

vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit absol. Äther behandelt, wobei ein in Äther schwer-lösliches, farbloses Pulver isolierbar ist. Ausbeute 4.2 g oder 40% d. Th. Die Substanz wird aus 20 ccm heißem Benzol + Petroläther umkrystallisiert.

0.2124 g Sbst.: 0.0646 g AgCl. — $C_{21}H_{26}O_{10}Cl$ (472.8). Ber. Cl 7.50. Gef. Cl 7.52.

Optische Bestimmung in Chloroform.

$[\alpha]_D^{25} = + (0.43^\circ \times 22.7990) / (1 \times 1.4706 \times 0.5088) = + 16.50^\circ$ (in Chloroform).

Die Substanz bildet farblose Plättchen, die im Capillarrohr bei 150° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, schwer löslich in Äther, noch schwerer in Petroläther und nahezu unlöslich in Wasser.

258. Hans Pringsheim und Jonas Bondi: Über Bestandteile des Acetonöls.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Mai 1925.)

Theoretischer Teil.

Bei der trocknen Destillation des Graukalkes, wie sie bei der Aceton-Fabrikation zur Anwendung kommt, erhält man zunächst das Roh-Aceton. Während aus dem reinen Calciumacetat das Aceton entsteht, bilden sich aus den homologen Begleitprodukten, die sich im Graukalk finden, eine Reihe von flüchtigen Zersetzungsprodukten, die nach der Trennung von reinem Aceton einen öligen Rückstand, die Acetonöle hinterlassen. Diese Trennung geschieht durch Auswaschen des Roh-Acetons mittels Wassers; hierbei bilden sich zwei Schichten, wobei die höheren Ketone und anderen Bestandteile des Acetonöles als wasser-unlösliche Stoffe obenauf schwimmen. Das Acetonöl wird durch Destillation in zwei Fraktionen geteilt und zwar: in weißes Acetonöl, welches zwischen 75° und 130° siedet, und ein gelbes vom Sdp. 130—250°.

Die bisherigen Veröffentlichungen über Acetonöl beziehen sich nur auf die Untersuchung der weißen Acetonöle. An einzelnen Bestandteilen sind bisher nur festgestellt worden¹⁾: die aliphatischen Ketone: Methyl-äthylketon, Methyl-propylketon, Methyl-isopropylketon und Methylbutylketon, das cyclische Keton: Cyclopentanon, sowie der Aldehyd: Acetaldehyd. Selbst über das Vorkommen von Mesityloxyd und Phoron finden sich in der Literatur keine definitiven Angaben. Vorländer²⁾ hat festgestellt, daß das Cyclopentanon identisch ist mit dem von Wolfes¹⁾ entdeckten, bei 125° siedenden Dumasin, über dessen genaue Zusammensetzung und Vorkommen im Holzgeistöl vor kurzem berichtet wurde³⁾. Über die Zusammensetzung der höher als 130° siedenden Anteile findet man in der einschlägigen Literatur immer nur die allgemeine Angabe, das gelbe Acetonöl enthalte höhere cyclische Ketone.

¹⁾ Wolfes, Ch. Z. **14**, 1141 [1890]; Jones, Soc. Chem. Ind. **38**, 108 [1919]; A. und P. Buisine, C. r. **128**, 561, 885 [1899].

²⁾ Vorländer, B. **29**, 1841 [1896].

³⁾ Pringsheim und Leibowitz, B. **56**, 2034 [1923].

Das Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen stellte die Holzverkohlungs-Industrie-A.-G., Konstanz, zur Verfügung. Unsere Arbeit bezog sich auf das Aceton-Schweröl, das eine braunrote Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0.88 bei 20° darstellt.

Die Aufteilung des schweren Acetonöles mit Bisulfit war nicht ohne weiteres anwendbar, weil das Additionsprodukt von wachsartiger Beschaffenheit war und sich von anhaftendem Öl auf keine Weise, z. B. nicht durch Schütteln mit Benzol und Äther befreien ließ.

Wir versuchten daher, die Öle durch ein anderes Mittel, das eine vorzeitige Kondensation und Polymerisation verhinderte, in mehrere Teile zu zerlegen. Zu diesem Zwecke bedienten wir uns der fraktionierten Wasserdampf-Destillation. Einer derartigen Arbeitsweise hatte man sich gerade zur Trennung ätherischer Öle mehrfach mit Erfolg bedient⁴⁾. Durch die Wasserdampf-Destillation nahmen wir eine Dreiteilung der Öle vor: Die zuerst aufgefangenen 30% der übergegangenen Öle wurden von Wasser getrennt und mit Bisulfit geschüttelt; in ihnen fanden sich noch größere Mengen fester Bisulfitverbindungen, die von den, dem Öle beigemischten, tiefer siedenden Bestandteilen herrührten. Auch die nächste Fraktion (30%) zeigte noch eine merkliche Trübung nach der Behandlung mit Bisulfit; das zuletzt aufgefangene Destillat zeigte dann überhaupt keine Reaktion mit einer konzentrierten Lösung von Bisulfit mehr. In ihm war der größte Teil der im gelben Acetonöl vorhandenen Ketone zu vermuten.

Da das Öl bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destilliert werden konnte und sich eine andere Möglichkeit der Trennung, z. B. über die Semicarbazone oder Oxime, nicht als vorteilhaft erwies, mußte das komplizierte Gemenge einer langwierigen Fraktionierung im Vakuum unterworfen werden; hierbei bildeten sich 5 größere Fraktionen von engen Siedegrenzen, aus denen schließlich die reinen Körper herausdestilliert wurden, wobei infolge von Verharzung Einbuße an Material nicht zu vermeiden war.

Da besonders in den hochsiedenden Anteilen auf neue oder wenigstens in Acetonöl noch nicht nachgewiesene Substanzen zu rechnen war, verarbeiteten wir die Fraktion, welche noch gerade ohne zu starke Zersetzung im Vakuum bei 12–14 mm destillierbar ist. Sie siedete innerhalb 40° und 95°. Wir glauben sie ganz aufgeklärt zu haben.

In dem von uns untersuchten Teil des Öles konnten die folgenden Körper isoliert und identifiziert werden:

I. Trimethyl-1.3.3-cyclohexanon-5 (Dihydro-isophoron), Sdp.₁₁ 53.5° bis 54°, gelbes Öl; II. Trimethyl-1.3.3-cyclohexanon-6, Sdp.₁₁ 61°, farbloses Öl; III. Trimethyl-1.3.3-[cyclohexen-6-on-5], Sdp.₁₁ 74–75°, grünlichgelbes Öl; IV. Isopropyl-1-[cyclopenten-5-on-4] = Isopropyl-1-[cyclopenten-1-on-3] (Tanacetophoron), Sdp.₁₁ 83.5–84.5°, bräunlichgelbes Öl; V. Trimethyl-1.3.3-[bicyclo-[2.2.2]-hexen-5-on-2], Sdp.₁₃ 93.5°, hellgelbes Öl.

Ein wesentliches Kriterium für die Reinheit war außer der Beobachtung eines bei verschiedenen Drucken einheitlichen Siedepunktes die Messung des Brechungsindex; blieb dieser auch nach mehrmaliger Destillation unverändert, dann konnte angenommen werden, daß ein einheitlicher Körper vorlag. Aber auch für die Identifizierung der einzelnen Öle, im besonderen

⁴⁾ A. Golodetz, Ph. Ch. 78, 641 [1912].

auch für die Entscheidung über die verschiedenen Isomerie-Möglichkeiten eignet sich gerade bei cyclischen Ketonen nach wertvollen Untersuchungen von Wallach und Auwers⁵⁾ der Brechungsindex, da man mit seiner Hilfe nicht nur über die Zahl der Äthylen-Bindungen, sondern auch über die sonstige Kohlenstoff-Verkettung entscheiden und meist zu sicheren Entschlüssen über die Konstitution gelangen kann⁶⁾.

Zur weiteren Identifizierung verwandten wir die in allen Fällen zu erhaltenden Semicarbazone und die Oxime, deren Bildung bei cyclischen, substituierten Ketonen jedoch schwieriger und unsicherer ist.

Von dem bei 83.5–84.5⁰ (11 mm) siedenden Isopropyl-1-cyclopenten-5-on-4, dessen Identifizierung sonst unsicher gewesen wäre, wurde ein Oxydationsprodukt, das δ -Oxy- γ -isoheptylsäurelacton dargestellt, dessen Siedepunkt mit der Angabe in der Literatur⁷⁾ übereinstimmte.

Über die Entstehung der von uns isolierten Produkte kann man sich die folgende Vorstellung machen: Der technische Graukalk, der für die Fabrication des Acetons verwandt wird, enthält außer dem Calciumacetat auch die Calciumsalze der Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und noch eine Reihe höherer Fettsäuren, die alle gleichzeitig der trocknen Destillation unterworfen werden. So erklärt sich zunächst das Auftreten von Ketonen mit längerer Kohlenstoffkette, wie sie bereits früher im Acetonöl entdeckt worden sind. Unter dem Einfluß des immer im Überschuß vorhandenen Kalkes kondensieren sich nun diese primär gebildeten Ketone, worauf sie sich bei der in den eisernen Röhren herrschenden Temperatur zu Ringsystemen zusammenschließen. Durch weitere Kondensation derartiger carbonylhaltiger cyclischer Produkte mit neugebildetem Aceton und höheren Ketonen entstehen Körper, wie sie hier vorliegen. Daß eine Hydrierung bei der Kondensation stattgefunden haben kann, darf gewiß zu den Möglichkeiten gezählt werden, da ja sauerstoffhaltige Körper hydro-aromatischer Natur (Iso-acetophoron, Xyliton) bei der Aceton-Kondensation entstehen, die im Verlauf der Kondensation zum Teil unter Abgabe von Wasserstoff auf einen anderen Teil der Zwischenprodukte gewirkt haben können⁸⁾.

Die Bedingungen, unter denen es möglich ist, die im Acetonöl vorhandenen Produkte synthetisch darzustellen, waren schon von Fittig⁹⁾ einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden; er erhielt das im Acetonöl vorhandene Dumasin durch Destillation von rohem Aceton, also durch eine reine Pyrooperation. Eingehender war die Untersuchung der Bildung von ringförmigen Ketonen bei der sauren oder alkalischen Kondensation von Aceton:

Knövenagel¹⁰⁾ erhielt ein Trimethyl-cyclohexanon durch Einwirkung von Acetessigeste auf Mesityloxyd in Gegenwart von Natriumäthylat; das gleiche Produkt konnte Bredt¹¹⁾ darstellen, wobei er von Aceton direkt ausging und es mit Ätzkalk kondensierte. Das Trimethyl-cyclohexanon zeigte ähnliche Eigenschaften wie das aus scharf getrocknetem campher-saurem Kalk durch trockne Destillation gewonnene Campherphoron. Spätere Arbeiten konnten die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigen¹²⁾ oder

⁵⁾ Wallach, A. **252**, 140 [1889]; Auwers, A. **387**, 200 [1911].

⁶⁾ Wallach, A. **345**, 148 [1906], **360**, 34 [1908].

⁷⁾ Semmler, B. **25**, 3513 [1892]. ⁸⁾ Knövenagel, B. **39**, 3465 [1906].

⁹⁾ Fittig, A. **110**, 23 [1859]. ¹⁰⁾ Knövenagel, A. **297**, 185 [1897].

¹¹⁾ Bredt, A. **299**, 165 [1898].

¹²⁾ Wallach, A. **394**, 362 [1912]; Knövenagel, B. **39**, 3441 [1906].

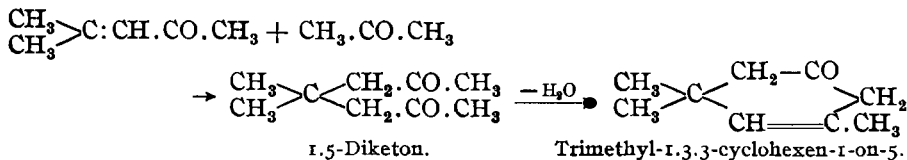
gelangten zu Körpern von ähnlicher Konstitution, wie dem Isobutenyl-dimethyl-cyclohexanon und α -Iso-xyliton¹³⁾.

Alle aus unserem Acetonöl isolierten Produkte zeigten nun, daß sie entweder mit oben genannten Körpern identisch sind oder sich im Laufe der Operation aus ihnen gebildet haben.

Das Trimethyl-1.3.3-cyclohexanon-5 konnte von uns bei 54⁰, $p = 11$ mm, isoliert werden. Die Synthese dieses Körpers war von Knövenagel¹⁴⁾ ausgeführt worden. Er ging von dem Aceton-Kondensationsprodukt, dem Isophoron aus; dieses reduzierte er mit Natrium und Alkohol zunächst zu Dihydro-isophoron und bereitete daraus durch Oxydation mittels Chromsäure das Dihydro-isophoron, C₉H₁₆O.

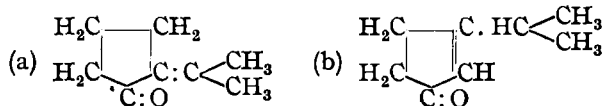
Das nächst höher siedende Produkt, Sdp.₁₁ 61⁰, zeigte die gleiche Zusammensetzung C₉H₁₆O; dieses Öl erwies sich als ein Trimethyl-1.3.3-cyclohexanon-6. Die Unterscheidung dieser beiden Isomeren von nicht sehr abweichendem Siedepunkt war durch die von Wallach aufgedeckte bedeutende Verschiedenheit der Schmelzpunkte der Oxime und Semicarbazone gegeben¹⁵⁾.

Die Synthese von Trimethyl-1.3.3-cyclohexen-1-on-5 war auf verschiedenen Wegen gelungen; bei allen Untersuchungen über die Kondensationsfähigkeit des Acetons^{12) 13) 14) 16)} wurde dieser Körper C₉H₁₄O erhalten, dessen Entstehung aus Aceton über das Mesityloxyd folgendermaßen zu erklären wäre:



Nach diesem Schema wäre die Bildung der verschiedensten cyclischen Ketone zu deuten.

Über die Darstellungsmethode des Isopropyl-1-cyclopentenons-5 finden sich in der Literatur eine Reihe verschiedener Angaben. Semmler⁷⁾ erkannte diesem Körper die Formel (a) zu; er stellte ihn aus Tanacetondicarbonsäure¹⁷⁾ durch trockne Destillation mit Natronkalk dar. Später¹⁸⁾ zeigte es sich jedoch, daß dem auf diese Weise gewonnenen Tanacetophoron die Formel (b) zukomme.



Wallach¹⁹⁾ erhielt ein gleiches Produkt, indem er von der Thujaketsäure ausging. Das Öl besitzt einen campher-ähnlichen Geruch, ähnlich dem von Isophoron.

¹³⁾ Knövenagel, B. **39**, 3451 [1906]. ¹⁴⁾ Knövenagel, A. **297**, 198 [1897].

¹⁵⁾ Wallach, A. **324**, 113 [1902]. ¹⁶⁾ Kerp, A. **299**, 193 [1898].

¹⁷⁾ Semmler, B. **25**, 3350 [1892]. ¹⁸⁾ Tiemann, Semmler, B. **30**, 439 [1897].

¹⁹⁾ Wallach, A. **388**, 49 [1912]; A. **414**, 220 [1917].

Ein Oxydationsprodukt des Isopropyl-cyclopentenons hatte Semmler als Lacton aufgefaßt; nach weiteren Versuchen neigt er jedoch zur Annahme, den gefundenen Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_3$ als eine Dimethyl-lävulinsäure anzusehen.

Das am höchsten siedende Produkt, das wir erhalten konnten, war das Trimethyl-1.3.3-bicyclo-[2.2.2]-hexen-5-on-2. Dieses Keton hatte Grignard²⁰⁾ erhalten, indem er die Menthan-dicarbonensäure-1.8 mit Essigsäure-anhydrid kochte, wodurch sie unter H_2O -Verlust in ihr Anhydrid $C_{10}H_{18} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$ überging. Aus diesem erhielt er durch fraktionierte Destillation im Vakuum den Körper $C_{11}H_{16}O$. Außer der Dichte und dem Brechungsindex gab er den Schmelzpunkt des Oxims an.

Es gelang uns außerdem, noch ein gut krystallisiertes Semicarbazon darzustellen.

Beschreibung der Versuche.

Das Rohöl vom spez. Gewicht 0.880 bei 20^0 wurde zunächst einer Reinigung durch Wasserdampf-Destillation unterworfen. Auf diese Weise konnten 90% des Ausgangsmaterials als klares, gelb gefärbtes Öl, das auf der wäßrigen Schicht schwimmt und leicht abgehoben werden kann, gewonnen werden; das Öl ist in Wasser vollkommen unlöslich.

Wir fingen das übergegangene Wasserdampf-Destillat in drei Portionen auf, die sich in ihrem Brechungsindex und ihrem Verhalten gegen Bisulfit voneinander unterschieden.

1 l Rohöl zeitigte das folgende Ergebnis:

Fraktion I:	300 ccm;	n_D^{19} 1.4332
Fraktion II:	300 ccm;	n_D^{19} 1.4656
Fraktion III:	300 ccm;	n_D^{19} 1.4695
Verharzter Rückstand:	100 ccm.	

Jede Fraktion wurde nun gesondert 24 Stdn. mit einer 40-proz. Lösung von Bisulfit geschüttelt. Während Fraktion I und Fraktion II nach dieser Behandlung noch eine Schicht krystallisierter Bisulfitverbindungen und unangegriffenen Öles zeigten, blieb Fraktion III frei von festen Bisulfitverbindungen.

Da in den beiden ersten Fraktionen die von Wolfes und Jones¹⁾ isolierten Ketone vermutet werden konnten, nahmen wir die Untersuchung der in Fraktion III enthaltenen Ketone vor.

t^0	g	%	n_D^{19}	d^{19}
24—48	2.6	2.6	—	—
49—55	12.2	14.8	1.4442	0.8919
56—61	14.9	29.7	1.4532	0.9000
61—71	3.1	32.8	1.4543	—
72—76	12.3	45.1	1.4766	0.9223
77—81	2.6	47.7	1.4770	—
82—86	16.4	64.1	1.4794	0.941
86—90	1.7	65.8	1.4812	—
90—94	10.2	76.0	1.4901	0.9754
Rückstand	22.8	98.8	—	—

²⁰⁾ Grignard, Barbier, C. r. 145, 257 [1907].

Nach der Trocknung mit geglühtem Natriumsulfat destillierten wir 100 g dieses Öles langsam im Vakuum unter einem Drucke von 11 mm und fingen eine größere Anzahl von Fraktionen auf.

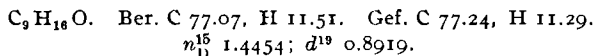
Vorstehende Tabelle zeigt, wie innerhalb bestimmter Intervalle ein plötzlicher Temperaturanstieg und damit eine Anreicherung an einheitlichen Fraktionen erfolgte.

Aus den Daten ist weiterhin ersichtlich, daß analog mit der Temperatur sich auch die Brechungsindices und Dichten der einzelnen Öle erhöhten.

Diejenigen Fraktionen, die sich in größerer Menge angesammelt hatten, wurden nun wiederholt destilliert, indem ihre Vor- und Nachläufe jedesmal mit den entsprechenden vorhergehenden bzw. nachfolgenden Fraktionen vereinigt wurden. Auf diese Weise konnten mehrere Öle erhalten werden, die innerhalb enger Siedegrenzen übergangen; ihre Reinigung durch Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis sich nach zwei aufeinander folgenden Fraktionen keine Veränderung im Siedepunkt und Brechungsindex mehr ergab. Die Ausbeute an reinen Produkten mußte infolge einer derartigen Operation stark leiden, da bei jeder Destillation eine Verharzung von 15 bis 30% eintrat.

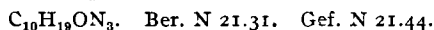
I. Trimethyl-1.3.3-cyclohexanon-5.

Bei 53.5–54° und $p = 11$ mm siedete ein gelbes Öl von charakteristischem Geruche, dessen Analyse das folgende Ergebnis zeigte:



Die Gewinnung des Semicarbazons gestaltete sich folgendermaßen: 1.4 g Semicarbazid-Chlorhydrat wurden in ganz wenig Wasser gelöst, mit 1 g wasserfreier Soda versetzt und mit 1 g Öl 24 Stdn. in der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach 5-maligem Umkrystallisieren der erhaltenen gallertartigen Masse aus Methylalkohol erhielten wir das Semicarbazon als schöne, weiße Krystalle vom Schmp. 202°.

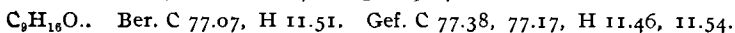
Die von Knövenagel¹⁴⁾ erhaltenen, aus Alkohol umkrystallisierten Krystalle des Semicarbazons des Dihydro-isophorons schmolzen bei 204°.



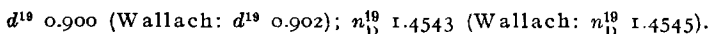
Die Krystallisation des Oxims wurde durch Mischen von 1.4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, 2 g essigsauerm Natrium und 2.8 g Öl in äthylalkoholischer Lösung erreicht; nach 24 Stdn. färbte sich das Gemisch dunkelbraun und nach weiteren 10 Tagen schieden sich Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren in Äthylalkohol den Schmp. 57° zeigten. Das Oxim von Knövenagel schmilzt bei 58°.

II. Trimethyl-1.3.3-cyclohexanon-6.

Zwischen 56° und 61° (11 mm) sammelte sich eine größere Menge Öl an, das nach wiederholtem Fraktionieren vollkommen farblos wurde und den Sdp.₁₁ 61° aufwies. (Wallach²¹⁾: Sdp. 191°).



Während die Analyse das gleiche Ergebnis wie Körper I zeigte, waren die physikalischen Konstanten verschieden.



Das Semicarbazon wurde durch Schütteln von äquimolekularen Mengen salzsauerm Semicarbazid, Soda und Öl erhalten. Der schließlich erhaltene Schmp. 162°

²¹⁾ Wallach, A. 324, 107 [1902].

stimmte mit dem von Wallach angegebenen Schmelzpunkt, des Semicarbazons eines aus Cyclo-geraniolen erhaltenen Ketons überein.

$C_{10}H_{19}ON_3$. Ber. N 21.31. Gef. N 21.39.

Das Oxim wurde nach der bei Dihydro-isophoron-oxim gegebenen Vorschrift bereitet; die Oxim-Bildung geht indessen bedeutend rascher vor sich, so daß sie schon nach 2 Tagen beendet sein kann. Das so gewonnene Oxim ist in Äther leicht löslich; es wurde daher am besten aus gewöhnlichem Äther umkrystallisiert. Es schmilzt in reinem Zustande bei 106° (nach Wallach: $108-109^{\circ}$).

$C_9H_{16}:NOH$. Ber. N 9.03. Gef. N 9.14.

III. Trimethyl-1.3.3-cyclohexen-6-on-5.

Bei einem Drucke von 11 mm bei $74-75^{\circ}$ ging ein grünlichgelbes Öl von campher-artigem Geruche über, dessen Analyse die folgenden Werte ergab:

$C_9H_{14}O$. Ber. C 78.20, H 10.21. Gef. C 78.31, 78.16, H 10.26, H 10.28.
 n_D^{19} 1.4764 (Knövenagel¹⁰): n_D^{18} 1.4766; d^{19} 0.9223 (Knövenagel¹⁰): d^{18} 0.9228).

Semicarbazon des Isophorons.

Es bildet sich beim Schütteln von salzsaurem Semicarbazid in wäßriger Lösung mit dem Öl. Durch Umkrystallisieren aus etwa 50-proz. Alkohol wurde das Semicarbazon in weißen Nadeln erhalten, welche leicht löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser sind und bei $181-182^{\circ}$ schmelzen (Knövenagel¹⁰): 186° .

$C_{10}H_{17}ON_3$. Ber. N 21.53. Gef. N 21.14.

Für die Gewinnung des Oxims konnte die bei Campherphoron-oxim²³) beschriebene Methode mit Erfolg angewandt werden:

2 g Öl wurden in 8 g Alkohol von 90% gelöst, 1.5 g salzsaures Hydroxylamin (in gleichen Teilen Wasser gelöst) in der Kälte zugegeben und die Lösung mit wäßrigem Kali (1:1) neutralisiert. Es wurde von ausgeschiedenem Chlorkalium abfiltriert, der Alkohol im Vakuum verdunstet, das zurückgebliebene Öl in Äther gelöst und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich weiße Krystalle vom Schmp. $48-50^{\circ}$ ab. Nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther konnte der Schmelzpunkt auf 60° erhöht werden. Knövenagel fand den Schmelzpunkt des Oxims zu 58° .

$C_9H_{14}:NOH$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.19.

IV. Isopropyl-1-cyclopenten-5(1)-on-4(3).

Bei $83.5-84.5^{\circ}$ (11 mm) sammelte sich ein bräunlichgelbes Öl, das Tanacetophoron, an; es hat einen gewürzartigen Geruch. (Semmler: Sdp.₁₃ $89-90^{\circ}$).

$C_8H_{12}O$. Ber. C 77.36, H 9.75. Gef. C 77.23, 77.42, H 9.78, 9.67.
 n_D^{19} 1.4789 (Semmler¹⁷): n_D^{20} 1.4788; d^{19} 0.941 (Semmler¹⁷): d^{20} 0.9378).

Semicarbazon des Tanacetophorons.

0.7 g Öl wurden mit 1.1 g salzsaurem Semicarbazid und 1 g Soda in alkoholischer Lösung in Reaktion gebracht. Nach 10-tägigem Stehen im Eisschrank konnte ein Semicarbazon von gallertartiger Beschaffenheit erhalten werden; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bildeten sich Krystalle vom Schmp. $184-185^{\circ}$. (Wallach²³): $187-188^{\circ}$.)

$C_9H_{15}ON_3$. Ber. N 23.20. Gef. N 23.28.

Die Darstellung eines krystallisierten Oxims war auf keine Weise zu erreichen.

²²) Kerp, A. 290, 144 [1896]. ²³) Wallach, A. 381, 84 [1911].

Um nun die Gewißheit für das Vorhandensein von Isopropyl-1-cyclopenten-5(1)on-4(3) zu haben, wurde ein von Semmler erhaltenes Oxydationsprodukt bereitet: Man läßt auf 2 g des Cyclopentenons 6 g Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung unter Eiskühlung einwirken und gewinnt so beim Ausschütteln mit der vom Mangan-Niederschlag abfiltrierten, mit Schwefelsäure angesäuerten wäßrigen Lösung eine Verbindung, welche unter 11 mm Druck bei 140—141° siedet, in der Vorlage zu kleinen Krystallen erstarrt und nach der Formel $C_7H_{12}O_3$ zusammengesetzt ist. Ein großer Teil dieser Verbindung haftet dem Mangan-Niederschlag an und konnte aus ihm durch Extraktion mit Äther gewonnen werden. Das Oxydationsprodukt, als Lacton, ist in Wasser sehr leicht löslich.

$C_7H_{12}O_3$. Ber. C 58.30, H 8.39. Gef. C 58.41, H 8.27.

V. Trimethyl-1.3.3-bicyclo-[2.2.2]-hexen-5-on-2.

Dieses Keton ist ein leicht bewegliches, hellgelb gefärbtes Öl vom Sdp.₁₃ 93.5°. (Barbier und Grignard²⁰): Sdp.₁₅ 93—95°.)

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.43, H 9.82. Gef. C 80.53, 80.48. H 9.73, 9.81.
 n_D^{19} 1.4918; d_4^{19} 0.9754.

Zwecks weiterer Identifizierung wurde das Öl in sein Oxim übergeführt:

1.4 g Öl wurden mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.3 g Kaliumacetat in einer Mischung von Äther und Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht; die filtrierte Lösung wurde darauf langsam im Vakuum verdunstet, bis der Rückstand zu einem Krystallbrei erstarrt war; aus diesem konnten die Krystalle durch Digerieren mit absol. Äther in rein weißem Zustande abgeschieden werden. Der Schmelzpunkt lag nach der Umkrystallisation in einem Gemische von Äther und Ligroin bei 148° (Barbier und Grignard²⁰): 150—151°.)

$C_{11}H_{16}:NOH$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.91.

Ein Semicarbazon dieses Körpers war bisher noch nicht dargestellt worden; wir versuchten die Gewinnung eines solchen, indem wir 1.6 g Öl mit 1.4 g salzsaurem Semicarbazid und 1 g Soda zunächst 8 Tage in wäßriger Lösung, dann unter Eiskühlung weitere 8 Tage in alkoholischer Lösung in Reaktion treten ließen. Nach dieser Zeit erhielten wir einen dicken Sirup, der nach seiner Auflösung in Ligroin in der Kälte Krystalle vom Schmp. 121° ausschied.

$C_{12}H_{18}ON_3$. Ber. N 19.0. Gef. N 18.89.