

Über das Mekoninmethylphenylketon

von

Franz v. Hemmelmayr.

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

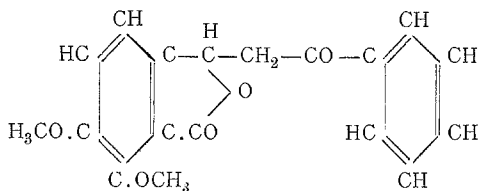
(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Juli 1892.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Opiansäure prüfte Prof. Goldschmiedt auch das Verhalten derselben gegen einige Ketone bei Gegenwart sehr verdünnter Alkalien.¹ Es ergab sich, dass die Opiansäure auch in diesem Falle nicht als Aldehydosäure, sondern nach Art eines Lactones reagirt, wie dies in anderen Fällen schon von Liebermann, Goldschmiedt und Wegscheider beobachtet worden ist.

Die Ketone, welche bei der Condensation der Opiansäure mit Aceton und Acetophenon entstanden, zeigten die Abwesenheit von doppelten Bindungen, während solche entstehen mussten, wenn die Condensation wie bei einer wahren Aldehydosäure stattgefunden hätte.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich diese von ihm dargestellten Ketone einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, und berichte zunächst über die aus Opiansäure und Acetophenon entstehende Verbindung, der die Formel:

¹ Monatshefte für Chemie, XII, 474.



zukommt, und welche daher im Anschluss an die von Liebermann¹ gebrauchte Bezeichnungsweise »Mekoninmethylphenylketon« genannt werden könnte.

Einwirkung verdünnter Kalilauge in der Siedehitze auf Mekoninmethylphenylketon.

Wird das Keton mit verdünnten Laugen mässig erwärmt, so löst es sich langsam auf, die Lösung färbt sich gleichzeitig gelb und der Geruch nach Acetophenon wird sofort bemerkbar.

Um die Zersetzungsproducte näher kennen zu lernen, wurden 2 g des Ketons mit 5% Kalilauge einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, und die so erhaltene kalische Lösung mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging ein farbloses, intensiv nach Acetophenon riechendes Öl über, welches von der wässrigen Lösung abgehoben, mit Phenylhydrazin und Essigsäure versetzt, und unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen gelassen wurde.

Bald schieden sich Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, fast farblosen Blättern erhalten werden konnten.

Der Schmelzpunkt derselben lag bei 104° C., bei welcher Temperatur das Hydrzon des Acetophenons nach E. Fischer² schmilzt. Die möglichst vollständig von Acetophenon befreite Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, und hierauf mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein krystallinischer Rückstand, der in kochendem Wasser gelöst und durch Filtration von geringem schmierigen Rückstande getrennt wurde.

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XIX, 2290.

² Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XVII, 576.

Beim Erkalten der wässrigen Lösung schieden sich nadel-förmige Krystalle aus, die noch durch etwas anhaftende schmierige Substanz verunreinigt waren.

Nachdem dieselben durch Umkrystallisiren möglichst gereinigt worden waren, verflüssigten sie sich bei 140° , was mit dem Schmelzpunkt der Opiansäure in genügender Übereinstimmung ist.

Beim Kochen der Krystalle mit Alkohol verändern sie sich und gehen in eine bei 91° schmelzende Substanz über, welche der Ψ -Äthylester der Opiansäure ist, wie aus der Übereinstimmung des Schmelzpunktes¹ und dem Verhalten zu Cyankalium in absolut alkoholischer Lösung² hervorgeht.

Auch die Analyse der bei 140° schmelzenden Krystalle führte zu den der Opiansäure zukommenden Procentzahlen.

0.2273 g Substanz gaben 0.4733 g Kohlensäure und 0.0962 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$
C	56.79	C	57.14
H	4.70	H	4.76

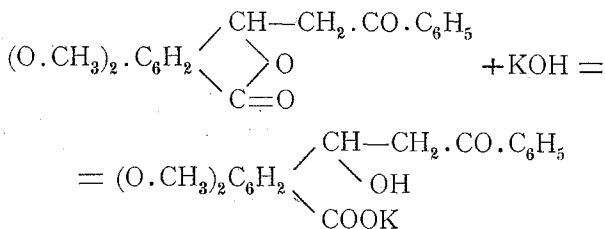
Das Mekoninmethylphenylketon zerfällt demnach bei der Einwirkung von Alkalien in höherer Temperatur in die Componenten, aus denen es durch den condensirenden Einfluss desselben Reagens in grösserer Verdünnung bei niederer Temperatur entstanden ist, nämlich in Opiansäure und Acetophenon.

Die Erklärung dieses Processes macht keine Schwierigkeiten. Wie bereits Goldschmiedt festgestellt hat, wird das Mekoninmethylphenylketon selbst durch concentrirte Kalilauge in der Kälte erst nach längerem Stehen gelöst.

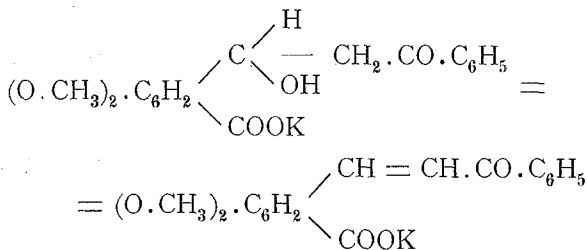
Die Einwirkung in der Hitze erfolgt jedenfalls im Sinne nachstehender Gleichung:

¹ Anderson, Annalen der Chemie und Pharm., 86, 193.

² Goldschmiedt und Egger, Annalen der Chemie und Pharm., 86, XII, 61.

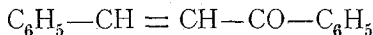


Der entstehende Körper dürfte aber sofort Wasser abspalten, so dass daraus das Kalisalz einer Verbindung vorübergehend entstehen würde, welches bei der Condensation von Opiansäure mit Acetophenon durch Kalilauge zu erwarten wäre, falls erstere als Aldehydosäure reagieren würde, nach der Gleichung:



Dieser Körper zerfällt aber bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge bei höherer Temperatur in seine Componenten.

An dem Benzylidenacetophenon:



Claisen's¹ habe ich die analoge Spaltung durch Kalilauge in Benzaldehyd und Acetophenon durch einen besonderen Versuch auch nachweisen können, wodurch die hier entwickelte Auffassung eine gewichtige Stütze erhält.

Mekoninmethylphenylhydrazon.

Um dasselbe zu erhalten, wurden 2 g Mekoninmethylphenylketon mit der berechneten Menge freien Phenylhydrazins im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt.

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XIV, 2461.

Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt in heissem Alkohol gelöst und diese Lösung im Vacuum verdunsten gelassen.

Bald begann Krystallisation, jedoch waren die Krystalle nicht homogen, sondern ein Gemisch von Hydrazon und unverändertem Keton.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden die beiden Körper getrennt und das Hydrazon schliesslich in Form feiner, zu kugeligen Drusen vereinigten, fast farblosen Nadeln erhalten.

Der Schmelzpunkt lag bei 143—144°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0·3045 g Substanz ergaben 21·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 742 mm und 23° C.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_4N_2$
N	7·76	6·96

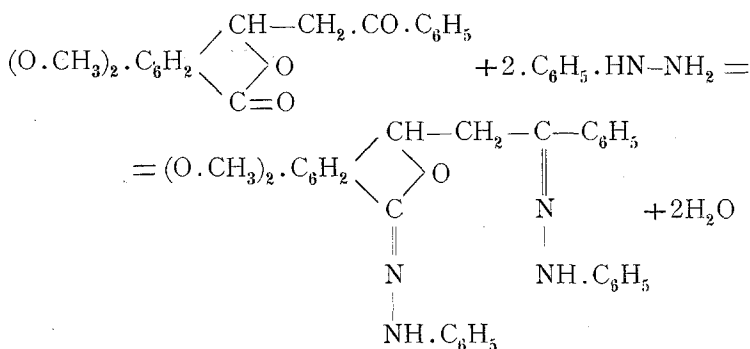
Das Hydrazon ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in heissem Alkohol, etwas weniger in kaltem.

Mekoninmethylphenyldihydranon.

Nach den Untersuchungen von Victor Meyer und Münchmeyer¹ sind auch die Lactone befähigt, sich unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin zu Hydrazonen zu vereinigen.

Da das Mekoninmethylphenylketon nach der früher entwickelten Auffassung ein Lacton ist, so war zu erwarten, dass dasselbe auch mit zwei Molekülen Phenylhydrazin reagiren werde, nach der Gleichung:

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XIX, 1706.



Um zu demselben zu gelangen, wurden folgende Versuche gemacht:

1. 5 g Keton wurden mit der berechneten Menge freien Phenylhydrazin und Essigsäure in alkoholischer Lösung mehrere Tage am Wasserbade erhitzt.

Beim Eingiessen der Lösung in Wasser trat Trübung ein und die Kolbenwände überzogen sich beim Umschütteln mit einem braunen Harze, das auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Aus dem Filtrate vom Harze jedoch schied sich nach längerem Stehen ein Niederschlag ab, der aus Alkohol in glänzenden, farblosen Blättchen, vom Schmelzpunkte 173°, krystallisirte.

Auch aus der Flüssigkeit konnte durch Eindampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol noch etwas desselben Körpers erhalten werden.

Eine Stickstoffbestimmung gab 10·45% Stickstoff, während das Mekoninmethylphenyldihydrazon 11·38% erfordert.

Offenbar lag hier ein Gemisch beider Hydrazone vor, da die Bildung eines Säurehydrazides ohne Wasseraustritt, wo das Phenylhydrazin also bloss als Base fungirt, bei der Gegenwart von grösseren Mengen Essigsäure zum mindesten höchst unwahrscheinlich ist, trotzdem der Stickstoffgehalt ziemlich auf dasselbe stimmen würde.

Da die Ausbeute eine sehr schlechte war und eine Trennung der beiden Hydrazone oftmaliges Umkrystallisiren, also abermals Substanzverlust im Gefolge gehabt hätte, so versuchte ich auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen.

2. 4 g Keton wurden mit überschüssigem freien Phenylhydrazin drei Stunden im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt.

Das Einhalten dieser Temperatur bedingt wesentlich die Ausbeute, da bei höherer leicht Schmierer entstehen, während bei niedrigerer Temperatur viel unveränderte Substanz zurückbleibt.

Auch habe ich beobachtet, dass bei kürzerer Dauer der Einwirkung, also beispielsweise bei einstündigem Erhitzen, bessere Ausbeuten erzielt wurden, als bei längerem.

Im günstigsten Falle erhielt ich 40% der Theorie.

Der Rohrinhalt wurde mehreremale mit Alkohol ausgekocht und die so erhaltene Lösung erkalten gelassen.

Bald schieden sich schöne, fast schwefelgelbe Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus starkem Alkohol gereinigt wurden.

Der Schmelzpunkt konnte aber trotzdem nicht besonders scharf erhalten werden, da bereits bei 176° ein Sintern eintrat, während erst bei circa 187° alles geschmolzen war.

Hiebei konnte das Auftreten kleiner Gasbläschen, sowie Dunkelfärbung der Substanz beobachtet werden.

Vermuthlich tritt also beim Schmelzen Zersetzung ein.

Da bei mehreren Darstellungen und trotz wiederholten Umkrystallisirens stets dieselbe Erscheinung eintrat, ist eine Verunreinigung der Substanz wohl nicht anzunehmen.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

- I. 0.2462 g Substanz gaben 0.6594 g Kohlensäure und 0.1238 g Wasser.
 II. 0.4728 g Substanz gaben 50 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° und 737 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_4$
	I.	II.	
C.	72.89	—	73.17
H.	5.57	—	5.69
N.	—	11.77	11.38

In Wasser ist der Körper unlöslich, schwer löslich in Alkohol, selbst in heissem, ebenso in Äther.

Von Alkalien und deren Carbonaten wird er nicht verändert, was wohl der Fall sein müsste, wenn ein Hydrazid vorläge.

Es ist also in der That ein Dihydraxon im Sinne der vorher erwähnten Gleichung entstanden, und hiemit ein weiterer Beweis für die Lactonformel erbracht.

Dasselbe krystallisirt in schön ausgebildeten schwefelgelben Säulen, die meist zu kugeligen Drusen vereinigt sind, so dass die Krystalle das Aussehen von Körnern erhalten.

Oxime des Mekoninmethylphenylketons.

Nachdem ein Arbeiten in alkalischer Lösung wegen der durch Alkalien bewirkten Zersetzung des Ketons ausgeschlossen schien, musste ich auf die gewöhnliche Methode zur Darstellung von Oximen verzichten.

Ich versuchte zunächst durch directes Erhitzen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin zum Ziele zu gelangen.

Bei 190° trat zwar heftige Reaction ein, es entwichen Ströme von Chlorwasserstoff, allein der Rückstand enthielt im Wesentlichen unverändertes Keton, wie durch Bestimmung des Schmelzpunktes dargethan wurde.

Mittlerweile war Lobry de Bruyn's¹ Arbeit über das freie Hydroxylamin erschienen, in welcher derselbe zeigt, dass dasselbe kein so leicht zersetzlicher Körper sei, wie man bisher anzunehmen geneigt war.

Ich stellte daher nach seiner Angabe eine methylalkoholische Lösung freien Hydroxylamins dar, die ich zu den folgenden Versuchen verwendete.

2 g Keton wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge freien Hydroxylamins im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Auch hier ist auf das Einhalten der Temperatur nach Thunlichkeit zu sehen, da die ohnehin schlechte Ausbeute wesentlich davon abhängt.

¹ Rec. trav. chim., X, 100—112.

Der Inhalt wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, bis sich die anfangs entstandene milchige Trübung zum grossen Theile wieder gelöst hatte.

Beim Erkalten bildete sich ein Niederschlag, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkte 129° krystallisirte.

Es war somit unveränderte Substanz.

Aus dem Filtrate von diesem Niederschlage schied sich nach längerem Stehen noch etwas aus, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 146° C. schmolz.

Eine Analyse ergab:

0·228 g Substanz gaben 0·5490 g Kohlensäure und 0·1130 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \parallel \\ (\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2 \quad \text{O} \quad \text{N.OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	
Gefunden		
C	65·67	66·05
H	5·50	5·19

Diese Substanz vom Schmelzpunkte 146° ist sehr schwierig zu erhalten, da beim Umkrystallisiren Erhöhung des Schmelzpunktes eintritt und auch schon bei der Herstellung gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet werden müssen.

Meistens bekommt man Substanzen von höherem Schmelzpunkte.

Setzt man das Umkrystallisiren bis zur Constanz des Schmelzpunktes fort, so liegt derselbe schliesslich bei 198° bis 199° .

Wenn man von vorneherein auf das niedriger schmelzende Oxim verzichtet, gelangt man rascher zum Ziele, wenn man den Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt, und dann solange concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist.

Von ungelöst bleibendem Öle¹ wird abfiltrirt und erkalten gelassen.

Man erhält so ein Product, das schon bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 198° schmilzt.

Eine Stickstoffbestimmung in diesem bei 198° schmelzenden Körper gab:

0·4299 g Substanz gaben 18 cm³ Stickstoff bei 21° und 750 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₈ H ₁₇ O ₅ N)
N	4·70	4·28

Es liegen also offenbar stereoisomere Oxime vor, wie dies die Theorie auch erwarten lässt. Der Übergang der Oxime in einander ist hier sehr leicht zu bewerkstelligen, es genügt einfaches Umkrystallisiren.

Beide Oxime krystallisiren in weissen Nadeln und sind in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Besonders schön erhielt ich das hochschmelzende Oxim beim langsamen Eindunsten der letzten Mutterlauge.

Die Krystalle waren zwar gefärbt, unterschieden sich aber im Schmelzpunkte sehr wenig von den angeführten farblosen.

Eine Analyse derselben wurde aus Mangel an Material nicht vorgenommen, doch ist es von vorneherein nicht gut möglich, dass die durch Umkrystallisiren einer analysirten Substanz erhaltenen Krystalle etwas anderes seien als diese, wenn der Schmelzpunkt so nahe übereinstimmt wie hier.

Herr Prof. Becke, welcher die grosse Liebenswürdigkeit hatte, die krystallographische Bestimmung derselben durchzuführen, theilte über das Resultat derselben Folgendes mit:

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $\alpha = 101^{\circ}2$, $\beta = 75^{\circ}4$, $\gamma = 81^{\circ}57$.

$$a : b : c = 0\cdot632 : 1 : 0\cdot684.$$

¹ Dasselbe erstarrt beim Erkalten und krystallisirt dann aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkte 129°, ist also unverändertes Keton, das man so theilweise zurückgewinnt.

Beobachtete Formen:

(100). (010). (001). ($1\bar{1}0$). (011). (201). (302).

Die Krystalle sind tafelförmig nach (100) oder säulenförmig durch Vorwalten von (100) und (010). Diese beiden Flächen sind stets stark gekrümmt, (010) oft auf der einen Fläche glänzend, auf der anderen matt.¹ Die Säulen sind oben durch (001) und (011) abgestumpft.

Diese beiden Flächen sind an den vorliegenden Krystallen stets matt und geben nur bei streifender Incidenz Reflexe.

Die Flächen von ($1\bar{1}0$), (201), (302) treten als schmale Kantenabstumpfungen auf, (201) und (302) verfließen meist zu einer cylindrisch gekrümmten, aber stark glänzenden Fläche, die den Eindruck einer Präerosionsfläche macht.

Die Krystalle waren zu Messungen wegen starker Krümmung der Flächen wenig geeignet.

Die aus fünf Grundwerthen berechneten Elemente können daher nur als Annäherung gelten.

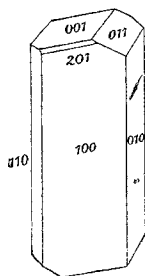


Fig. 1.

	gemessen	berechnet
100.010	84° 24'*	—
100. $1\bar{1}0$	33 28 *	—
100.201	22 16	22° 19'
100.302	27 42	27 57
010.001	99 24 *	—
011.001	36 33 *	—
100.001	76 53 *	—
100.011	75 10 *	74° 43'

Physikalische Eigenschaften. Die Krystalle sind sehr spröde; beim Zerdrücken zwischen Glasplatten erhält man leicht Spaltblättchen nach (010); andere querlaufende Trennungen zeigen keine Regelmässigkeit.

¹ Von 14 Krystallen, die daraufhin untersucht wurden, zeigen zehn (010) glänzend, $0\bar{1}0$ matt; drei waren unentschieden, einer hatte 010 matt $0\bar{1}0$ glänzend. Wäre die Erscheinung gesetzmässig, so würde trikliner Hemiëdrie vorliegen. Das vorliegende Material gestattet keine Entscheidung.

Die Krystalle sind röthlichgelb, ähnlich der Farbe des Kaliumbichromates. Im polarisirten Licht sieht man auf (100) und (010) schiefe Auslöschung. Am richtig aufgestellten Krystall bildet die der grösseren Elasticitätsaxe entsprechende Auslöschungsrichtung auf der vorderen Fläche 100 mit der Verticalaxe einen Winkel von $+10^\circ$ (im Sinne des Uhrzeigers). Die Farbe des entsprechenden Strahles ist grünlichgelb. Der anderen Schwingungsrichtung entspricht ein dunkel-röthlichgelber Farbenton. Auf (100) liegend, sind die Krystalle somit deutlich pleochroitisch.

Auf der rechten Längsfläche 010 ist die Auslöschungsschiefe gegen die Verticalaxe -11° (entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn). Die entsprechende Schwingungsrichtung ist die kleinere Elasticitätsaxe. Pleochroismus ist nicht wahrnehmbar.

An dünnen Spaltblättchen nach (010) sieht man im convergenten Licht Interferenzcurven, welche den Austritt der $+$ Mittellinie schief gegen unten und links auf der rechten Fläche 010 erkennen lassen; die Ebene der optischen Axen liegt quer, so dass die optische Normale mit der Verticalaxe beiläufig zusammenfällt. Bei dickeren Krystallen ist die Erscheinung wegen der enorm starken Doppelbrechung nur im Na-Lichte wahrnehmbar.

Axenaustritt konnte nicht beobachtet werden.

Unter den beschriebenen weitaus vorwaltenden Krystallen fanden sich einige wenige Exemplare einer anderen Krystallart: Sehr kleine schmaltafelförmige Blättchen mit zugerundeter, undeutlicher Endigung, gerader Auslöschung, Austritt der $+$ Mittellinie normal zur Tafelfläche, Ebene der optischen Axen parallel der Längsrichtung der Täfelchen, Farbe blass-bräunlichgelb, kein Pleochroismus. Die Krystalle scheinen nach den vorliegenden Beobachtungen rhombisch zu sein.«

Was die Beckmann'sche Umlagerung anbelangt, so wurde dieselbe mit dem höher schmelzenden Oxim versucht, allein mit negativem Erfolg.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid in absolut ätherischer Lösung trat Schwarzfärbung der Flüssigkeit ein und konnte nichts Krystallinisches gewonnen werden.

Die Methode mit Chlorwasserstoffgas in eisessigsaurer Lösung wurde ebenfalls in Anwendung gebracht, und war dabei zwar ein bei 183° schmelzender Körper erhalten worden, aber in so geringer Ausbeute, dass die Spaltungsproducte nicht identificirt werden konnten.

Aus Mangel an Material wurde von einer weiteren Verfolgung dieser Versuche vorläufig abgesehen.
