

Gef. I. Fraktion:	Sdp. 60—85°.	$n_D^{18} = 1.4080$;	$d_{25}^{25} = 0.7294$.	C 86.12,	H 14.27.
II. „ :	„ 85—100°.	„ = 1.4291;			
III. „ :	„ 100—120°.	„ = 1.4378;	„ = 0.7862.	„ 86.55,	„ 12.91.
IV. „ :	„ 120—150°.	„ = 1.4530;			
V. „ :	„ 150—200°.	„ = 1.4631;	„ = 0.8308.	„ 87.21,	„ 12.59.

Eine Nitrierung der dritten Fraktion gab nur sehr geringe Mengen Dinitro-toluol.

3. Versuch: 70 g Pulegon von Kahlbaum wurden 1½ Stde. auf höchstens 380—400° erhitzt. Der Maximaldruck betrug 50 Atm. Erhalten wurden 40 g einer stark verharzten Flüssigkeit. Abdestilliert wurden 22 g zwischen 40° und 230°; der Rest bildete einen verharzten Rückstand. Von den 22 g, die abdestilliert werden konnten, waren 15 g Kohlenwasserstoffe und 7 g Phenole. Die Gasanalyse ergab:

CO₂ 7.5%, CO 22%, C_nH_{2n+2} 71%.

Die Phenol-Fraktion ging bei 196—220° über. Die van Italiesche Reaktion³⁾ zeigte, daß kein Thymol zugegen war. Ein Sonderversuch, bei dem Thymol in Gegenwart von Fe₂O₃ und Wasserstoff auf 400° erhitzt wurde, lehrte, daß das Thymol unter diesen Bedingungen in ein kompliziertes Gemisch von vorwiegend niedriger siedenden Phenolen verwandelt wird. Die Kohlenwasserstoffe bestanden zu 30% aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Nach deren Abtrennung durch Schwefelsäure wurden die übrigbleibenden Kohlenwasserstoffe in Fraktionen (I: 70—100°, II: 100—120°, III: 120—150°, IV: 150—180°) geteilt. Die Untersuchung der 3 ersten Fraktionen zeigte, daß sie — in völliger Analogie mit den entsprechenden Fraktionen aus dem mit Methyl-cyclohexanon ausgeführten 2. Versuch (s. o.) — vorwiegend aus gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen bestanden. Die Untersuchung der IV. Fraktion ergab, daß sie hauptsächlich aus Cymol bestand.

C₁₀H₁₄. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 88.02, H 11.54; $n_D^{18} = 1.4768$.

Beim Bromieren nach Gustavson wurde Pentabrom-toluol (Schmp. 282°) erhalten:

C₇H₃Br₅. Ber. Br 82.13. Gef. Br (nach Carius) 82.51.

448. A. Petrow:

Über die katalytische Kondensation des Methyl-äthyl-ketons.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]
(Eingegangen am 1. November 1927.)

Bei früheren Arbeiten von W. Ipatiew und mir¹⁾ über die Kondensation von Aceton in Gegenwart von Tonerde bei hohen Temperaturen und Drucken hatte sich herausgestellt, in wie bedeutendem Maße der Druck den Charakter der Kondensation beeinflußt: bei hohem Druck kommt man zu wesentlich anderen Ergebnissen, als wenn man die Reaktion unter gewöhnlichem Druck durchführt. In der vorliegenden Arbeit wurde nunmehr das Verhalten des nächsten Aceton-Homologen, des Methyl-äthyl-ketons, untersucht. Bei Zimmer-Temperatur, unter dem Einfluß der üblichen

³⁾ Arch. Pharmaz. 27, 228.

¹⁾ W. Ipatiew und A. Petrow, B. 59, 2035 [1926], 60, 753 [1927].

Kondensations-Agenzien (HCl, H_2SO_4 , Natriumäthylat), erhält man ganz analoge Produkte, wie bei der Kondensation des Acetons³⁾; nur die Ausbeute an Triäthyl-benzol (bei Anwendung von H_2SO_4) erwies sich unerwarteterweise, wie bereits Jacobsen zeigte³⁾, als äußerst gering. Andere Autoren, die später die Kondensation des Methyl-äthyl-ketons unter dem Einfluß von H_2SO_4 untersuchten⁴⁾, erwähnen eine Bildung von Triäthyl-benzol überhaupt nicht. Da nun bei der Kondensation des Acetons unter unseren Bedingungen (bei hoher Temperatur unter Druck) die Ausbeute an Mesitylen sehr bedeutend war, erschien es uns von Interesse, analog das Methyl-äthyl-keton zu kondensieren. Die Versuche wurden unter den gleichen Bedingungen, d. h. bei $380-400^\circ$ und in Gegenwart von Tonerde, durchgeführt; der Druck schwankte hierbei gewöhnlich zwischen 80 und 100 Atm. Die Untersuchung der Kondensationsprodukte zeigte: 1. die Gesamtausbeute an Kondensationsprodukten ist in diesem Falle geringer als beim Aceton, sie erreicht kaum 8%; 2. das Triäthyl-benzol entsteht auch unter unseren Bedingungen nur in winzig kleiner Menge, so daß es nicht einmal durch Fraktionieren isoliert werden konnte. Als weitere Kondensationsprodukte wurden Homo-mesityloxyd und Homo-isophoron nachgewiesen. Da die Ausbeute an Homo-isophoron ebenfalls sehr gering war, wurde, um dieses Produkt in größeren Mengen zu erhalten, die von Freund und Speyer beim Aceton benutzte Methode (Kondensation bei 0° durch Einwirkung von Natrium-amid), erprobt. Sie lieferte das Homo-isophoron in Ausbeuten, die sogar die des Isophorons etwas übertrafen. Das Reaktionsprodukt stellte ein durch Destillation nicht zu trennendes Isomeren-Gemisch dar (theoretisch sind 4 Isomere möglich). Zur Charakterisierung des Ketons wurde das Produkt deshalb einer Bromierung unterworfen, die das Vorhandensein einer Doppelbindung nachwies; ferner wurde ein Semicarbazon des Ketons dargestellt, und endlich wurde das Keton nach W. Ipatiew in Gegenwart von $Ni_2O_3 + Al_2O_3$ unter Druck bei $220-240^\circ$ bzw. $260-280^\circ$ hydriert. Die erstere Hydrierung führte zu einem Keton $C_{12}H_{22}O$, die zweite zu dem entsprechenden cyclischen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{24}$. Letzterer hatte einen eigentümlichen, an das französische Terpentin erinnernden Geruch. Demnach verhalten sich die Verbindungen der Isophoron-Reihe bei der Hydrierung völlig analog den Terpenen⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

Zu den Versuchen wurde ein Methyl-äthyl-keton von Kahlbaum (Sdp. $75-79^\circ$) verwendet. In den Hochdruck-Apparat wurden gewöhnlich 120–150 ccm des Ketons eingefüllt und 3–4 g Al_2O_3 zugefügt. Die Versuchstemperatur betrug $350-400^\circ$, die Dauer des Erhitzens ungefähr 20 Stdn., der Maximaldruck 80–100 Atm. Nach Beendigung des Versuches wurden sehr geringe Mengen eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases und eine rötliche, grün fluoreszierende Flüssigkeit erhalten. 600 g des bei einer Reihe von Versuchen verbrauchten Methyl-äthyl-ketons lieferten nach Ab-

²⁾ J. Schramm, B. 16, 1581 [1883]; Descudé, Ann. Chim. Phys. [7] 29, 494 [1903]; John B. Ekeley und W. Warren Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1917 u. a.

³⁾ B. 7, 1435 [1874].

⁴⁾ John B. Ekeley und W. Warren Howe, loc. cit.

⁵⁾ vergl. W. Ipatiew und G. Balatschinski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 1754 [1911].

destillieren des nicht in Reaktion getretenen Ketons ungefähr 100 g eines Produktes, das durch Destillation in folgende Fraktionen getrennt werden konnte:

I. 80—150°	35 g	IV. 200—225°	12 g
II. 150—170°	15 g	V. 225—250°	14 g
III. 170—200°	14 g	Rückstand und Verlust		10 g.

Zur Identifizierung des Kondensates wurden die Fraktionen isoliert und analysiert, die nach ihrer Siedetemperatur dem Homologen des Mesityloxyds (160—167°), dem Triäthylbenzol (215—220°) und dem Homologen des Isophorons (238—248°) entsprachen.

1. 160—167°.	$C_8H_{14}O$.	Ber. C 76.13, H 11.18.
(Pfefferminz-Geruch)		Gef. „ 75.95, „ 11.34. — $n_D^{18} = 1.4438$; $d_{25}^{25} = 0.8534$.
2. 215—220°.	$C_{12}H_{18}$.	Ber. C 88.8, H 11.2.
		Gef. „ 81.89, „ 10.89. — $n_D^{18} = 1.4911$; $d_{25}^{25} = 0.9048$.
3. 238—248°.	$C_{12}H_{20}O$.	Ber. C 79.93, H 11.18.
		Gef. „ 80.46, „ 10.92. — $n_D^{18} = 1.5042$; $d_{25}^{25} = 0.9435$.

Das Triäthylbenzol entsteht demnach, wenn bei hohen Temperaturen kondensiert wird, nur spurenweise, wie aus der Analyse der Fraktion 215—220° geschlossen werden kann.

Kondensation des Methyl-äthyl-ketons unter dem Einfluß von Natrium-amid.

Aus 1500 g durch $CaCl_2$ getrockneten Methyl-äthyl-ketons (Sdp. 75—79°) wurden nach Abdestillieren mit Wasserdampf ungefähr 500 g Roh-Kondensat erhalten, dessen Hauptfraktion (ungefähr 200 g) unter Atmosphärendruck bei 242—252°, unter 15 mm Druck bei 129—133° siedet.

Die Analyse dieser Fraktion ($n_D^{18} = 1.4855$, $d_{25}^{25} = 0.9315$) ergab:

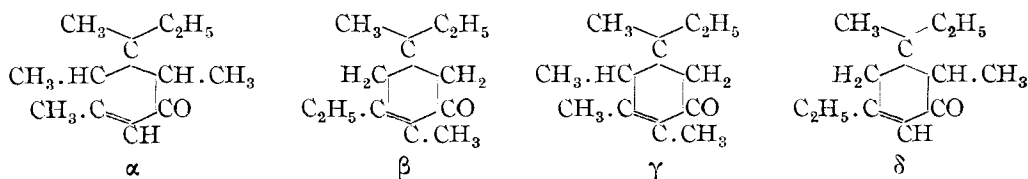
$C_{12}H_{20}O$. Ber. C 79.93, H 11.18. Gef. C 79.44, H 11.15.

Die Titration mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff zeigte das Vorhandensein einer Doppelbindung. Der Keton-Charakter der Fraktion wurde durch Darstellung eines Semicarbazons bewiesen; dieses entstand nur schwer, erst nach 2-monatelangem Stehen des Öles mit Semicarbazid; nach Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser schieden sich ursprünglich keine Krystalle ab, sondern ein schweres Öl, das nach 3-tägigem Stehen erstarrte. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz das Semicarbazon bei 155—165°.

$C_{12}H_{20} : N.NH.CO.NH_2$. Ber. C 65.82, H 9.74. Gef. C 65.63, H 9.63.

Die Analyse bestätigt mithin, daß bei der Kondensation des Methyl-äthyl-ketons unter dem Einfluß von Natrium-amid ein durch Fraktionierung nicht zu trennendes Gemisch von Homo-isophoron-Isomeren gebildet wird.

Da von den theoretisch möglichen 4 Isomeren (α , β , γ , δ) zwei, γ und δ ,



synthetisch nach Knoevenagel durch Kondensation von Acetessigeste mit dem Homologen des Mesityloxyds von den oben erwähnten amerikanischen Autoren Ekeley und Howe dargestellt wurden; da die beiden letzten Isomeren eine höhere Siedetemperatur aufweisen, ist anzunehmen, daß durch Kondensation unter dem Einfluß von Natrium-amid vorwiegend die beiden ersten Isomeren erhalten werden.

Hydrierung des Homo-isophorons unter Druck.

Das Isophoron und seine Homologen sind bisher unter Druck noch nicht hydriert worden, es war also nicht uninteressant zur Charakterisierung des erhaltenen Produktes, es auch einer Hydrierung zu unterwerfen. Zwei Versuche wurden angestellt: Im ersten wurde das Homo-isophoron in Gegenwart von Nickeloxyd bei 220–240° während einer Dauer von 20 Stdn. hydriert; hierbei war keine völlige Hydrierung des Ketons eingetreten. Das Hydrierungsprodukt besaß folgende Eigenschaften: Es war eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die Permanganat nicht entfärbte. Die Siedetemperatur war 226–236° ($n_D^{18} = 1.4790$, $d_{25}^{20} = 0.9200$).

$C_{12}H_{22}O$. Ber. C 79.1, H 12.09. Gef. C 78.57, H 11.84.

Bei 220° findet also nur Aufhebung der Doppelbindung statt, was zur Bildung eines gesättigten Ketons führt.

Im zweiten Versuch wurde das Homo-isophoron in Gegenwart eines Gemisches von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd bei 260–280°, gleichfalls während einer Dauer von 20 Stdn., hydriert. In diesem Fall war eine völlige Hydrierung des Ketons eingetreten, das Reaktionsprodukt erschien gleichfalls als farblose Flüssigkeit; sie reagierte nicht mit Nitriergemisch; ihr eigentümlicher Geruch erinnerte stark an den des französischen Terpentin; ihre Siedetemperatur war 188–198°; $n_D^{18} = 1.4558$, $d_{25}^{20} = 0.8217$.

$C_{12}H_{24}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.24, H 14.01.

Bei 280° findet also völlige Hydrierung des Homo-isophorons unter Bildung des entsprechenden hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffes statt.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem Lehrer Hrn. Prof. W. N. Ipatiew, für seine wertvollen Ratschläge und Anweisungen bei der Durchführung obiger Arbeit, meinen Dank auszusprechen.

449. Julius v. Braun und Martin Kühn: Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung (VI. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. November 1927.)

Aus den bisherigen Versuchen, die das in der Überschrift genannte Thema betreffen¹⁾, hatte sich ergeben: 1. daß ganz allgemein Reste, die in einer offenen Kette β, γ -ständig zum Ende eine Doppelbindung oder eine Acetylen-Bindung, ferner einen Trimethylen-, einen Furan-Ring oder ein ähnlich ungesättigtes Zentrum tragen, sich durch besonders lockeren Sitz

¹⁾ vergl. B. 51, 79 [1918], 54, 2081 [1921], 55, 3536 [1922], 56, 538 [1923], 59, 1081 [1926].