JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

309. Band.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der
Universität Göttingen.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;
von *O. Wallach*.

[Siebenundvierzigste Abhandlung.]

Ueber Ringsprengung und Ringschliessung bei
Terpenderivaten.

Ueber das Verhalten der Oxime cyclischer Ketone habe ich bereits eine ganze Reihe von Angaben gemacht¹⁾. Als interessanteste der bisher genauer studirten Umwandlungen darf wohl die unter Ringsprengung leicht erfolgende Ueberführung von Menthonoxim in das Nitril einer mit Citronellasäure nahe verwandten und mit ihr isomeren Decylensäure (der Menthonsäure) bezeichnet werden²⁾.

Auch beim Tetrahydrocarvoxim ist eine ähnliche Aufspaltung bereits beobachtet³⁾ und neuere Untersuchungen haben

¹⁾ Nachr. d. Ges. d. Wiss. in Göttingen **1893**, 747; **1894**, 59, 165; diese Annalen **259**, 328; **269**, 329; **277**, 154; **278**, 304; **279**, 369; **286**, 94; **300**, 290 u. s. f.

²⁾ Diese Annalen **296**, 120.

³⁾ Diese Annalen **277**, 159.

gezeigt, dass man unter geeigneten Bedingungen wohl die meisten Oxime cyclischer Ketone unter Ringsprengung in *Nitrile ungesättigter Fettsäuren* verwandeln kann, manche sogar genügend glatt, um diesen Weg als Darstellungsmethode bisher noch nicht bekannter Fettsäuren bezeichnen zu können.

Als Nebenproducte — in manchen Fällen sogar als Hauptproducte — bilden sich bei dieser Reaction *cyklische Basen*.

Als Zwischenproducte entstehen mit den angewandten Oximen isomere Verbindungen (*Isoxime*), welche gleichfalls cyklische Verbindungen von schwach basischem Charakter vorstellen und die man der Gruppe der Pyridone, beziehungsweise Hydro-pyridone scheint an die Seite setzen zu dürfen.

Endlich ist es gelungen, aliphatische Ketone, welche als Spaltungsproducte aus Terpenverbindungen entstehen und die man bereits in cyklische Kohlenwasserstoffe zurückverwandeln konnte, auch in *heterocyklische Basen* überzuführen.

Nachstehend lasse ich eine vorläufige Mittheilung über die bisher erhaltenen Resultate folgen.

1. Umwandlung von Cyclomethylhexanonoxim in isomere Verbindungen.

Die ersten Versuche nach dieser Richtung habe ich gemeinsam mit Herrn Th. Böcker⁴⁾ angestellt und zwar unter Benutzung von Phosphorpentachlorid als umlagernden⁵⁾ Agens.

Als günstigste Bedingungen für Erreichung des Zweckes bei Anwendung von Phosphorpentachlorid wurden folgende festgestellt:

Je 20 g Methylhexanonoxim werden in 60 ccm Chloroform gelöst und in die Flüssigkeit 40 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Nach beendeter Reaction werden etwa fünf solcher Partien vereinigt und ohne Verzug in der Weise weiter ver-

⁴⁾ Ueber dessen Bethheiligung siehe seine Inaug.-Dissert., Göttingen 1898.

⁵⁾ Hat man zu stark erwärmt, so ist der Rückstand dunkel gefärbt und zähflüssig und enthält basische Producte.

arbeitet, dass das Lösungsmittel und das entstandene Phosphor-oxychlorid im Vacuum bei möglichst niederer, keinenfalls 40° übersteigender Temperatur abdestillirt werden. Der hell gefärbte krystallinische Rückstand⁵⁾ wird unter guter Kühlung mit Eiswasser zunächst mit Wasser und dann sofort mit einem Ueberschuss an Natronlauge versetzt. Die Masse erwärmt sich dabei unter Absonderung eines dunkel gefärbten Oeles, das entweder, so lange die Flüssigkeit noch warm ist und noch keine Salze abgeschieden hat, direct abgehoben, oder mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Zur Reinigung wird das Product im Vacuum fractionirt. Man erhält einen — u. a. nitrilhaltigen — Vorlauf. Die Hauptfraction erstarrt in der Vorlage und besteht aus dem Umlagerungsproduct.

Auch bei sorgfältigem Einhalten der angegebenen Bedingungen überstieg die Ausbeute an der neuen Verbindung nach diesem Verfahren selten 50 pC.

Mit viel besserer Ausbeute — von mindestens 80 pC. — vollzieht sich aber, wie ich gefunden habe, die Umlagerung des Oxims, wenn man unter folgenden Bedingungen *concentrirte Schwefelsäure* benutzt.

Je 10 g Methylhexanonoxim werden in einem geräumigen Kolben in 10 ccm Eisessig gelöst. Dann fügt man 20 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure zu der Flüssigkeit und erwärmt mit einem kleinen Flämmchen auf dem Drahtnetz. Nach kurzer Zeit findet ein lebhaftes Aufkochen statt. Die Reaction ist dann beendet. Man entfernt das Gefäß von der Flamme, verdünnt die saure Flüssigkeit durch Eingiessen in etwa das gleiche Volum Wasser und neutralisirt dann die erkaltete, zweckmässig auf 0° gebrachte Lösung durch Hinzufügen 50 procentiger Natronlauge. Von dem in der Kälte sich ausscheidenden Glaubersalz giesst man die schwach alkalische Flüssigkeit ab und extrahirt sie zwei bis drei Mal mit dem gleichen Volum Chloroform. Das Chloroform wird durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt und der Rückstand unter vermindertem Druck im Eikolben destillirt.

Das Umwandlungsproduct — welches als Isoxim bezeichnet werden soll — geht unter 14 mm Druck ganz constant bei 154—155° als eine ganz farblose, schnell erstarrende Flüssigkeit über.

Während das Methylhexanonoxim bei gewöhnlichem Druck zwischen 222° und 223° siedet, liegt der Siedepunkt des Isoxims bei 278—279°.

Trotz des constanten Siedepunktes ist die Substanz kein einheitlicher Körper. Bei wiederholter fractionirter Krystallisation aus Aether oder trockenem Essigäther lassen sich daraus zwei Verbindungen isoliren.

Das schwerer lösliche α -Isoxim schmilzt bei 104—105° und krystallisirt in grossen, flachen Krystallen, die sich wegen ihrer faserigen Beschaffenheit schlecht pulvern lassen.

0,1173 g gaben 0,2876 CO₂ und 0,1080 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₁₃ NO	
C	66,14	66,8
H	10,24	10,3

Die Verbindung ist linksdrehend.

$$S = 0,6754 \text{ g; } L \text{ (Alkohol)} = 7,0692; \quad p = 9,554$$

$$t = 16^{\circ}; \quad l = 1 \text{ dm}$$

$$\alpha_D = - 3,244.$$

Das in Aether leichter lösliche β -Isoxim schmilzt bei 65° bis 66°.

I. 0,1857 g gaben 0,4552 CO₂ und 0,1762 H₂O.

II. 0,1696 g „ 0,4156 CO₂ „ 0,1566 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₇ H ₁₃ NO	I.	II.
C	66,14	66,86	66,83
H	10,24	10,62	10,33

Auch die β -Verbindung vom angegebenen Schmelzpunkt war linksdrehend, aber schwächer als die α -Verbindung. Bei der grossen Schwierigkeit die es hat, die β -Verbindung von der α -Verbindung zu befreien, sind die gefundenen Zahlenwerthe als noch nicht genügend sicher zu betrachten.

Die β -Verbindung entsteht bei der Umlagerung immer in überwiegender Menge.

Beide Isoxime unterscheiden sich von dem gewöhnlichen Methylhexanonoxim durch *ihre grosse Löslichkeit in Wasser* und ihre Beständigkeit gegen verdünnte Säuren, von denen sie auch in der Siedehitze nicht verändert werden.

Die Isoxime haben überhaupt nicht mehr den Charakter von Ketoximen, sondern den schwacher *Basen*.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die trocknen ätherischen Lösungen fallen weisse, in Wasser sehr lösliche Chlorhydrate aus. Auch Alkyljodid wirkt beim Erwärmen auf die Verbindungen ein.

Wenn die Isoxime der cyclischen Ketone sich nach dem Schema der Beckmann'schen Umlagerungen bilden, so darf man sie als innere Anhydride von Amidosäuren betrachten. Aus dem Methylhexanonoxim,

würden sich heptacyclische Verbindungen bilden können und zwar

Es ist aber auch denkbar, dass unter Atomverschiebung Sechsringe entstehen, wie z. B.

oder auch Fünfringe.

Welche Atomgruppierung den Isoximen wirklich zukommt, ist nunmehr auf experimentellem Wege zu erforschen⁶⁾.

⁶⁾ Zu beachten sind auch die Isomerie und die eventuellen Beziehungen der Isoxime zu dem Oxytrimethylpyrrolin von Weil (diese Annalen **232**, 212). Ebenso ist zum Vergleich der in dieser Abhandlung beschriebenen Körper das Verhalten des Methylpyrrolidons von J. Tafel heranzuziehen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1862).

Zu dem Zweck sind zunächst Aufspaltungsversuche gemacht worden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Verbindungen Alkalien gegenüber ganz ausserordentlich beständig sind. Leichter angegriffen werden sie durch salpetrige Säure und zwar scheint es möglich zu sein, auf diesem Wege zu Oxysäuren und auch zu ungesättigten Säuren zu gelangen. Die betreffenden Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen und ihre Besprechung soll daher noch aufgeschoben werden.

Dass die α - und die β -Modification des Isoxims nicht chemisch, sondern nur physikalisch isomer sind, kann bei der Gleichheit des Siedepunktes und der Aehnlichkeit des Verhaltens beider schon jetzt ziemlich sicher behauptet werden.

II. Umsetzung von Methylhexanonoxim mit Phosphorpentoxyd.

Methylhexanonoxim reagirt mit Phosphorpentoxyd sehr energisch⁷⁾. Es entstehen dabei verschiedene, theils *neutrale*, theils *basische* Körper. Die letzteren bleiben natürlich an die Phosphorsäure gebunden, die ersteren sind flüchtig und destilliren schon in Folge der bei der Reaction freiwerdenden Wärme über, bzw. können sie durch Destillation mit Wasserdampf der sauren Flüssigkeit entzogen werden.

A. Neutrale Verbindungen.

Die bei der Reaction entstehenden flüchtigen Verbindungen werden durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und zwar werden dabei die sehr schnell übergehenden Producte von vornherein von den schwerer übergehenden dadurch getrennt, dass man in geeigneten Zwischenräumen die Vorlagen wechselt. Die übergegangenen Oele werden dann abgehoben, getrocknet und rectificirt.

Bei wiederholter fractionirter Destillation unter Anwendung eines Dephlegmators kann man das Product in folgende Hauptbestandtheile zerlegen:

⁷⁾ Es kamen für die Umsetzung auf 10 g Oxim 15 g Phosphorpentoxyd in Anwendung.

Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck:

- a. 46—73°
- b. 103—115°
- c. 175—185°.

Die *Fraction a* besteht aus *ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe*, unter denen sich hauptsächlich ein höheres Homologon des Isoprens, C_5H_8 , zu befinden scheint, das nach der Gleichung

aus dem Methylhexanonoxim entstehen kann.

Die *Fraction b* ist ein Gemenge von *Toluol* und *Dihydrotoluol*.

Durch Nitriren konnte aus dieser *Fraction* leicht und in reichlicher Menge das bei 69,5° schmelzende 1,2,4-Dinitrotoluol gewonnen werden.

Die Bildung von Toluol aus dem Oxim erklärt sich durch das Eintreten folgender Reaction:

Die Beimengung von Dihydrotoluol ist auch sofort verständlich, wenn man annimmt, dass aus dem Oxim bei der Berührung mit dem Phosphorsäureanhydrid etwas Methylhexanon zurückgebildet wird, welches dann unter dem Einfluss des wasserentziehenden Mittels in folgendem Sinne zerfällt:

Das Toluol könnte seine Entstehung statt der oben angenommenen Reaction übrigens auch einer Wasserstoffabspaltung aus vorher gebildetem Hydrotoluol verdanken.

Fraction c, welche das eigentliche Hauptproduct der Reaction bildet, besteht wesentlich aus dem *Nitril einer ungesättigten Säure*, dem eine gewisse Menge anderer Stoffe (Oxim oder Isoxim?) beigemischt sind, wovon das Nitril durch fractionirte Destillation kaum zu trennen ist. Man kann diese *Fraction* wieder in zwei Theile vom Siedep. 174—178° und 178—182° zerlegen. Es war aber noch nicht sicher festzustellen, ob hier zwei isomere Nitrile vorliegen, oder ob der nicht constante

Siedepunkt allein durch die Anwesenheit andersartiger Verunreinigungen bedingt wird.

Dass die Hauptmenge der Substanz jedenfalls aus einem Säurenitril der Formel $C_6H_{11}CN$ besteht, wurde durch die Ueberführung derselben in eine Heptylensäure bewiesen.

Heptylensäure, $C_7H_{12}O_2$.

Je 2 g des Nitrils $C_7H_{11}N$ wurden mit 25 ccm Natriumäthylatlösung (bereitet durch Auflösen von 2 g Natrium in 25 ccm Alkohol) im Bombenrohre etwa zwei Stunden auf 120° bis 130° erhitzt, dann wurden Alkohol, unverändertes Nitril und sonstige flüchtige Stoffe durch Abblasen mit Wasserdampf entfernt, der alkalische Rückstand zur Entfernung anderer Verunreinigungen mit Aether ausgeschüttelt und schliesslich die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich eine ölige Säure aus, die ausgeäthert und nach dem Trocknen rectificirt wurde.

Die Hauptmenge ging unter 12 mm Druck bei $120-121^\circ$ über, bei gewöhnlichem Druck zwischen $219-222^\circ$.

Die Säure hat einen unangenehmen und anhaftenden Fettsäuregeruch und zeigte

	$d = 0,943$, $n_D = 1,44204$ bei 22° .	
	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{12}O_2$	
M	35,63	35,92

Die ungesättigte Natur der Säure war auch durch ihr Verhalten gegen Brom, Bromwasserstoff und Kaliumpermanganat auf chemischem Wege leicht nachzuweisen. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Silbersalzes controlirt, das aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat als ziemlich lichtbeständige Verbindung gefällt werden kann.

0,1520 g gaben 0,2006 CO_2 , 0,0644 H_2O und 0,0691 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{11}O_2Ag$	
C	35,74	35,99
H	4,68	4,70
Ag	45,95	45,46

Zur näheren Charakterisirung der Säure wurde das *Amid* dargestellt. Durch Wechselwirkung von 2 g der Säure mit 1,75 g Phosphortrichlorid wurde das Chlorid bereitet und dieses in bei 0° gesättigte Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Das Amid wurde dann ausgeäthert und aus Aether unter Zusatz von Petroläther umkrystallisirt. Es wurde so in glänzenden, bei 68—70° schmelzenden Blättchen erhalten.

0,1510 g gaben 0,3676 CO₂ und 0,1430 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₁₁ ONH ₂	
C	66,14	66,39
H	10,24	10,52

Das *Calciumsalz* der Säure wurde durch Absättigen der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt. Es ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Wenn die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Salzhaut eingedampft wird, so löst sich diese beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auf. Bei langsamer Concentration der Lösung im Exsiccator scheiden sich undurchsichtige, warzenförmige Krystalle ab.

0,1374 g, lufttrocken, verloren bei 100° 0,0112 H₂O und gaben 0,0574 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₇ H ₁₁ O ₂) ₂ Ca + 1½H ₂ O	
H ₂ O	8,41	8,15
Ca	12,46	12,29

Umwandlung der Säure C₇H₁₃O₂ in ein isomeres Lacton.

Nach der Vorschrift Fittig's⁸⁾ wurde die freie Säure mit dem gleichen Volumen bei 0° gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure versetzt. Es entstand zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach etwa ¼ Stunde bromirte Säure ölförmig ausschied. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und damit einige Zeit gekocht. Dann wurde durch Zusatz von Soda neutralisirt, ausgeäthert, aus der mit Potasche getrockneten ätherischen Lösung der Aether ent-

⁸⁾ Diese Annalen **255**, 93.

fernt und der Rückstand im Vacuum destillirt. Es ging eine zwischen 116° und 120° siedende farblose Flüssigkeit über, die von Sodalösung nicht aufgenommen wurde, also als Lacton angesprochen werden darf.

0,1074 g gaben 0,2598 CO_2 und 0,0908 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	
C	65,62	65,97
H	9,37	9,39

Ebenso wie mit Bromwasserstoff gelingt die Lactonisirung der vorliegenden Heptylensäure durch Schwefelsäure (ein Volumen concentrirte Säure : ein Volumen H_2O). Beim Erwärmen der organischen Säure mit dem fünffachen Volumen Schwefelsäure der angegebenen Concentration auf dem Wasserbade verschwindet das anfangs vorhandene Oel unter Dunkelfärbung der Lösung, aus welcher sich dann nach dem Absättigen der Säure durch Soda ein Lacton von den erst angegebenen Eigenschaften ausäthern lässt.

Durch diese Versuche ist wohl ausreichend festgestellt, dass die Heptylensäure aus dem Methylhexanon eine Aethylenbindung in $\beta\gamma$ -Stellung trägt. Nach den Untersuchungen Fittig's muss sich eine solche Säure durch andauerndes Kochen mit Natronlauge zu einer $\alpha\beta$ -ungesättigten Säure isomerisiren lassen. Vorläufige in dieser Richtung angestellte Versuche haben bisher zu keiner von der Ausgangssäure deutlich verschiedenen Verbindung geführt.

Von Heptylsäuren sind nun, wesentlich durch die wichtigen Untersuchungen Fittig's, drei gut charakterisirte Verbindungen bekannt:

1) $\alpha\beta$ -Isoheptylensäure⁹⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH} : \text{CHCO}_2\text{H}$, Siedep. $227-228^{\circ}$, Schmelzp. $16,5^{\circ}$.

2) $\beta\gamma$ -Isoheptylensäure¹⁰⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH} : \text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Siedepunkt $216-217^{\circ}$, ihr Kalksalz krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Molekül H_2O

⁹⁾ Diese Annalen **283**, 133, 269.

¹⁰⁾ Diese Annalen **255**, 91; **283**, 130.

und ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem; giebt flüssiges Lacton.

3) *Teracrylsäure*¹¹⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (?), Siedepunkt 218°; Calciumsalz + 5H₂O; giebt krystallisirendes Hep-
tolacton (Siedep. 220°, Schmelzp. 11°).

Die Säure aus Methylhexanon ähnelt nun unverkennbar der $\beta\gamma$ -Isoheptylsäure. Wenn der Siedepunkt etwas höher beobachtet wurde und die Ueberführung in eine krystallisirbare $\alpha\beta$ -Säure noch nicht gelang, so könnte das darauf zurückzuführen sein, dass die Säure vielleicht nicht ganz einheitlich ist, eine Annahme, die um so näher liegt, als das Isoxim, durch dessen Bildung die zur Heptylsäure führende Reaction hindurchgeht, ja auch ein Gemenge vorstellt. Es bleibt daher zu versuchen, die Nitrilbildung aus den beiden Modificationen des α - und β -Isoxims getrennt zu vollziehen. Solche Versuche sind aber wegen der Schwierigkeit der vollkommenen Trennung jener beiden Modificationen recht mühsam.

Auch darf nicht aus dem Auge verloren werden, dass schon bei der Verseifung des anfänglich gebildeten Nitrils eine Verschiebung der ursprünglichen Stelle der Aethylenbindung, wenigstens partiell, eintreten kann.

Es ist daher, um die anfängliche Gruppierung aufzuklären, auch versucht worden, das Nitril direct mit Hülfe von *Salpetersäure* zu oxydiren. Dabei wurde eine erhebliche Menge *Oxalsäure* erhalten und daneben eine flüchtige Fettsäure, deren Silbersalz bei der Analyse Zahlen ergab, welche am besten auf *Buttersäure* stimmen. Auch diese Versuche bedürfen noch der Controle.

Wenn man dem Isoxim, das unzweifelhaft als erste Reactionsphase bei der Umsetzung des Methylhexanonoxims mit Phosphorpentoxyd entsteht, die oben mit I. bezeichnete Formel zuertheilt, so sieht man übrigens auf den ersten Blick die Möglichkeit ein, dass daraus ein Nitril mit derjenigen Anord-

¹¹⁾ Diese Annalen **208**, 82.

nung der Kohlenstoffatome sich bilden kann, welche auch in den Fittig'schen Isoheptylsäuren enthalten ist:

Auf die Entwicklung der sonst möglichen Formeln für die Heptylsäure aus dem Methylhexanon möchte ich verzichten, bis neues experimentelles Material vorliegt.

Bei der Durchführung der letztbeschriebenen Versuche ist mir Herr Dr. C. Ohligmacher in dankenswerther Weise zur Hand gegangen.

B. Basische Verbindungen.

(Mitbearbeitet von W. Rath.)

Obleich im Ganzen etwa 1 kg Methylhexanonoxim mit Phosphorpentoxyd zur Umsetzung gebracht worden ist, war die Ausbeute an basischen Producten nur eine ziemlich geringe und die Verarbeitung wurde durch die geringe Einheitlichkeit der entstandenen Verbindungen wesentlich erschwert. Die aus der phosphorsauren Lösung frei gemachten, mit Chloroform ausgeschüttelten Basen siedeten bei der ersten Destillation zwischen sehr weiten Grenzen (63° bis über 200°). Schliesslich wurden drei Fractionen isolirt: 1) 140—148°, 2) (Hauptfraction) 148° bis 156°, 3) 156—166°, welche durch Vermischen ihrer ätherischen Lösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung in die *Pikrate* verwandelt wurden.

Aus allen Fractionen konnte durch Umkrystallisiren ein Pikrat vom Schmelzp. 163—164° isolirt werden. Die Analyse des Salzes aus der Hauptfraction ergab:

0,1785 g gaben 0,8048 CO₂ und 0,0595 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₉ N.C ₆ H ₂ (OH)(NO ₂) ₃	
C	46,42	46,56
H	3,59	3,70

Die Analyse stimmt also auf das Salz eines *Lutidins*. Zur genaueren Charakterisirung wurde aus richtig schmelzendem, einheitlichem Pikrat die Base regeneriert und einerseits in das Goldsalz, andererseits in das Platinsalz übergeführt.

Das *Goldsalz* scheidet sich sofort in gelben, bei 127—128° schmelzenden Nadeln aus.

Das *Platinsalz* bildet aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert prachtvoll ausgebildete, dicke Krystalltafeln, die bei 197° bis 198° schmelzen.

Die nachfolgende Tabelle erlaubt die Eigenschaften der vorliegenden Base und deren Salze mit den für die bekannten Lutidine (nämlich $\alpha\alpha'$ -, $\alpha\gamma$ -, $\beta\gamma$ -Dimethylpyridin) angegebenen¹³⁾ zu vergleichen.

	Dimethylpyridine			Beobachtet
	$\alpha\alpha'$	$\alpha\gamma$	$\beta\gamma$	
Siedepunkt der Base	142—143°	158—160°	163—164°	148—156°
Schmelzp. des Pikrats	159°	179—181°	163°	163°
„ „ Pt-Salzes	208°	219° [+ 2 H ₂ O]	205°	197—198°
„ „ Au-Salzes	124,5°	—	160—162°	127—128°

Die grösste Uebereinstimmung zeigt das Lutidin aus dem Methylhexanonoxim noch mit dem $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin. Auf Identität der Verbindungen darf aber bei den vorhandenen Abweichungen doch nicht geschlossen werden. Möglicherweise liegt ein neues Lutidin vor. Die Bildung der Pyridinbase erklärt sich nach der Gleichung

III. Ueberführung von Cyclomethylpentanon in eine Hexylensäure und in Picolin.

(Mitbearbeitet von W. Rath.)

Das Oxim des Methylpentanons aus β -Methyladipinsäure, welches für die nachfolgenden Versuche zur Verwendung kam,

¹³⁾ Calm-v. Buchka, die Chemie des Pyridins, Seite 68—70 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2996.

besteht, wie Semmler¹³⁾ und Markownikoff¹⁴⁾ schon nachgewiesen haben, in zwei Modificationen, deren Siedepunkt bei 12 mm Druck zwischen 99° und 102° liegt und von denen die eine bei 87° (nach Markownikoff 87—89,5°, nach Semmler 81,5°), die andere niedriger (nach Markownikoff 67—69°) schmilzt. Da die Trennung der beiden chemisch identischen Modificationen sehr schwierig ist, kam bei den folgenden Versuchen meist das Gemisch zur Anwendung.

Unter dem Einfluss umlagernder Agentien erhält man aus dem Methylpentanonoxim in erster Linie eine in Wasser sehr lösliche und der Lösung durch Ausschütteln schwer entziehbare, ölformige Verbindung von basischen Eigenschaften. Das Isoxim siedet höher als das gewöhnliche Oxim, erstarrt langsam in einer Kältemischung und bleibt dann zum Theil fest. Es ist bisher noch nicht näher untersucht worden.

Stark wasserentziehende Mittel führen die Reaction zwischen dem Oxim und Phosphorpentoxyd sogleich weiter.

Je 5 g gewöhnliches Oxim wurden mit 10 g Phosphorsäureanhydrid in einem Rundkolben bis zur eintretenden Reaction erwärmt und die flüchtigen Verbindungen durch einen gut wirkenden Kühler condensirt. Die Producte einer grösseren Reihe solcher Operationen wurden vereinigt und die flüchtigen Producte und die an Phosphorsäure gebundenen basischen getrennt untersucht.

A. Nitril, C_5H_9CN .

Die nicht basischen Antheile der Reactionsproducte wurden mehrfach über Phosphorpentoxyd destillirt. Das Sieden begann schon bei etwa 50° und der Siedepunkt stieg bis gegen 200°. In den niedrigst siedenden Producten hat man Kohlenwasserstoffe (Isopren?) zu suchen. Die Hauptfraction vom Siedepunkt 145—155° enthält das Nitril einer Hexylensäure.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3518.

¹⁴⁾ Diese Annalen **307**, 349.

Das Nitril wurde durch Erhitzen mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohre verseift und aus dem erhaltenen Natriumsalz die Säure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und im Vacuum destillirt. Die Säure ging bei 8 mm Druck zwischen 100° und 103° über. Sie hatte Fettsäuregeruch, blieb bei — 18° noch flüssig und nahm Brom unter Entfärbung auf. Die Analyse des in kaltem Wasser schwer löslichen Silbersalzes ergab:

0,1202 g gaben 0,1442 CO₂, 0,0480 H₂O und 0,0585 Ag.

	Berechnet für C ₆ H ₉ O ₂ Ag	Gefunden
C	32,58	32,65
H	4,07	4,44
Ag	48,87	48,67

Es liegt also eine *Hexylensäure*, C₆H₁₀O₂, vor. Dafür, dass in der Säure die Aethylenbindung die $\beta\gamma$ -Stellung einnimmt, spricht der Umstand, dass die Säure beim Erwärmen mit 50procentiger Schwefelsäure in ein Lacton überführbar ist.

B. Basische Producte.

Wenn man den Rückstand des Gefässes, aus dem man das bei der Reaction zwischen Oxim und Phosphorpentoxyd entstandene Nitril abdestillirt hat, mit Wasser aufnimmt und die saure Flüssigkeit alkalisch macht, so bemerkt man das Auftreten einer stark nach Pyridin riechenden Base. Diese wurde mit Hülfe eines Dampfstromes übergetrieben, das Destillat, um die Löslichkeit der Base herabzudrücken, mit festem Kali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Um die bei diesem Verfahren resultirenden grossen Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, wurde gelegentlich auch so gearbeitet, dass die Phosphorsäure aus der ursprünglichen Lösung durch Zusatz von Baryumchlorid ausgefällt wurde, dann wurde auf dem Wasserbade die filtrirte, nun salzsaure Lösung eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, um das organische Salz von etwas überschüssigem Baryumchlorid und dem stets vorhandenen Salmiak zu trennen. Die Base wurde endlich in der

Art in Freiheit gesetzt, dass man eine sehr concentrirte Lösung des Chlorhydrats mit Hülfe eines Tropftrichters, der auf einem geräumigen Fractionskolben befestigt war, auf festes, in dem Kolben befindliches Aetzkali träufeln liess. Die Reactionswärme ist dabei meist so bedeutend, dass der grösste Theil der Base mit Wasserdämpfen durch das Abflussrohr des Fractionskolbens entweicht, worauf sie mittelst guter Kühlvorrichtung verdichtet werden kann. Um sich vor Verlusten zu bewahren, kann man die etwa nicht condensirten Antheile in geeigneter Weise in Salzsäure auffangen. Zum Schluss wird, um alle Base überzutreiben, der Fractionskolben auf freier Flamme erwärmt.

Die Gewinnung der Base aus dem wässrigen Destillate geschah, wie oben angegeben, durch Ausschütteln mit Aether.

Nach Entfernung des Aethers wurde die rückständige Base fractionirt. Der Siedepunkt, welcher anfangs zwischen ziemlich weiten Grenzen lag ($135-151^{\circ}$), stellte sich schliesslich für die Hauptfraction bei $144-147^{\circ}$ ein. Diese Fraction ergab bei der Analyse folgende Werthe:

- I. 0,0530 g gaben 0,1510 CO_2 und 0,0384 H_2O .
 II. 0,0815 g „ 0,2313 CO_2 „ 0,0601 H_2O .
 III. 0,0694 g „ 9,3 ccm Stickgas bei $15,5^{\circ}$ und 761 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden ⁶⁾		
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	I.	II.	III.
C	77,42	77,70	77,40	—
H	7,53	8,05	8,19	—
N	15,05	—	—	15,67

Die Analysen stimmen also auf *Picolin*.

Zur näheren Charakterisirung wurde die Base nunmehr in einige Salze übergeführt.

Zunächst wurde durch Vermischen wässriger Lösungen der Base mit Pikrinsäurelösungen ein *Pikrat* gefällt. Dieses erwies sich aber als nicht einheitlich, sondern konnte durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol in zwei verschiedene Salze zerlegt werden. Das schwerer lösliche krystallisirte in durchsichtigen Prismen und schmolz bei $149-150^{\circ}$.

0,0978 g gaben 0,1606 CO₂ und 0,0322 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₇ N.C ₆ H ₅ .(OH)(NO ₂) ₃	
C	44,72	44,78
H	3,11	3,65

Es wurde nunmehr aus diesem Pikrat die Base wieder in Freiheit gesetzt und zunächst in das Chlorhydrat, dann dieses in das *Goldsalz* verwandelt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren schmolz das Salz bei 181—183°.

0,1228 g gaben 0,0558 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₇ N.HCl.AuCl ₃	
Au	45,46	45,43

Aus einem Theil der ursprünglichen Base wurde ausserdem noch das *Platinsalz* bereitet. Dieses schmolz bei 193°. Die vorliegende Base ist also ein *Picolin* und zwar, wie ein Vergleich der beobachteten Eigenschaften mit den für die Picoline in der Literatur verzeichneten ergibt, ist es *β-Methylpyridin*.

Methyl-Pyridine¹⁵⁾.

	α	β	γ	Beobachtet
Siedep. der Base	129—130°	144—148°	142—145°	144—147°
Schmelzpunkt d.				
Pikrats	165°	145—146°, 150° ¹⁶⁾	157°, 167°	149—150°
Schmelzpunkt d.				
Pt-Salzes	178°	191—195°	225—232°	193°
Schmelzpunkt d.				
Au-Salzes	167—168°	182—184°	205°	181—183°

Weniger sicher war die dem zweiten Pikrat zu Grunde liegende Base zu identificiren. Dieses Salz bildete büschelförmig gruppirte, feine Nadeln und schmolz bei 165—166°.

0,0578 g gaben 0,0949 CO₂ und 0,0194 H₂O = 44,77 pC. C und 3,72 pC. H.

Für γ-Picolin-pikrat wird der Schmelzpunkt verschieden zu 167° und zu 156—157° angegeben. Das aus dem Pikrat

¹⁵⁾ Calm-v. Buchka, Chemie des Pyridins, Seite 64—68.

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1678.

Man sieht dann auf den ersten Blick, dass die Verbindung I unter Abspaltung von H_2O und H_2 β -Picolin, die Verbindung II aber γ -Picolin geben muss.

Das primäre Umlagerungsproduct der beiden Modificationen des Methylpentanonoxims soll noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden. Namentlich ist aber auch beabsichtigt, die Reaction auf das Pentanon selbst zu übertragen, das als Endproduct *Pyridin* und als erstes Umlagerungsproduct ein *Tetrahydro- α -pyridon* (α -Piperidon) liefern müsste.

Wenn man die ersten Umlagerungsproducte der Pentanonoxime als Hydropyridone betrachtet und annimmt, dass diese in der Lactimform reagiren können, so treten die Beziehungen zu den Pyridinbasen besonders deutlich hervor. Man hätte z. B.

IV. Isomerisirung und Aufspaltung von Suberonoxim.

Wenn man Suberonoxim in Eisessiglösung genau unter dem beim Methylhexanonoxim angegebenen Bedingungen mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so erfolgt Umlagerung. Das entstehende Product kann nach der erst angegebenen Methode, d. h. durch Neutralisation der Säure mit Aetznatron und Ausschütteln mit Chloroform leicht und in guter Ausbeute isolirt werden. Es siedet höher als Suberonoxim (unter 8 mm Druck bei etwa 156°) und besitzt sehr ausgesprochen *basische Eigenschaften*.

Die neue Verbindung bildet ein sehr dickflüssiges, schwach riechendes, farbloses, in Wasser lösliches Oel, das bei niedriger Temperatur allmählich erstarrt und erst oberhalb 25° wieder schmilzt.

Aus trockner ätherischer Lösung fällt Salzsäuregas ein weisses *Chlorhydrat*, das völlig luftbeständig ist, sich spielend leicht in Wasser löst und beim Verdunsten der Lösung gut krystallisirt wieder herauskommt.

0,1593 g gaben 0,1378 AgCl = 0,0341 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{13}NO.HCl$	
Cl	21,71	21,40

Natronlauge scheidet aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats die basische Verbindung wieder ölförmig ab.

Platinchlorid verbindet sich mit dem Chlorhydrat zu einem Doppelsalz, das aus sehr concentrirten Lösungen sofort ausfällt, aus verdünnteren in sehr grossen, schönen Krystallen anschiesst.

Beim Zusammenbringen mit Phosphorsäureanhydrid reagirt das Isosuberonoxim in der Kälte gar nicht. Beim Erwärmen damit treten ähnliche Erscheinungen ein, wie bei den bereits besprochenen cyklischen Oximen. Es bilden sich: a. indifferente Körper, unter denen sich ein *Säurenitril* befindet und die abdestilliren; b. basische Substanzen, die an Phosphorsäure gebunden zurückbleiben.

Das Nitril wurde durch Verseifung in eine Säure übergeführt, die durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und dann in das Silbersalz übergeführt wurde, das bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,1253 g gaben 0,1651 CO_2 , 0,0550 H_2O und 0,0575 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{11}O_2Ag$	
C	35,74	35,93
H	4,70	4,99
Ag	45,95	45,89

Es liegt also eine *Heptylsäure* und zwar wahrscheinlich eine Säure mit normaler Kohlenstoffkette vor. Zur näheren Charakterisirung der Verbindung reichte das bisher zu Gebote stehende Material nicht hin.

Die an die Phosphorsäure gebundenen Producte enthielten eine pyridinartig riechende Base und viel Ammoniak.

V. Ueberführung von Methylheptylenketon (Thujaketon), $C_9H_{16}O$, in eine Pyridinbase.

Beim Erhitzen der Thujaketonsäuren, $C_{10}H_{16}O_3$, entsteht, wie ich gelegentlich der ersten Mittheilung über diese Säuren bereits angegeben habe¹⁸⁾, unter Kohlensäureabspaltung ein Methylheptylenketon, $CH_3COC_7H_{13}$, welches ich der Kürze wegen später auch als Thujaketon¹⁹⁾ bezeichnete. Die Verbindung lässt sich, wie ich bei anderer Gelegenheit angab²⁰⁾, durch ihr bei 143^0 schmelzendes Semicarbazon hindurch sehr gut reinigen und durch Darstellung der bei 170^0 schmelzenden Benzyliden-Verbindung $C_9H_{14}O:CHC_6H_5$ leicht identificiren.

Das Thujaketon geht schon beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, oder besser mit Chlorzink, in Hydropseudocumol über. Ich glaubte daher, bei seiner Entdeckung dem Thujaketon die Formel

zuschreiben zu dürfen, welche jenen Uebergang glatt erklärt²¹⁾.

Tiemann und Semmler²²⁾ haben das Keton später oxydirt und aus ihrem Befund geschlossen, dass ihm die Formel

zukommt.

Die Configuration der Kohlenstoffkette ist nach Tiemann und Semmler dieselbe, wie ich sie angenommen hatte, nur ist die am γ -Kohlenstoffatom befindliche Doppelbindung von der Hauptkette in die Seitenkette verlegt.

Ich stimme den Argumentationen, welche der letzteren Formel den Vorzug geben, gern bei. Nur wird man zugeben müssen, dass die Formel von Tiemann und Semmler den Uebergang des Ketons in Hydropseudocumol nicht *direct* abzu-

¹⁸⁾ Diese Annalen **272**, 116.

¹⁹⁾ Diese Annalen **275**, 166, 168.

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 425.

²¹⁾ Diese Annalen **275**, 172.

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 440.

leiten erlaubt. Man muss, um diesen zu erklären, entweder zunächst eine Verschiebung zu einem Keton mit anderer Lage der Doppelbindung voraussetzen, die natürlich durch Wasseraufnahme und Wiederabspaltung erfolgen kann, z. B.:

oder man hat anzunehmen, dass der durch Wasseraufnahme intermediär entstandene Ketonalkohol sich direct condensirt:

Aehnliche Verschiebungen sind dann auch bei anderen Reactionen anzunehmen. Z. B. würde der Uebergang des Thuja-ketols $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OH}$ in ein isomeres Oxyd ²³⁾ jetzt folgendermassen zu formuliren sein:

Wie man sieht, bleibt auch bei Annahme der neuen Thujaketonformel die Formel für das Oxyd dieselbe, welche ich ursprünglich gegeben habe ²³⁾.

Die Neigung des Thujaketons zur Ringschliessung hat mich schon vor längerer Zeit veranlasst, den Versuch zu machen,

²³⁾ Diese Annalen **275**, 174.

stickstoffhaltige cyclische Verbindungen daraus herzustellen. Diese Versuche hatten auch sogleich Erfolg²⁴⁾, sind aber erst neuerdings weiter geführt worden.

In Gemeinschaft mit J. T. Conroy habe ich 1894 das *Oxim des Ketons* bereitet. Dasselbe bildet eine bei 15 mm Druck zwischen 118° und 120° siedende, dicke Flüssigkeit. Bei der Reduction in alkoholischer Lösung entsteht daraus eine bei 25 bis 26 mm Druck zwischen 78° und 79° siedende Base, $C_9H_{17}NH_2$, welche ein gut krystallisirendes Oxalat liefert. Ihr *Carbamid*,

bildet Krystalle vom Schmelzp. 104—105°.

0,1985 g gaben 0,4691 CO_2 und 0,1940 H_2O .

	Berechnet für $\text{CONH}_2.\text{NHC}_9\text{H}_{17}$	Gefunden
C	65,21	64,45
H	10,87	10,85

Aus dem Ketoxim, $C_9H_{16}\text{NOH}$, durch Wasserabspaltung zu einer Base der Pyridin-Reihe zu kommen, wurde zuerst (siehe loc. cit.) mit Hilfe concentrirter Schwefelsäure versucht. Auf den Verlauf der dabei stattfindenden Reaction werde ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen und möchte für dieses Mal nur die Resultate einer anderen Versuchsreihe besprechen.

Thujaketonoxim und Phosphorpentoxyd.

(Mitbearbeitet von *Eugen von Biron.*)

Wenn man auf die Isolirung der flüchtigen Nebenproducte verzichten und nur die bei der Reaction entstehenden Basen gewinnen will, kann man die Operation sehr bequem so vollziehen, dass man Phosphorpentoxyd in eine offene Porzellanschale bringt und nun unter beständigem Umrühren mit einem

²⁴⁾ Vergl. J. T. Conroy, Inaug.-Dissert., Göttingen 1894, Seite 14.

starken Spatel tropfenweise das flüssige Oxim hinzugiebt. Unter zischendem Geräusch tritt bei Hinzufügung jeden Tropfens lebhaft Reaction ein, und die Masse färbt sich gelb bis braun. Nach beendeter Einwirkung löst man in Wasser auf, macht alkalisch und destillirt mit Wasserdampf. Die Base wird dem Destillat durch Chloroform entzogen und durch Destillation gereinigt.

Das entstandene Product ist nicht einheitlich. Nach etwa zehnmaliger fractionirter Destillation wurde daraus eine Base vom Siedep. $180-183^{\circ}$ isolirt, die bei der Analyse folgende Werthe lieferte:

- I. 0,1304 g gaben 0,3772 CO_2 und 0,1320 H_2O .
 II. 0,1423 g „ 0,4104 CO_2 „ 0,1408 H_2O .
 III. 0,0952 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 24° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	78,74	78,90	78,67	—
H	11,02	11,33	11,07	—
N	10,24	—	—	10,24

Die Base ist eine anfangs farblose, allmählich sich gelb färbende Flüssigkeit von starkem pyridinartigem Geruch; $d_{25} = 0,892$.

Mit ätherischer Pikrinsäurelösung liefert die Base ein schwer lösliches *Pikrat*, dass sich oberhalb 170° vor dem Schmelzen zersetzt.

- 0,0904 g gaben 0,1631 CO_2 und 0,0422 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$	Gefunden
C	49,15	49,21
H	4,95	4,99

Das *Platindoppelsalz* ist schwer löslich in Wasser und wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von concentrirter Salzsäure in Krystallen erhalten, die bei 179° unter Zersetzung schmolzen.

- I. 0,1576 g (nicht umkrystallisirt) gaben 0,0448 Pt.
 II. 0,2396 g (umkrystallisirt) gaben 0,0682 Pt.

	Berechnet für (C ₉ H ₁₅ N.HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden	
		I.	II.
Pt	28,48	28,43	28,46

Ihrer Bruttoformel nach ist die Base also als ein *Dihydroparvolin* zu betrachten.

Zur näheren Charakterisirung der Base ist vorläufig ein Oxydationsversuch ausgeführt worden.

4 g Base wurden mit 9,3 g Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung oxydirt, die nicht verbrauchte Base mit Wasserdampf abgeblasen und das Destillat nochmals durch Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von 5 g Permanganat auf dem Wasserbade oxydirt. Die vom Mangansuperoxyd abfiltrirten, vereinigten Lösungen wurden mit Kohlensäure gesättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und dann mit Alkohol extrahirt. Es ging ein Kaliumsalz in Lösung, aus dem kein gut charakterisirtes Silbersalz, wohl aber durch Zusatz von Kupfersulfatlösung ein krystallinisches *Kupfersalz* gefällt werden konnte, das nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Calciumchlorid folgende Zahlen gab:

- I. 0,1146 g gaben 0,2108 CO₂ (H₂O ging verloren).
- II. 0,1255 g „ 7,2 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.
- III. 0,0643 g „ 0,0119 CuO.

	Berechnet für (C ₉ H ₁₂ NO ₂) ₂ Cu + 2H ₂ O	Gefunden
C	50,04	50,18
N	6,50	6,44
Cu	14,69	14,91

VI. Cyklische Basen aus Methylheptenon.

Seit ich das Methylheptenon (Methylhexylenketon) gelegentlich einer mit E. Gildemeister gemeinsam ausgeführten Untersuchung über die Cineolsäure aufgefunden habe²⁵⁾, ist diese Verbindung erheblich leichter zugänglich geworden. Man hat bekanntlich gelernt, sie durch Spaltung des Citrals zu gewinnen. Die Untersuchung einiger Abkömmlinge des ungesättigten Ketons

²⁵⁾ Diese Annalen **258**, 324.

$C_8H_{14}O$, welche früher begonnen, aber wegen des unzulänglich vorhandenen Materials liegen geblieben war, ist daher unlängst wieder aufgenommen worden.

Das Methylheptenonoxim, $C_8H_{14}:NOH$, ist auf meine Veranlassung zuerst von H. Umbgrove auf üblichem Wege dargestellt und als eine unter 15 mm Druck bei 115° siedende Flüssigkeit erhalten worden²⁶⁾. Tiemann und Krüger²⁷⁾ geben für denselben Druck den Siedepunkt des Oxims bei 116° an.

Zu derselben Zeit ist von Umbgrove auch bereits das Oxim (in alkoholischer Lösung durch Natrium) zu der Base $C_8H_{15}NH_2$ reducirt worden. Die Untersuchung dieser Verbindung habe ich neuerlich gemeinsam mit Herrn Stud. H. Meyer weitergeführt und möchte über die Resultate vorläufig Folgendes mittheilen.

Die Base $C_8H_{15}NH_2$ ²⁸⁾ bildet eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 166 — 167° siedet; $d = 0,7975$, $n_D = 1,44607$ bei 20° .

$M = 42,47$ (berechnet für $C_8H_{15}NH_2$ $\equiv 42,03$).

0,1868 g gaben 0,5163 CO_2 und 0,2286 H_2O .

0,1696 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 23° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{17}N$	Gefunden
C	75,59	75,38
H	13,39	13,59
N	11,02	11,04

Das *Pikrat* der Base schmilzt bei 112° und ist sehr löslich.

Das *Oxalat* ist leicht zu reinigen und schmilzt bei 203° . Zur Reindarstellung der Base wurde stets von diesem Salz ausgegangen.

²⁶⁾ Inaug.-Dissert. Göttingen, Februar 1895.

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2124.

²⁸⁾ Die hier mitgetheilten ausführlichen Analysenresultate bezüglich der Base $C_8H_{17}N$ und ihrer Abkömmlinge sind der erwähnten Dissertation Umbgrove's aus dem Jahre 1895 entnommen.

0,1432 g gaben 0,329 CO₂ und 0,1344 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₈ H ₁₇ N) ₂ C ₂ O ₄ H ₂	
C	62,79	62,66
H	10,46	10,42

Das *Carbamid*,

bildet bei 118° schmelzende Krystalle.

0,153 g gaben 0,3550 CO₂ und 0,1473 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₈ ON ₂	
C	63,53	63,28
H	10,58	10,69

Leitet man in eine trockne ätherische Lösung der Base Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so fällt ein schneeweisses Krystallpulver aus, das sich aus Alkohol-Aether umkrystallisiren lässt. Diese Verbindung stellt aber nicht das normale Chlorhydrat der Base vor, sondern enthält zwei Chloratome. Es hat also unter dem Einfluss überschüssiger Salzsäure Salzbildung und zugleich Anlagerung von Salzsäure an die Aethylenbindung stattgefunden und so ist das Hydrochlorid einer chlorirten Base, C₈H₁₆ClNH₂.HCl, entstanden.

Das *Dichlorhydrat* ist ziemlich luftbeständig und schmilzt bei 150°. Beim Destilliren zersetzt es sich unter Bildung später zu beschreibender Producte.

Das *normale Chlorhydrat*, C₈H₁₅NH₂.HCl, kann man durch Umsetzung des Oxalats mit seiner äquivalenten Menge Calciumchlorid oder Baryumchlorid erhalten. Es ist sehr zerfliesslich und krystallisirt schwer. Mit Platinchlorid giebt es ein bei 165° schmelzendes Doppelsalz.

Setzt man ein Molekül *Brom* zu einer wässrigen Lösung des normalen Chlorids, so verschwindet die Farbe des Broms. Dampft man jetzt die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein, so entweichen grosse Mengen von Halogenwasserstoff.

Natronlauge macht aus dem Rückstande eine in Wasser ziemlich lösliche *neue* Base frei, welche bei 145—147°, also 20° niedriger als die Ausgangsbasis siedet und um zwei Atome Wasserstoff ärmer ist.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{15}N$	
C	76,80	76,66
H	12,00	12,35

$$d = 0,838, n_D = 1,44104 \text{ bei } 20^\circ.$$

$$M = 39,39 \text{ (berechnet für } C_8H_{14}NH = 40,13).$$

Das *Pikrat* dieser Base schmilzt bei 139°, das *Oxalat* bei 141°.

Die Vorgänge, welche sich bei den eben beschriebenen Reactionen abspielen, sind ziemlich durchsichtig. Dem Methylheptenon hatte ich (im Rückschluss auf seine leichte Ueberführbarkeit in Metahydroxylol) bei seiner Entdeckung die Formel

zugeschrieben²⁹⁾. Es hat sich aber bekanntlich zeigen lassen³⁰⁾, dass die Aethylenbindung nicht in $\beta\gamma$ -, sondern in $\gamma\delta$ -Stellung sich befindet. Das Keton hat demnach die Formel

sein *Oxim* ist $(CH_3)_2C:CH.CH_2CH_2C(:NOH)CH_3$ und die daraus durch Reduction entstehende *Base* $C_8H_{17}N$

deren Bromadditionsproduct muss sein:

Aus diesem Bromid kann man sich in mehrfacher Weise unter Abspaltung von zwei Molekülen BrH die Bildung einer Base $C_8H_{16}N$ denken. Bezeichnet man die Stelle des N-Atoms mit 1, so kann das am Kohlenstoffatom 5 oder 6 stehende Bromatom mit Amidwasserstoff austreten. Dabei entsteht ent-

²⁹⁾ Diese Annalen **258**, 323 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1573.

³⁰⁾ Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2115, 2126.

weder eine pentacyklische oder hexacyklische secundäre gesättigte gebromte Base, die unter Verlust von einem Molekül HBr in eine ungesättigte cyklische secundäre Base übergehen müsste. Man käme so für die Base zu den Formeln

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ist noch zu treffen.

Dabei ist sehr zu berücksichtigen, dass Merling³¹⁾ aus den Halogenwasserstoff-Additionsproducten ganz analog gebauter, ungesättigter Basen zu Pyrrolidinen, also zu Fünfringen gelangt ist. Lehrreich ist folgende Nebeneinanderstellung:

Man sieht nun bei einem Vergleich der Reactionsfolge, dass die Base aus Methylheptenonoxim zwar ganz analog gebaut ist, wie das Butallylmethylcarbinamin Merling's, dass aus ersterer aber doch kein analog gebautes Endproduct entstehen würde, selbst wenn man die ursprüngliche Bildung eines Pyrrolidinringes annimmt.

Methylheptenonoxim und Phosphorpentoxyd.

Das Studium dieser Reaction habe ich gemeinsam mit Herrn Stud. Ad. Gilbert in Angriff genommen. Es wurde

³¹⁾ Diese Annalen **264**, 327.

genau so verfahren, wie es im vorigen Abschnitte für die Umsetzung des Thujaketoxims mit Phosphorpentoxyd beschrieben worden ist.

Als Hauptproduct der Einwirkung wurde eine Base vom Siedep. 183° und pyridinartigem Geruch isolirt.

I. 0,1211 g gaben 0,3452 CO_2 und 0,1212 H_2O .

II. 0,1518 g „ 0,4315 CO_2 „ 0,1484 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$	Gefunden	
		I.	II.
C	78,05	77,74	77,52
H	10,57	11,12	10,86

Das *Pikrat* der Base, durch Fällung ätherischer Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäurelösung dargestellt, schmilzt bei $149\text{--}150^{\circ}$ unter Zersetzung.

I. 0,1314 g gaben 0,2314 CO_2 und 0,0619 H_2O .

II. 0,0714 g „ 0,1257 CO_2 „ 0,0324 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{N}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	47,72	48,03	48,01
H	4,54	5,23	5,04

Das *Platindoppelsalz* zersetzt sich vor dem Schmelzen.

0,2246 g gaben 0,0658 Pt.

	Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	29,72	29,30

Das *Goldsalz* bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 164° bis 165° unter Zersetzung.

0,0977 g gaben 0,0418 Au.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$	Gefunden
Au	42,55	42,78

Man hat es hier höchstwahrscheinlich mit einem Dihydrocollidin zu thun.

Verbindungen von diesem Typus sind noch wenig bekannt³²⁾.

³²⁾ Zu vergleichen sind u. a. auch die Arbeiten von Lipp, diese Annalen **289**, 173; **294**, 135.

Hantzsch³³⁾ hat ein Dihydrocollidin vom Siedep. 175—180° beschrieben, dessen Goldsalz sich freiwillig zersetzt.

Die Ringschliessung aus dem Methylheptenonoxim kann man sich in verschiedener Weise vollzogen vorstellen, je nachdem sie direct erfolgt oder eine Beckmann'sche Umlagerung vorhergeht. In letzterem Falle wäre auch die Bildung eines Fünfringes nicht undenkbar.

Ringschliessungen mit Hilfe von Oximen sind nun schon mehrfach bewirkt worden, bisher aber nur unter Anwendung von Verbindungen mit aromatischen Radicalen³⁴⁾. Die Versuche von Scholtz über die Bildung von α -Methyl- α' -phenylpyridin aus Cinnamylidenacetoxim zeigen jedoch, dass innerhalb der Fettseitenkette die Bildung eines Pyridinringes leicht erfolgen kann.

Für ein Dihydrocollidin aus Methylheptenonoxim sind die Gruppierungen

die wahrscheinlichsten.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf die Analogie aufmerksam machen, welche das Methylheptenon im Bau mit dem Allylacetone zeigt:

Allylacetone,

Methylheptenon = δ -Dimethylallylacetone.

Es war daher zu erwarten, dass das Oxim des Allylacetons entsprechend mit Phosphorperoxyd reagieren würde. Nach Versuchen, die Herr F. Stechele angestellt hat, bildet sich bei der Reaction in der That eine Base; dieselbe scheint aber nicht der Pyridinreihe anzugehören.

³³⁾ Diese Annalen **215**, 44.

³⁴⁾ N. Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 922; E. Bamberger und C. Goldschmidt, ebenda **27**, 1954, 2795; **28**, 818; M. Scholtz, ebenda **28**, 1726; **32**, 1935.