895].

²⁾ A. **397**, 200 [1913].

³⁾ C. r. **157**, 179 [1913].

jenes Keton vollständig entfernt würde. Ein Überschuß von Benzaldehyd sollte zudem nichts schaden und konnte zum Schluß leicht wieder entfernt werden, denn das 1.3-Dimethyl-cyclohexanon reagiert im Gegensatz zum Benzaldehyd nur sehr langsam mit Natriumbisulfit, wie bei dem Vorversuch festgestellt worden war. Das Gemisch färbte sich unter Erwärmung gelb und erstarrte bald zu einem Brei. Man ließ über Nacht stehen, goß dann Wasser hinzu und trieb den unverbrauchten Benzaldehyd und das nicht in Reaktion getretene Keton mit Wasserdampf ab. Von der Benzalverbindung gingen dabei nur ganz geringe Mengen über. Der ätherische Auszug des Destillats wurde mit Bisulfit durchgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers destillierte der Rückstand bei 168—171°. Die Menge betrug 55 g.

Die nach der Behandlung mit Wasserdampf im Kolben zurückgebliebene Masse war anfänglich ein gelbes Öl, wurde aber allmählich fest und konnte nach dem Verreiben mit Methylalkohol aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle leicht in schönen, farblosen Kristallen erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag bei 82—83°, während Haller ihn bei 78° fand. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 10 g; die Mutterlaugen enthielten weitere Mengen und ein öliges Produkt. Zur Feststellung der Identität des Körpers kondensierte man eine Probe chemisch reines 1.1-Dimethyl-cyclohexanon, das auf anderem Wege gewonnen war, in gleicher Weise mit Benzaldehyd und erhielt dabei eine Verbindung, die in allen Eigenschaften mit dem ersten Präparat übereinstimmte. Es lag daher tatsächlich die Benzalverbindung des genannten Ketons vor.

Da eine Probe des mit Wasserdampf übergetriebenen Ketons wider Erwarten noch mit Benzaldehyd und Natriumäthylat reagierte, wurde die ganze Menge nochmals in genau der gleichen Weise behandelt, und zwar mit einem noch wesentlich größeren Überschuß von Benzaldehyd, nämlich mit 30 g auf 55 g Keton. Erhalten wurden neben viel öligere Substanz 12 g reine Benzalverbindung vom Schmp. 82—83°; von dem flüchtigen Keton waren nur noch 16 g übrig geblieben.

Als auch dieser Rest wiederum mit der gleichen Menge Benzaldehyd und dem nötigen Natriumäthylat kondensiert wurde, entstand abermals jene Benzalverbindung; die Menge des unverbrauchten Ketons war auf 5 g gesunken, aber auch dieses Präparat war noch kondensationsfähig.

Es ist somit erstens klar, daß bei der Methylierung des 1-Methyl-cyclohexanon-2 nach der Hallerschen Methode weit mehr asymmetrisches Dimethylderivat entsteht, als es nach den Angaben dieses Autors

den Anschein hat. Denn wir erhielten im ganzen rund 40 g reine Benzalverbindung, die etwa 23 g Keton entsprechen. Unter Berücksichtigung der in den Mutterlaugen verbliebenen Anteile kann man schätzen, daß kaum weniger als ein Drittel, jedenfalls aber ein Viertel des ursprünglichen Ketons in diese Verbindung verwandelt worden ist. Zweitens aber reagiert wider alles Erwarten auch das symmetrische Dimethylderivat mit Benzaldehyd, so daß das Hallersche Reinigungsverfahren nicht zum Ziel führt.

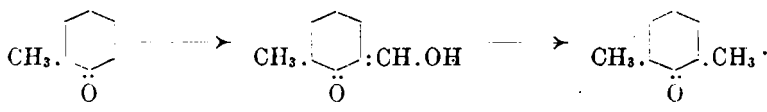
Um in dieser Hinsicht jeden Zweifel auszuschließen, haben wir reines 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-2, das auf anderem Wege gewonnen war (vergl. unten), mit Natriumäthylat und Benzaldehyd zusammengebracht und dabei festgestellt, daß auch dieses Präparat ein harziges Kondensationsprodukt liefert. Krystallisations- und sonstige Reinigungs-Versuche schlugen fehl, so daß sich über die Natur dieser Substanz vorläufig nichts aussagen läßt. Auch Wallach hat mehrfach bei cyclischen Ketonen eine abnorme Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden beobachtet, doch handelte es sich dabei um ungesättigte Verbindungen, so daß vielleicht die Doppelbindung eine Rolle bei der Reaktion spielen konnte. Jedenfalls ist es fraglich, ob jene Fälle mit dem hier besprochenen etwas gemein haben.

Es mag sein, daß sich die Reaktion zwischen dem symmetrischen Keton und dem Benzaldehyd verhindern läßt, wenn man mildere Bedingungen für die Kondensation wählt. Auch ohne Versuche darüber angestellt zu haben, halten wir dies auf Grund der Untersuchungen von Wallach über die Kondensationsfähigkeit verschiedener Ketone und Aldehyde für sehr wahrscheinlich. Damit würde aber für die Reindarstellung des gewünschten Ketons nach der Hallerschen Methode nichts gewonnen sein, denn es würde auch die Bildung der Benzalverbindung des asymmetrischen Dimethyl-Derivates entsprechend vermindert werden. Da aber selbst unter den von uns absichtlich gewählten kräftigen Bedingungen nach zweimaliger Kondensation noch unangegriffenes 1.1-Dimethyl-cyclohexanon vorhanden war, wird man offenbar unter milderer Bedingungen es erst recht nicht wegschaffen können. Theoretisch bleibt natürlich die Möglichkeit bestehen, daß es ein Kondensationsmittel, etwa Salzsäure, gibt, unter dessen Einfluß nur das asymmetrische Derivat, und zwar genügend glatt, mit Benzaldehyd reagiert, doch könnten darüber nur systematische Versuche entscheiden.

Mit der Feststellung, daß auf dem von Haller eingeschlagenen Wege kein reines 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-2 zu erhalten ist, werden leider die Zweifel an der Reinheit gewisser Hallerscher Präparate, die bereits früher bestanden, sehr verstärkt. Wenn seine Reinigungsmethode schon in diesem einfachen Fall, wo die Verhältnisse günstig

zu liegen schienen, versagt, so muß man nun wohl als sicher annehmen, daß die zahlreichen hydroaromatischen Polyalkyl-ketone, die dieser Autor in den letzten Jahren beschrieben hat, samt den von ihnen abgeleiteten Verbindungen zum großen Teil Gemische gewesen sind. Denn in den meisten Fällen sind außer der hier gänzlich unzulänglichen fraktionierten Destillation überhaupt keine Mittel zur Reinigung dieser Substanzen angewandt worden; auch sind die einzelnen — öligen — Produkte in der Regel nur wenig charakterisiert. Eine Nachprüfung würde vermutlich ergeben, daß durch direkte Alkylierung der cyclischen Stammketone im wesentlichen nur die Endprodukte, die bei der erschöpfenden Alkylierung entstehen, in reinem Zustande gewonnen werden können.

Reines 1,3-Dimethyl-cyclohexanon haben wir schließlich nach einer von Kötz und Schaeffer¹⁾ angegebenen Methode aus 1-Methyl-cyclohexanon-2 über dessen Oxymethylenverbindung gewonnen:



1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-2.

Bei der Darstellung des Oxymethylenderivates durch Eintragen von fein zerschnittenem Natrium in ein Gemisch von Methylcyclohexanon und ameisensaurem Amyl erhielten Kötz und J. Meyer nur wenig befriedigende Ausbeuten. Wir fanden, daß die Umsetzung wesentlich glatter verläuft, wenn man sich genau an die vortreffliche Vorschrift hält, die Claisen²⁾ für die Bereitung des Oxymethylen-camphers gegeben hat.

Zu 10.4 g Natrium, die in Drahtform in 16 ccm absolutem Äther gepreßt waren, gab man zunächst 50 g Methyl-cyclohexanon in 250 ccm Äther und fügte dann im Laufe von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden unter starker Kühlung 60 g Amylformiat, das zuvor 2 Stunden mit geglühter Pottasche geschüttelt worden war. Das Gemisch blieb über Nacht stehen und wurde dann mit 335 ccm Eiswasser versetzt und mit 30-proz. Essigsäure angesäuert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 35 g Oxymethylen-Verbindung, die unter 10 mm Druck bei 80—83° übergieng. Die Ausbeute entspricht 53% der Theorie, was bei dieser Art von Reaktion als genügend angesehen werden darf.

¹⁾ B. 45, 1954 [1912]; J. pr. [2] 88, 622 [1913].

²⁾ A. 281, 331 [1894].

Für die Bestimmung der Konstanten wurde die Substanz nochmals im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 79.2—79.4° unter 10 mm Druck siedete.

$d_4^{15.55} = 1.0555$; daraus $d_4^{15.4} = 1.0556$. — $d_4^{20} = 1.051$. — $n_D = 1.50149$, $n_D = 1.50664$, $n_D = 1.52123$ bei 15.4°. — $n_D^{20} = 1.5046$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}O'O''$	37.81	38.01	0.67
Gef.	39.13	39.47	1.30
EM	+ 1.32	+ 1.46	+ 0.63
EΣ	+ 0.94	+ 1.04	+ 94 %

Die starken, optischen Exaltationen sind nicht befremdend, sondern waren vorauszusehen, da im Molekül der Verbindung die spektrochemisch sehr wirksame Atomgruppe $O:C:C:C.O:::$ mit einer »gehäuften« Konjugation vorkommt¹⁾.

1.3-Dimethyl-cyclohexanon-2.

Die Reduktion des Oxymethylenderivates zum zweifach methylierten Keton wurde nach der Vorschrift von Kötzt und Schaeffer durchgeführt; jedoch wurde nur halb so viel Palladium verwendet. Die Reaktion ging langsam vor sich, denn bei der Verarbeitung von 10 g Substanz war die Wasserstoffaufnahme erst nach 18 Stunden beendet; ein zweiter, mit 20 g Substanz angestellter Versuch dauerte 40 Stunden. Das mit Wasserdampf übergetriebene und in ätherischer Lösung über Chlorcalcium getrocknete, rohe Keton siedete zwischen 170° und 185° und enthielt noch ungesättigte Bestandteile. Auch das von Kötzt und Schaeffer erhaltene Präparat scheint nicht einheitlich gewesen zu sein, da es innerhalb von 10° überging²⁾, doch geben die Autoren nichts weiteres über die Eigenschaften ihres Produktes an. Zur Reinigung behandelten wir das rohe Keton mit eiskalter, 2-prozentiger Permanganatlösung. Es wurden im ersten Versuch 25—30 ccm, im zweiten etwa 50 ccm verbraucht, bis die rote Farbe bestehen blieb; die Menge der ungesättigten Verunreinigungen war also nur gering. Nunmehr ging das wieder isolierte und getrocknete Keton bei 175—178° — Hauptmenge 176—177° — unter 745 mm

¹⁾ Vergl. Auwers, B. 44, 3514 [1911].

²⁾ Der Siedepunkt ist J. pr. [2] 88, 623 versehentlich zu 160—170°, statt 60—70°, — unter 12 mm — angegeben.

Druck über und wurde darauf vor der Bestimmung der Konstanten nochmals im Vakuum destilliert.

Die Menge des schließlich aus 30 g Oxymethylenverbindung oder 50 g Methylcyclohexanon erhaltenen reinen Ketons betrug 8 g. Vielleicht läßt sich die Ausbeute bei der Reduktion noch steigern, aber auch ohne dies kann man sie als leidlich bezeichnen, und dieser Weg dürfte sich bis auf weiteres am meisten empfehlen, wenn man etwas größere Mengen des Ketons vollkommen rein darstellen will.

Konstanten des 1,3-Dimethyl-cyclohexanons-2.

Sdp.₁₀ = 53.6—55.3°. — $d_4^{12.0} = 0.9203$; daraus $d_4^{11.85} = 0.9204$. — $d_4^{20} = 0.914$. — $n_a = 1.44976$, $n_D = 1.45189$, $n_\beta = 1.45811$, $n_\gamma = 1.46252$ bei 11.85°. — $n_D^{20} = 1.4482$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O''$	36.79	36.95	0.58	0.93
Gef.	36.80	36.96	0.59	0.90
EM	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01	— 0.03
E.Z.	+ 0.01	+ 0.01	+ 2 %	— 3 %

Diese Daten stimmen befriedigend mit Wallachs¹⁾ Beobachtungen: $d_{20}^{20} = 0.9140$; daraus $d_4^{20} = 0.912$ und $n_D^{20} = 1.4476$ überein.

Den Schmelzpunkt des Semicarbazons beobachtete Wallach bei 176—177°, während unser Präparat nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 196—197° schmolz, in Übereinstimmung mit den Angaben von Kipping und von Kötze, die 196° als Schmelzpunkt fanden. Vermutlich bestand das Wallachsche Präparat aus einem Gemisch stereoisomerer Semicarbazone, denn nach Zelinsky²⁾ gibt es zwei derartige Körper, die bei 183—184° und 197—198° schmelzen und zu den beiden räumlich verschiedenen Formen des Ketons gehören.

1.2.3-Trimethyl-cyclohexen-1.

6 g Dimethyl-cyclohexanon, 11.3 g Jodmethyl und 1.8 g Magnesium wurden in üblicher Weise zur Umsetzung gebracht. Da das entstandene Carbinol flüssig war, wurde es nicht weiter gereinigt, sondern sofort mit dem 1½-fachen Gewicht wasserfreier Oxalsäure im Ölbad langsam auf 140—150° erhitzt. Der entstehende Kohlenwasserstoff verflüchtigte sich schon bei erheblich niedrigerer Tem-

¹⁾ A. 397, 201 [1913].

²⁾ B. 30, 1543 [1897].

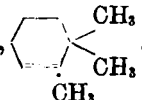
peratur mit den übergelenden Wasserdämpfen, wurde abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und vorsichtig destilliert. Die gesamtete Menge, etwa 2 ccm, ging unter 749 mm Druck zwischen 149.6° und 150.0° über.

Der Körper ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, mildem Geruch.

$d_4^{11.75} = 0.8347$. — $d_4^{20} = 0.828$. — $n_\alpha = 1.46015$, $n_D = 1.46296$, $n_\beta = 1.47021$, $n_\gamma = 1.47603$ bei 11.75°. — $n_D^{20} = 1.4593$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{16}	40.88	41.09	0.73	1.17
Gef.	40.74	40.96	0.77	1.21
EM	- 0.14	- 0.13	+ 0.04	+ 0.04
EΣ	- 0.11	- 0.10	+ 5%	+ 3%

An anderer Stelle wird gezeigt werden, daß die Konstanten dieses Körpers sich wenig von denen des isomeren 1.1.2-Trimethyl-

cyclohexens-2, , unterscheiden, was gut zu dem ähnlichen Bau der beiden Verbindungen stimmt. Auch die kleine Depression des Brechungsvermögens entspricht einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit, die gleichfalls demnächst besprochen werden soll.

Da uns nur eine geringe Menge des Kohlenwasserstoffes zur Verfügung stand, sahen wir von einer Verbrennung ab und stellten statt dessen zur näheren Charakterisierung sein Nitroschlorid dar. Als man nach der bekannten Wallachschen Methode die Substanz mit Äthylnitrit in Eisessig löste und dazu unter guter Kühlung langsam konzentrierte Salzsäure tropfen ließ, schied sich alsbald ein tiefblaues Öl ab, das auch bei längerem Verweilen in der Kältemischung nicht fest wurde. Man trieb es daher zur Reinigung mit Wasserdampf über, mit dem es äußerst leicht flüchtig war. Dem mit Soda neutralisierten Destillat entzog man die Substanz mit Äther, trocknete die Lösung über gegülhtem Natriumsulfat und verdunstete den Äther bei Zimmertemperatur. Das hinterbliebene, leicht bewegliche, blaue Öl wurde im Exsiccator über Chlorcalcium und Ätzkali getrocknet und dann analysiert.

0.1760 g Sbst.: 11.0 ccm N (15°, 748 mm).
 $C_9H_{16}ONCl$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.2.

Auch das 1.2-Dimethyl-cyclohexen-1, das seinem Bau nach ein niedrigeres Homologe unseres Kohlenwasserstoffes ist, bildet, wie Wallach¹⁾ fand, ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, blaues Nitroschlorid, jedoch verwandelt sich dieses nach einiger Zeit in eine feste, farblose Modifikation, was wir bei unserem Nitroschlorid vorläufig noch nicht beobachtet haben. Allerdings gingen bei der Wasserdampf-Destillation zum Schluß einige weiße Kryställchen über, doch konnte wegen der sehr geringen Menge nicht festgestellt werden, ob sie zu dem blauen Öl in näherer Beziehung standen.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ A. 396, 280 [1913].