

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Haarmann und Reimer,
Chemische Fabrik zu Holzminden G. m. b. H.

Über die Konstitution der Methyljonone

Von Hans Köster

(Eingegangen am 5. Juli 1935)

Durch Kondensation von Citral mit Methyläthylketon und Cyclisierung der so hergestellten Mischung von n-Methylpseudojonon (Formel I) und iso-Methylpseudojonon (Formel II) entstehen vier isomere Methyljonone (Formel III—VI)¹⁾.

Nur zwei, nämlich die den Formeln III und V entsprechenden Isomeren, bei denen die Lage der Doppelbindung im Ring die gleiche ist wie beim α -Jonon, entstehen bei der Kondensation von α -Cyclocitral mit Methyläthylketon²⁾. Dieselben beiden Isomeren werden als Hauptprodukt erhalten, wenn man das Gemisch der beiden Methylpseudojonone mit Phosphorsäure cyclisiert³⁾. Die Semicarbazone dieser Methyljonone schmelzen bei 146° und 202°. Welchem der beiden Isomeren die Formel III (α -n-Methyljonon) und welchem die Formel V (α -iso-Methyljonon) zukommt, war bisher unentschieden.

Ein Vergleich der Siedepunkte der aus den umkrystallisierten Semicarbazonen regenerierten, reinen Methyljonone zeigte, daß die Substanz aus dem Semicarbazon Schmp. 202° um 4° niedriger siedete. Das deutete darauf hin, daß dieser Körper der Formel V entsprach, da ja im allgemeinen von zwei Iso-

¹⁾ Haarmann u. Reimer, D.R.P. 150827; Chem. Zentralbl. 1904, I, 1379.

²⁾ Haarmann u. Reimer, D.R.P. 133758; Chem. Zentralbl. 1902, II, 613.

³⁾ Haarmann u. Reimer, D.R.P. 127424; Chem. Zentralbl. 1902, I, 235; vgl. auch F. Tiemann, Ber. 33, 3708 (1900).

meren das mit verzweigter Kette den niedrigeren Siedepunkt besitzt. Auch das indifferente Verhalten desselben Methyljonons gegen kochende Sulfitlösung, von der das andere α -Isomere (aus Semicarbazon Schmp. 146°) gelöst wird¹⁾, sprach im gleichen Sinne, da angenommen werden kann, daß eine sterische Behinderung durch die in Formel V der Doppelbindung und der Carbonylgruppe benachbarte Methylgruppe die Bildung einer Sulfonsäure verhindert.

Experimentell konnte diese Vermutung durch Behandlung der beiden Isomeren vom α -Jonontypus mit Natriumhypoiodit bestätigt werden. Das Keton aus dem Semicarbazon Schmelzpunkt 202° ergab dabei Jodoform. Ihm muß daher die Formel V, welche die Gruppierung CH_3CO — enthält, zugeschrieben werden. Das zum Semicarbazon Schmp. 146° gehörende Isomere, aus dem bei gleicher Behandlung kein Jodoform zu erhalten war, entspricht demnach der Formel III.

Ganz analoge Befunde lieferten die aus β -Cyclocitral und Methyläthylketon²⁾ sowie aus Methylpseudojonon mit konz. Schwefelsäure³⁾ herstellbaren beiden Methyljonone vom β -Jonontypus (Formel IV und VI), für deren Semicarbazone Schmelzpunkt 140° und Schmp. 182° gefunden wurden. Auch hier ist das aus dem höher schmelzenden Semicarbazon regenerierte Isomere unlöslich in kochender Sulfitlösung. Es siedet um etwa 9° niedriger als das andere Isomere vom β -Typus (aus Semicarbazon Schmp. 140°), das seinerseits auch wieder zur Anlagerung von Sulfit befähigt ist.

Das aus dem Semicarbazon vom Schmp. 182° dargestellte Keton ergab bei der Behandlung mit Natriumhypoiodit Jodoform, entspricht also der Formel VI (β -iso-Methyljonon). Das Keton aus dem Semicarbazon Schmp. 140° lieferte unter gleichen Bedingungen kein Jodoform, entspricht also der Formel IV (β -n-Methyljonon).

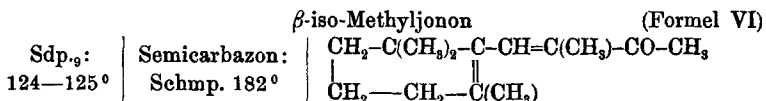
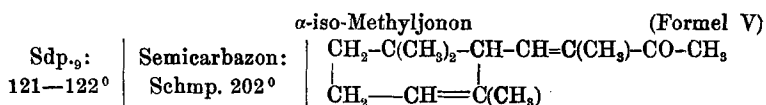
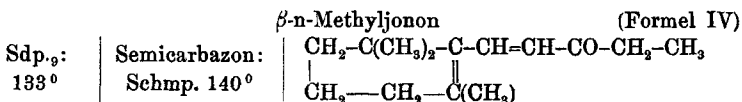
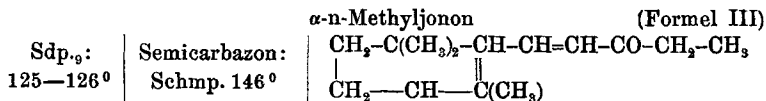
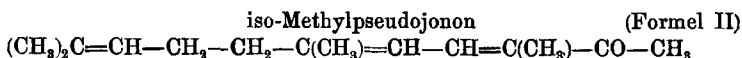
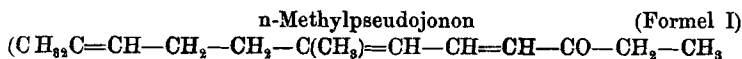
Auf Grund dieser Feststellungen schlage ich für die vier Methyljonone die hier angewandten, die Konstitution der einzelnen Isomeren kennzeichnenden Benennungen vor.

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 249.

²⁾ Vgl. Anm. 2, S. 249.

³⁾ Vgl. Anm. 3, S. 249.

Zusammenstellung



Versuche

Herstellung des Ausgangsmaterials

Die neuerdings in isolierter Form käuflichen Methyljonon-Isomeren wurden in üblicher Weise in die Semicarbazone übergeführt. Diese wurden mehrmals umkrystallisiert bis zur Konstanz der Schmelzpunkte. Es wurden erhalten:

Aus dem Handelsprodukt	das Semicarbazon vom Schmp.	
„Iraldein Alpha rein“	146°	(α-n-Methyljonon)
„Iraldein Beta rein“	140	(β-n-Methyljonon)
„Iraldein Gamma rein“	202	(α-iso-Methyljonon)
„Iraldein Delta rein“	182	(β-iso-Methyljonon)

Die reinen Semicarbazone wurden durch Dampfdestillation nach Zusatz von überschüssiger Oxalsäure und Wasser gespalten, die durch Ausäthern der Dampfdestillate gewonnenen Öle rektifiziert. Dabei wurden die in der Zusammenstellung angeführten Siedepunkte festgestellt.

Behandlung mit Hypojodit

1. 2,0 g Jod wurden mit 15 ccm reinem Methylalkohol übergossen und unter Kühlen allmählich mit 25 ccm 1 n-Natronlauge versetzt. Dann wurden 0,2 ccm über das Semicarbazon Schmp. 146° dargestelltes Methyljonon zugegeben und durch Umschütteln suspendiert. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad auf 45° erwärmt, vom Heizbad entfernt und noch 5 Min. lang geschüttelt. Es schied sich etwas Öl ab, aus dem auch bei mehrtägigem Aufbewahren sowie auch nach Abtrennen, Aufnehmen in Methylalkohol und Animpfen mit Jodoform keine Krystalle erhalten wurden.

2. 0,2 ccm Methyljonon aus Semicarbazon Schmp. 140° ergaben bei gleicher Behandlung dasselbe Resultat wie Versuch 1, lieferten also kein Jodoform.

3. 0,2 ccm Methyljonon aus Semicarbazon Schmp. 202° wurden der gleichen Behandlung unterworfen. Nach dem Erwärmen schied sich beim Umschütteln am Boden des Kölbchens ein kanariengelber Niederschlag ab. Die wäßrige Lösung wurde abgegossen, die Krystalle mit Wasser und mit Methylalkohol gewaschen. Krystallform: sechseckige Täfelchen. Schmp. 119°. Mischschmelzpunkt mit Jodoform: 119°.

4. 0,2 ccm Methyljonon aus Semicarbazon Schmp. 182° ergaben unter denselben Bedingungen das gleiche Resultat wie Versuch 3; das Jodoform wurde identifiziert, wie dort angegeben. — (Bei Wiederholung der Versuche 1—4 wurden dieselben Ergebnisse erhalten.)