Ueber Reduction α,β -ungesättigter Ketone;

von *C. Harries* und *Friedrich Hübner*.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingelaufen am 7. Mai 1897.)

Während die Reduction bei gesättigten Ketonen einfach verläuft und zunächst immer nur zwei Producte, den zugehörigen secundären Alkohol und durch Zusammentritt zweier Moleküle des Ketons in der Carbonylgruppe die Pinakone erzeugt, weichen hierbei die α,β -ungesättigten Ketone erheblich ab.

Das Mesityloxyd

war der erste derartige Körper, dessen Verhalten gegenüber reducirenden Agentien untersucht wurde. A. v. Baeyer¹⁾ behandelte dasselbe in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und erhielt als Reductionsproduct ein Oel, dem er die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ beilegte. Er erklärte den Vorgang so, dass aus dem Mesityloxyd zunächst ein Alkohol, der Mesitalkohol, und danach aus je zwei Molekülen davon unter Wasserabspaltung der Mesitäther entstehe.

Claisen²⁾ führte die Baeyer'sche Untersuchung weiter, stellte aber bei wiederholten Analysen die Zusammensetzung des Oeles auf $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ fest. Er nahm an, dass je zwei Moleküle Mesityloxyd durch die Reduction ein Atom Sauerstoff verlieren und nannte dem entsprechend seine neue Verbindung Desoxymesityloxyd. Eine Constitutionsformel gab er derselben nicht. Zugleich mit dem Mesityloxyd bearbeitete er auch das Phoron $(\text{CH}_3)_2 : \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{C} : (\text{CH}_3)_2$. Bei der Reduction mit Natriumamalgam erhielt er nur harzartige Producte, ebenso wie Baeyer, der dieselben Versuche schon vorher angestellt hatte. Die Behandlung des Phorons mit Zink und Schwefel-

¹⁾ Diese Annalen **140**, 299.

²⁾ Diese Annalen **180**, 7.

säure lieferte jedoch einen wohlcharakterisirten festen Körper $C_{18}H_{28}O$, dessen Entstehung er ebenso wie die des Desoxymesityloxyds erklärte und den er deshalb Desoxyphoron nannte.

Im vorigen Jahre hat W. Kerp³⁾ die Untersuchung des Mesityloxyds wieder aufgenommen; er fand, dass bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf eine wässrig-ätherische Lösung von Mesityloxyd neben höher siedenden Condensationsproducten das vollständig hydrierte Product, das Methylisobutylcarbinol, entstehe:

Fast gleichzeitig hiermit veröffentlichte der Eine von uns in Gemeinschaft mit G. Eschenbach⁴⁾ eine Abhandlung, in der gezeigt wurde, dass das Benzylidenaceton $C_6H_5.CH=CH.CO.CH_3$, ein aromatisches Analogon des Mesityloxyds, bei vorsichtiger Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff an der doppelten Bindung bis zu 30 pC. in Benzylaceton übergeführt werde:

Dann wurde aber auch ein fester Körper isolirt, der sich bei näherer Untersuchung als ein neues Product der Reduction erwies und dessen Entstehung sich in folgender Reaktionsgleichung erklären liess:

In der genannten und einer daran anschliessenden⁵⁾ Abhandlung sind die Gründe ausführlich dargelegt worden, welche die Annahme nothwendig machten, dass die Reduction gerade in dieser Weise verlaufen sei.

Dieses 4,5-Diphenyloctan-2,7-dion ist ein Abkömmling der von Perkin jun.⁶⁾ und seinen Mitarbeitern⁷⁾ untersuchten

³⁾ Diese Annalen **290**, 132.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 380.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2121.

⁶⁾ Perkin jun., Journ. chem. Soc. **57**, 211, 241; **61**, 62.

⁷⁾ Kipping, Journ. chem. Soc. **63**, 85; **65**, 483.

1,6-Diketone, deren einfachster Repräsentant das Diacetylbutan ist. Es entsteht aus dem Aethylendiacetessigester bei der Behandlung mit Natriumalkoholat:

Das Diacetylbutan geht sehr leicht in eine um die Elemente des Wassers ärmere cyclische Verbindung über, welcher Perkin jun. folgende Formel beilegt:

Zu dieser Annahme gelangte er dadurch, dass sich das Oxim des Ketons bei der Beckmann'schen Umlagerung in eine isomere Base verwandeln liess, der er folgende Constitution zuwies:

In dem Acetylaminocyclopenten haftet aber die Acetylgruppe sehr fest, so dass Perkin auch folgende Formel in den Bereich der Discussion zog:

Eine genauere Untersuchung über die Constitution dieser Verbindungen hat er aber nicht angestellt.

Das von dem Einen von uns und G. Eschenbach entdeckte 4,5-Diphenyloctan-2,7-dion geht nun unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, so beim Stehen in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat, ebenfalls durch Abspaltung von Wasser in ein cyclisches Gebilde über.

Dieser Vorgang konnte in zweierlei Weise formulirt werden:

In der Interpretation des Reduktionsvorganges beim Benzylidenaceton war auch der Schlüssel zu der Erklärung der Constitution des Productes $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$, welches Claisen bei der Reduction des Mesityloxyds gewonnen hatte, enthalten.

Man brauchte nur anzunehmen, dass zuerst zwei Moleküle Mesityloxyd analog dem bei dem Benzylidenaceton beobachteten Vorgange in der doppelten Bindung unter Addition von zwei Atomen Wasserstoff zusammentreten und dass dann gleichzeitig intramolekular ein Molekül Wasser bereits ohne die Einwirkung von Natriumalkoholat abgespalten werde.

Der Vorgang liess sich in folgenden Formeln veranschaulichen:

Man gelangt dann ebenfalls zu einem Körper $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$, dessen elementare Zusammensetzung mit den Resultaten der Claisen'schen Analysen in Einklang steht.

Die Bildung eines Oxims $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$, welche die in dieser Verbindung vorhandene Ketongruppe anzeigte, bestätigte eine solche Auslegung. Jetzt gelang es uns mit Hülfe

dieses Oxims, nach folgender Methode einen sicheren Beweis für die in Formel II gegebene Constitution des Reductionsproductes des Mesityloxyds zu liefern.

Bei dem Versuche, die Oximgruppe durch Kochen mit verdünnten Säuren abzuspalten und das Keton $C_{12}H_{20}O$ in reinem Zustande zu erhalten, bemerkten wir, dass schon nach kurzem Kochen hierbei eine Veränderung in ganz anderer Richtung erfolgte, als von uns zunächst beabsichtigt war.

Es bildet sich ausserordentlich leicht ein basisches Product $C_{12}H_{21}NO$, welches anscheinend analog der Verbindung zusammengesetzt ist, welche Perkin jun. durch Behandlung seines Oxims mit Eisessig und Salzsäuregas gewann. Da sich unsere Base bei fortgesetztem Erhitzen mit den gleichen Mineralsäuren weiterhin in ein indifferentes Oel, einen Alkohol der Formel $C_{10}H_{18}O$, Ammoniak und Essigsäure zerlegt, so glauben wir, den Vorgang in folgender Weise erklären zu können:

Die Base ist hiernach ein Product der Beckmann'schen Umlagerung unter der Einwirkung der Mineralsäure auf das Oxim. Es entsteht das Acetylaminopentamethylcyclopenten, welches weiterhin durch die Säure verseift wird in Ammoniak, Essigsäure und Pentamethylcyclopentanol.

In dieser leichten Umlagerung des Oxims scheint uns der Beweis geliefert zu sein, dass das Claisen'sche Desoxymesityloxyd $C_{12}H_{20}O$ nicht einen siebengliedrigen, sondern einen fünfgliedrigen ringförmigen Atomcomplex enthält, da diese Reaction sich bei ersterem nicht in ungezwungener Weise erklären lässt.

Endlich war noch festzustellen, dass in dem Desoxymesityloxyd wirklich die durch Zusammentritt zweier Moleküle Mesityloxyd in der doppelten Bindung entstandene Atomgruppierung

vorhanden ist. Zu diesem Zwecke wurde das Pentamethylcyclopentenol mit Eisessig und Chromsäure behandelt. Wir gewannen hierbei eine krystallinische Säure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, welche sich nach Zusammensetzung und Eigenschaften in jeder Beziehung als identisch mit der von Auwers und Victor Meyer⁸⁾ synthetisch hergestellten Tetramethylbernsteinsäure erwies. Hiermit ist in glatter Weise die oben angegebene Atomgruppierung ermittelt, da sich die Reaction in folgender Weise vollziehen dürfte:

Solche Aufspaltungen hydrirter Ringsysteme durch Oxydation sind schon anderweitig vorgenommen worden. So erhielt Hagemann⁹⁾ beim Methylcyclohexenon in analoger Weise Bernsteinsäure:

Durch den soeben geschilderten Abbau des Desoxymesityloxyds ist endgültig folgende Constitution für dasselbe bewiesen:

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2011; **23**, 293.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 876.

Demnach kommt dem ringförmigen Körper, welcher durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das 4,5-Diphenyloctan-2,7-dion entsteht, die analoge Formel zu:

Die Bildung eines siebengliedrigen Ringes war in der ersten Abhandlung deswegen mit zur Discussion gezogen worden, weil diese Verbindung bei der Behandlung mit Brom und Alkali kein Bromoform lieferte, was man eigentlich erwarten sollte, wenn in ihr die Acetylgruppe enthalten war. Auch das Reductionsproduct des Mesityloxyds zeigt die gleiche Eigenschaft, es wird bei dieser Reaction nur eine sehr kleine Menge Bromoform und einer öligen Säure gebildet. Vielleicht ist dieses Verhalten auf sterische Gruppierungen des Moleküls zurückzuführen. Denn auch die Oximierung des Desoxymesityloxyds geht nur schwer von statten.

Ogleich nämlich nach den analytischen Resultaten anzunehmen ist, dass die von 210—230° siedende Fraction, welche etwa 75 pC. der Gesamtausbeute vom Reductionsproducte des Mesityloxyds beträgt, zum grossen Theil aus dem Keton $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ besteht, so gelingt es dennoch nicht, daraus die entsprechende Quantität an Oxim zu erhalten. Zunächst erzielte man stets eine Ausbeute von höchstens 35 pC., während die Analyse des unverändert gebliebenen Theiles noch auf die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ stimmende Werthe ergab.

Dagegen scheint sich das niedere Homologe, das Perkinse Methylcyclopentenäthanon,

leicht in das zugehörige Oxim umwandeln zu lassen.

Diese Beobachtungen stehen indessen im Einklange mit Erfahrungen, die Veith und Davies¹⁰⁾ und später F. Baum¹¹⁾

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3546.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3207.

im Victor Meyer'schen Laboratorium gemacht haben. Sie fanden, dass Acetomesitylen und gleichartig constituirte Ketone der aromatischen Reihe beim Behandeln mit Hydroxylamin überhaupt keine Oxime liefern, und zogen hieraus den Schluss, dass in der Orthostellung zur Ketongruppe befindliche Methyle die Oximbildung verhindern oder wenigstens erschweren. Wenn auch diese Beobachtungen bisher nur bei Derivaten des Benzols gemacht wurden, so liegt die Vermuthung nahe, dass hydrirte Ringsysteme sich ähnlich verhalten können. Des Vergleichs halber stellen wir die Formel des Acetomesitylens mit der unsrigen in derselben räumlichen Anordnung zusammen:

Man sieht alsdann, dass hier ganz ähnliche sterische Verhältnisse obwalten.

Während in der Orthostellung zur Ketongruppe befindliche Alkyle die Bildung von Oximen erschweren, scheinen sie dagegen die Umlagerungsfähigkeit der Oximgruppe selbst befördern zu können. So erhielten Veith und Davies bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetomesitylen statt des Acetomesitylenoxims gleich das Acetmesidin $C_9H_{11}NH.CO.CH_3$, welches das Product der Beckmann'schen Umlagerung vom Acetomesitylenoxim ist. Aehnliche Erscheinungen treten auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Desoxymesityloxyd zu Tage. Denn wir gewannen hierbei neben dem krystallinischen Oxim noch eine beträchtliche Menge eines basischen Oeles, welches sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von zwei Substanzen herausstellte. Die Beckmann'sche Umlagerung

kann sich hier nämlich nach zweierlei Richtungen hin vollziehen, wie durch folgende Formeln veranschaulicht wird:

Das erstere Product ist identisch mit der Base, welche bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf das Desoxymesityloxim entsteht, das zweite charakterisirten wir als solches durch seine Spaltungsproducte.

Unter dem Einflusse von Säuren scheint sich auch das fünf Methylgruppen enthaltende Desoxymesityloxim viel leichter umzulagern, als sein niederes Homologes, das Perkin'sche Methylcyclopentenäthanonoxim.

Wir weisen hier auf einige Beziehungen hin, welche sich beim Vergleich des Desoxymesityloxyds mit dem Kampher ergeben. Auch der Kampher besitzt drei Methyle an einem fünfgliedrigen Ringe. Das Kampheroxim bildet sich ebenfalls ziemlich schwer, während es ausserordentlich leicht bei Gegenwart von Säuren Umwandlungen erleidet. Sollte diese Eigenschaft nicht auf eine benachbarte Stellung der Methyle zur Carbonylgruppe, wie sie die Bredt'sche Formel wiedergiebt, hindeuten?

Folgende eigenthümliche Beobachtung machten wir noch bei der Reduction des Mesityloxyds. Wird dasselbe mit Aluminiumamalgame reducirt und die Fraction des Reductionsproductes vom Siedep. $210-230^\circ$ mit Hydroxylamin behandelt, so resultirt ein durchaus einheitliches Oxim vom Schmelzpunkt $156-157^\circ$, wie schon früher mitgetheilt wurde. Wendet man dagegen als Reductionsmittel 2,5 procentiges Natriumamalgame

an und neutralisirt sorgfältig die Lösung durch Zusatz von verdünnten Säuren, so entsteht ein Oel, welches anscheinend ganz gleiche Eigenschaften besitzt, wie das bei der Behandlung mit Aluminiumamalgam gewonnene Product. Bei der Oximierung der Fraction von 210—230° wurde aber ein Gemisch von zweierlei Oximen erzeugt, welche bei gleicher elementarer Zusammensetzung ein sehr ähnliches physikalisches Verhalten anzeigen. Beide Körper schmelzen bei derselben Temperatur, verreibt man sie indessen zusammen, so sinkt der Schmelzpunkt um circa 30°. Die Oxime unterscheiden sich ausser in der Krystallform noch in ihren Chlorhydraten.

Für den vorhin geschilderten Abbau wurde nur dasjenige krystallinische Hydroxylaminderivat gewählt, welches schon früher von Harries und Eschenbach beschrieben worden ist. Eine gleiche Untersuchung der neuen Verbindung wird vielleicht Aufschluss über die hier vorliegende Art der Stereoisomerie ertheilen.

Mit der Erklärung der Constitution des Desoxymesityloxyds ergibt sich auch diejenige des Reductionsproductes vom Phoron, des Desoxyphoron $C_{18}H_{28}O$. Wir deuten sie in folgender Weise:

Gemäss der von uns aufgestellten Formel zeigt der Körper seine Ketonnatur darin, dass er mit Hydroxylamin reagirt und eine Verbindung $C_{18}H_{28}NOH + H_2O$ bildet. Das Desoxyphoron wird von Natriumamalgam nicht weiter reducirt, dagegen von Zinkstaub und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung in zwei

neue Producte umgewandelt. Das eine davon besitzt die Formel $C_{36}H_{58}O_2$, reagirt nicht mehr mit Hydroxylamin und scheint das Desoxyphoronpinakon zu sein:

Um die Allgemeinheit des Reduktionsvorganges weiter festzustellen, wurde noch das Benzylidenacetophenon

untersucht. Dasselbe hat früher schon Schneidewind¹²⁾ mit Zinkstaub und Eisessig reducirt und dabei als Hauptproduct das durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff an der doppelten Bindung entstehende Benzylacetophenon erhalten:

Er beobachtete als Nebenproduct eine hoch schmelzende, schwer lösliche Substanz. Wir nahmen diese Untersuchung wieder auf, in der Erwartung, dass in letzterem Körper das durch Zusammentritt zweier Moleküle Benzylidenacetophenon entstandene Diketon vorliege:

Die Resultate der Analyse bestätigten zwar unsere Vermuthung, allein eine nähere Bestimmung der Constitution dieses Körpers musste seiner Schwerlöslichkeit halber vorläufig aufgegeben werden.

Während die Reduction des Benzylidenacetophenons mit Eisessig und Zinkstaub nur die doppelte Bindung verändert, wird durch Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung auch die Ketongruppe umgewandelt. Diese Beobachtung steht im Einklange mit früheren Untersuchungen von Harries und

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1325.

(G. Busse¹³⁾), welche gezeigt haben, dass o-Cumarphenylketon bei der Reduction mit Natriumamalgam durch Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff in den hydrirten secundären Alkohol übergeht:

Diese Verschiedenheit im Verhalten des o-Cumarphenylketons vom Benzylidenaceton, o-Cumarmethyl- und o-Cumarpropylketon, welche zunächst immer nur an der doppelten Bindung durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff reducirt werden, wurde auf den acidificirenden Einfluss der der Carboxyl- benachbarten Phenylgruppe zurückgeführt.

Ausser dem Benzylacetophenonalkohol entsteht bei der Reduction des Benzalacetophenons mit Natriumamalgam noch ein hochschmelzendes Condensationsproduct, welches verschieden von dem von Schneidewind beobachteten Körper ist. Dasselbe konnte genauer untersucht werden, und wir halten es darnach für das innere Pinakon des durch Zusammentritt von zwei Molekülen Benzylidenacetophenon zunächst entstehenden Diketons:

Zum Schlusse stellen wir die bisher bei der Reduction der α,β -ungesättigten Ketone erhaltenen Resultate in folgender Uebersicht zusammen:

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 501; **29**, 375.

Experimenteller Theil.**I. Reduction des Mesityloxyds.**

Desoxymesityloxyd (*A¹-Cyclopenten-2-methyl-4-dimethyl-5-dimethyl-1-äthanon*),

1. *Reduction mit Natriumamalgam.* 100 g Mesityloxyd werden mit etwa dem dreifachen Volumen Alkohol gemischt und zu dieser Mischung nach und nach in kleinen Portionen 940 g 2,5procentiges Natriumamalgam unter kräftigem Schütteln und guter Kühlung hinzugefügt. Während dieser Operation sorgt man durch vorsichtigen Zusatz von fünfprocentiger Schwefelsäure dafür, dass die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer bleibt. Sobald das Mesityloxyd sich in Folge der wässrigen Schwefelsäure auszuschcheiden beginnt, wird es wieder durch Alkohol in Lösung gebracht. Wenn nach mehrstündigem Schütteln alles Amalgam verbraucht ist, wird das Ganze mit der fünf-fachen Menge Wasser verdünnt und wiederholt ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt ein Oel zurück, welches etwas unverändertes Ausgangsmaterial enthält und in der Hauptsache zwischen 200° und 240° siedet. Die Ausbeute an dieser Fraction beträgt 60—70 pC.

Bei der näheren Untersuchung der eben geschilderten Reduction hat sich ergeben, dass nicht mehr Amalgam angewandt werden darf, als einem Atom Wasserstoff auf einem Molekül Mesityloxyd entspricht. Wurde die doppelte Menge verbraucht, so siedete das Reductionsproduct zwar im Wesentlichen zwischen denselben Temperaturgrenzen, lieferte aber beim Behandeln mit Hydroxylamin nur eine sehr schlechte Ausbeute an krystallisiertem Oxim.

2. *Reduction mit Aluminiumamalgam.* Dieselbe wurde mit einer kleinen Abänderung nach der Vorschrift von Harries und Eschenbach ausgeführt.

100 g Mesityloxyd werden in ungefähr der dreifachen Menge gewöhnlichem Aether gelöst und hierzu nach und nach 150 g Aluminiumamalgam zugegeben. Wird die Reaction zu heftig, so wird mit Eis gekühlt. Nach Beendigung derselben lässt man noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtrirt und kocht den Aluminiumschlamm fünf bis sechs Mal mit Aether aus. Von den vereinigten ätherischen Auszügen wird der Aether verdampft, der Rückstand fractionirt. Der Siedepunkt des Oeles liegt in denselben Graden, wie derjenige des bei der Reduction mit Natriumamalgam erhaltenen Productes.

Das von 210—230° siedende Desoxymesityloxyd ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von ausgesprochenem Geruch nach Kampher, der etwas pfefferminzartig ist. Der Hauptinhalt dieser Fraction ist der Körper $C_{12}H_{20}O$, wie die Analysen von Claisen seinerzeit ergeben und wie die von uns jetzt ausgeführten bestätigt haben.

Gegen *oxydirende Agentien* ist das Acetylpentamethylcyclopenten recht stabil. Die Acetylgruppe lässt sich mit Brom und Natronlauge nur wenig verändern.

Zu diesem Zweck wurden 5 g davon in Methylalkohol mit einer verdünnten wässrigen Lösung von 13,5 g Brom und 9,5 g Aetzkali zwei Stunden bei circa 50° digerirt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der grösste Theil des Reactionproductes war unangegriffenes Ausgangsmaterial und ging in den Aether über. Die wässrige Lösung wurde im Vacuum concentrirt, dann mit Natriumsulfit versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Die sehr geringe Menge des Oeles, welche sich dabei abschied und durch Aether isoliren liess, besass sauren Charakter, löste sich in Natronlauge, Ammoniak und gab ein in Wasser schwer lösliches Silber- und Bleisalz. Wegen der geringen Ausbeute wurde der Körper nicht weiter untersucht.

Verhalten des Desoxymesityloxyds gegen Hydroxylamin.

Wie wir in der Einleitung berichteten, erhielten wir aus der Fraction 210—230° vom Reductionsproducte mit Natrium-

amalgam zwei anscheinend stereoisomere Oxime, während aus derselben Fraction des Reductionsproductes mit Aluminiumamalgam nur eins derselben entstand.

α -Pentamethylcyclopentenäthanonoxim = $C_{12}H_{20}NOH + H_2O$,

Je 10 g des Oeles¹⁶⁾ vom Siedep. 210—230° aus der Reduction des Mesityloxyds mit Aluminiumamalgam werden in etwa der vierfachen Menge Alkohol gelöst und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 6,4 g Aetzkali 24 Stunden im Einschlussrohre bei der Temperatur des siedenden Wasserbades erhitzt. Das Reactionsproduct wird durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure abgeschieden und der Flüssigkeit durch Aether entzogen. Nach dem Abdampfen des Aethers bleibt ein Syrup zurück, der nach einigem Stehen theilweise krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden an der Saugpumpe abgesaugt und scharf abgepresst. Die erste Ausbeute an Rohproduct beträgt 25—30 pC. vom Ausgangsmaterial, bei längerem Stehen scheidet sich aus dem Oel noch eine weitere Portion desselben Körpers ab.

Eine Reihe von Versuchen ergab, dass im Wesentlichen bessere Ausbeuten erzielt werden, wenn in kleinen Quantitäten, 5 g, gearbeitet wird; in diesem Falle genügt schon 20 stündiges Kochen auf dem Wasserbade bei gewöhnlichem Druck, um eine Ausbeute an Oxim bis zu 30 pC. vom Ausgangsmaterial zu erreichen. Ein Versuch, 100 g Keton auf einmal im Autoclaven bei 100° zu oximiren, lieferte nur 20 pC. Oxim.

Der Körper stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, eine weisse Krystallmasse dar, welche mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig und in heissem Wasser in geringem Grade löslich ist. Beim

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 380.

kurzen Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure bleibt er unverändert, beim längeren Kochen damit zersetzt er sich. Fehling'sche Lösung wird selbst bei längerem Erhitzen durch das Oxim in alkalischer Lösung nicht reducirt.

Der Schmelzpunkt liegt, wie von Harries und Eschenbach früher angegeben wurde, nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren bei $156-157^{\circ}$.

Die krystallographische Untersuchung, welche Herr Privatdocent Dr. Klautzsch, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, die Güte hatte auszuführen, lieferte folgende Resultate:

„Die Krystalle sind rhombisch, von säulenförmigem Habitus, hemimorph in der Richtung der $\bar{a}$ -Axe.

Beobachtete Formen: ∞P , P , $mP\infty$, letztere beiden Formen nur auf der einen Seite der a -Axe ausgebildet. Der Winkel zweier Prismenflächen beträgt circa 119° . Spaltbarkeit nach $\infty P\infty$ sehr vollkommen, weniger gut nach $\infty P\infty$. Die optische Axenebene liegt in $\infty P\infty$, $b = a$, $c = c$; die erste Mittellinie fällt mit der b -Axe zusammen. Auch das elektrische Verhalten bestätigt den Hemimorphismus.“

Die Analysen, welche von Harries und Eschenbach seinerzeit publicirt wurden, ergeben für die Zusammensetzung des Oxims die Formel $C_{12}H_{20}NOH + H_2O$. Das Wasser liess sich aus der Verbindung nicht durch Trocknen austreiben. Um zu sehen, ob es chemisch gebunden sei, führten wir dieselbe in ihr Chlorhydrat über.

Chlorhydrat des α -Oxims, $C_{12}H_{20}NOH, HCl + H_2O$.

3 g Oxim werden in absolutem Aether gelöst und in diese Lösung trockne gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es entsteht eine Trübung, die sich beim weiteren Einleiten wieder klärt. Wird jetzt der Aether abgedampft, so bleibt eine syrupartige

Masse zurück, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Man thut daher besser, nur so lange Salzsäure einzuleiten, als sich die Abscheidung von Oeltropfen noch vermehrt. Die im Aether suspendirten Theile sammeln sich am Boden zu einer Oelschicht, die nach längerem Stehen unter Aether krystallinisch erstarrt. Das Salz kann durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin umkrystallisirt werden. Es ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol und Essigester, ziemlich unlöslich in Ligroin, absolutem Aether und Petroläther. Beim langsamen Abdunsten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in unregelmässigen, sechsseitigen Blättchen ab. Der Schmelzpunkt liegt bei $124-125^{\circ}$. Durch Wasser wird es sofort in die Componenten zersetzt. Die Analyse ergibt, dass das Salz ebenso wie das freie Oxim mit einem Molekül Wasser krystallisirt.

I. 0,1920 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,1099 AgCl.

II. 0,3207 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 15° und 771 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{12}H_{21}NO.HCl + H_2O$		I.	II.
N	5,61	5,36	—
Cl	14,23	—	14,16

Bei der Umlagerung mit Säuren geht das Oxim $C_{12}H_{21}NO + H_2O$ in eine Base $C_{12}H_{21}NO$, des Acetylamino-pentamethylcyclopenten über, verliert also das Krystallwasser, woraus hervorzugehen scheint, dass dasselbe nur physikalisch und nicht chemisch gebunden ist.

β -Pentamethylcyclopentenäthanonoxim, $C_{12}H_{20}NOH.H_2O$.

Das Oxim des aus Mesityloxyd durch Natriumamalgam gewonnenen Productes fängt schon bei ungefähr 126° an zu schmelzen, während die letzten Reste erst gegen 156° sich verflüssigen. Die Trennung der in der rohen Substanz enthaltenen isomeren Körper ist schwierig. Wir haben sie nach folgendem Verfahren ausgeführt. Lässt man die alkoholische Lösung derselben allmählich verdunsten, so schiessen grosse

Krystalle von zwei verschiedenen Formen an. Die einen besitzen säulenförmigen Habitus, kommen zuerst heraus und sind identisch mit dem vorher beschriebenen α -Oxim. Die anderen zeigen eine tafelförmige Beschaffenheit, sind etwas leichter löslich in Alkohol und schmelzen nach mehrfachem Umkrystallisiren daraus ebenfalls bei 156—157°. Verreibt man eine Probe davon mit einer solchen der anderen Art, so sinkt der Schmelzpunkt gleich um circa 30°.

Die krystallographische Messung, die wir ebenfalls Herrn Privatdocenten Dr. Klautzsch verdanken, ergab folgende Resultate:

„Die Krystalle sind von tafelförmigem Habitus; optisch zweiaxig, ungefähr senkrecht zur Tafelfläche erfolgt der Austritt eines Curvensystems um die negative erste Mittellinie, $\rho > \nu$. Spaltbar parallel und senkrecht zur Tafelfläche. Das optische Verhalten deutet auf das rhombische System, den Messungen nach, die aber wegen vielfach auftretender Streifungen, Knickungen und sonstiger Unebenheiten keine genauen Werthe lieferten, scheinen die Krystalle eher monoklin zu sein. Letzteres System angenommen, sind beobachtet: OP , ∞P , — mP , ∞P , $\pm P$. Die optische Axenebene läge demnach in ∞P und die erste Mittellinie etwa normal zu OP . $\angle OP$: $\angle \infty P$ = circa 102° 44’.“

Wie Herr Dr. Klautzsch uns mittheilt, beabsichtigt er, eine genauere Untersuchung in einer Fachzeitschrift zu veröffentlichen.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Oxims ergab ebenfalls auf die Formel $C_{12}H_{20}NOH + H_2O$ stimmende Werthe.

I. 0,2015 g gaben 0,4986 CO_2 und 0,1978 H_2O .

II. 0,2047 g „ 11,3 cem Stickgas bei 13° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{21}NO, H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,60	67,48	—
H	10,79	10,91	—
N	6,57	—	6,49

Das β -Oxim liefert unter denselben Versuchsbedingungen, welche vorher geschildert wurden, ein *salzsaures Salz*, das bei 105—106° schmilzt und aus Alkohol-Aether in schief abgeschnittenen Tafeln von der Form eines Rhombus krystallisirt.

Bei der Oximierung der Fraction 210—230° hinterbleibt nach dem Abpressen der ausgeschiedenen krystallinischen Substanz ein braunes, öliges Product. Dasselbe wurde behufs weiterer Untersuchung der Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen. Hierbei geht der grösste Theil als wenig gefärbtes Oel über, während der Rückstand erstarrt. Derselbe wurde nach dem Umkrystallisiren als das Oxim oder Oximgemisch $C_{12}H_{21}NO, H_2O$ erkannt. Das überdestillirte Oel enthält eine stickstoffhaltige Materie. Um dieselbe zu entfernen, wurde es mit Salzsäure wiederholt durchgeschüttelt, wodurch ein Theil desselben in Lösung ging. Das in Salzsäure unlösliche Liquidum wurde getrennt und über Baryumoxyd im Vacuum destillirt. Der Siedepunkt wie die Analyse zeigten, dass es noch unverändertes Pentamethylcyclopentenäthanon war.

0,1740 g gaben 0,5117 CO_2 und 0,1763 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{20}O$	
C	80,00	80,20
H	11,11	11,26

Die salzsaure Lösung wurde zur Untersuchung der stickstoffhaltigen Substanz mit Natronlauge neutralisirt und die abgeschiedene Base ausgeäthert. Bei der Destillation des Oeles im Vacuum wurde festgestellt, dass es ein Gemisch von mehreren basischen Substanzen war. Die beiden Haupttheile siedeten bei 10—12 mm Druck zwischen 85—95° und 130—140°. Erstere Fraction ist identisch mit der später unten zu beschreibenden Base $C_{12}H_{21}NO$, welche das Umlagerungsproduct des Oxims $C_{12}H_{21}NO + H_2O$ ist. Die zweite Fraction scheint ebenfalls ein Umlagerungsproduct des Oxims, aber nach anderer Richtung hin zu sein. Da diese Umlagerung, wie oben Seite 299 erörtert, zu zwei Producten führen kann, sind zwei Möglichkeiten für die Constitution derselben gegeben:

Zur Prüfung, ob die Fraction 130—140° des basischen Antheils ein nach der Formel II aus dem Oxim entstandenes Umlagerungsproduct enthalte, wurde es zur Spaltung mit concentrirter Salzsäure gekocht. Es sollte hierbei eine Säure und Methylamin entstehen. Dies war auch thatsächlich der Fall, wir beobachteten eine kampherartig riechende Säure, die ein schwer lösliches Silbersalz lieferte, und ein stark nach Ammoniak riechendes brennbares Gas. Dieser Theil der Untersuchung ist bisher noch nicht weiter verfolgt worden.

Abbau des α -Pentamethylcyclopentenäthanonoxims.

Acetylaminopentamethylcyclopenten,

Dieser Körper ist das Product der Beckmann'schen Umlagerung des Oxims unter der Einwirkung von Mineralsäuren. Die Ausbeute hängt sehr von den Arbeitsbedingungen ab.

10 g des Oxims werden in überschüssiger concentrirter Salzsäure oder 15 procentiger Schwefelsäure gelöst und eine Stunde auf dem Sandbade am Rückflusskühler gekocht. Sobald sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltröpfchen abscheiden, unterbricht man den Process, verdünnt mit Wasser und treibt das Oel mit Wasserdampf ab. Die rückständige Lösung wird mit Natronlauge neutralisirt, wobei sich ein unangenehm intensiv basisch kampherartig riechendes Product abscheidet. Dasselbe wird ausgeäthert und im Vacuum fractionirt. Der Siedepunkt liegt bei 10—12 mm Druck bei 89—91°. Der Körper ist ein farbloses Oel, welches unlöslich in Wasser ist und von Säuren leicht aufgenommen wird. Die Ausbeute beträgt circa 50 pC.

Zur analytischen Bestimmung wurde die Base in einige Salze umgewandelt.

Jodhydrat des Acetylaminopentamethylcyclopentens, $C_{12}H_{21}NO, HJ$.

Beim Eindampfen der Base mit entfärbter rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade hinterbleibt ein brauner Syrup, aus dem beim Anreiben mit absolutem Aether und einigen Tropfen absolutem Alkohol ein krystallinisches Salz abgeschieden werden kann. Zur weiteren Reinigung wird es aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, der Schmelzpunkt liegt bei 170° .

I. 0,1930 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3163 CO_2 und 0,1200 H_2O .

II. 0,2344 g gaben 8,6 ccm Stickgas bei 15° und 754 mm Druck.

III. 0,1961 g „ 0,1432 AgJ.

	Berechnet für $C_{12}H_{21}NO, HJ$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	44,58	44,69	—	—
H	6,81	6,91	—	—
N	4,33	—	4,28	—
J	39,32	—	—	39,46

Pikrat des Acetylaminopentamethylcyclopentens,

Diese Verbindung wird erhalten, wenn eine ätherische Lösung der Base mit einer ebensolchen von Pikrinsäure gefällt wird. Es scheidet sich sofort ein gelber, fester Körper aus, der beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in blassgelben, sechsseitigen Tafeln gewonnen wird. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, zersetzt sich aber damit beim Kochen. Von heissem Alkohol, Benzol, Aceton wird es leicht, von Aether und Petroläther sehr wenig aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei $179-180^{\circ}$.

I. 0,1644 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3086 CO_2 und 0,0916 H_2O .

II. 0,2606 g gaben 0,4847 CO_2 und 0,1360 H_2O .

III. 0,2471 g „ 30,5 ccm Stickgas bei $31,5^{\circ}$ und 761 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{21}NO, C_6H_5(NO_2)_3OH$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	50,94	51,19	50,73	—
H	5,66	6,19	5,80	—
N	13,21	—	—	13,41

Das *Aurochlorat* ist schwer löslich und scheidet sich aus der verdünnten salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Goldchlorid in feinen, gelben Blättchen ab. Das *Platinat* krystallisiert beim Stehen seiner salzsauren Lösung allmählich in dicken Prismen.

Pentamethyl- Δ^1 -cyclopentenol,

Wie soeben erwähnt wurde, entsteht bei der Umlagerung des α -Oxims mit Mineralsäuren neben der Base $C_{12}H_{21}NO$ ein neutrales, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Dasselbe Product entsteht bei dieser Reaction fast ausschliesslich, wenn man das α -Oxim zwei bis drei Stunden mit 25 procentiger Schwefelsäure kocht. Ebenso wird es erhalten durch Erhitzen des Acetylaminopentamethylcyclopentens mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohre auf 110—120°. Zur Isolirung wird dasselbe zunächst im Wasserdampfströme abgetrieben und dem wässrigen Destillate durch Aether entzogen. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand siedet inconstant zwischen 190—210° und enthält noch stickstoffhaltige Beimengungen, welche von unverändertem Oxim herrühren. Zur Entfernung derselben wird das Oel mit Salzsäure tüchtig durchgeschüttelt und zeigt dann den Siedep. 190—195°. Zur vollständigen Reinigung wurde der Körper im Vacuum über Baryumoxyd destillirt, der Siedepunkt liegt bei 34 mm Druck bei 93—95° oder bei 8 mm Druck bei 60—62°. Das Pentamethylcyclopentenol stellt ein farbloses, lichtbrechendes Oel von kampherähnlichem Geruch dar, welches mit Hydroxylamin nicht reagirt.

- I. 0,2447 g gaben 0,6980 CO₂ und 0,2551 H₂O.
 II. 0,2244 g „ 0,6392 CO₂ „ 0,2340 H₂O.
 III. 0,1565 g „ 0,4469 CO₂ „ 0,1632 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₀ H ₁₈ O	I.	II.	III.
C	77,92	77,80	77,68	77,88
H	11,69	11,58	11,59	11,59

Die Bildung des Pentamethylcyclopentens geht in folgender Weise vor sich:

Es entstehen Essigsäure und Salmiak als Nebenproducte, welche nach bekannten Methoden nachgewiesen werden konnten.

Tetramethylbernsteinsäure,

3 g Pentamethylcyclopentenol werden in 50 ccm Eisessig gelöst und dazu eine Lösung von 30 g Chromsäure in 50 ccm 50 procentiger Essigsäure gegeben, das Ganze wird am Rückflusskühler eine Stunde im Sieden gehalten. Nach Beendigung der Reaction wird ein Wasserdampfstrom hindurchgeleitet, bis das übergehende Destillat nur noch schwach saure Reaction zeigt. Dasselbe wird jetzt ungefähr zehn Mal ausgeäthert und die nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende essigsaure Lösung im Vacuum eingedunstet. Es hinterbleibt ein krystallinischer, buttersäureartig riechender Körper, der zur Reinigung in Aether gelöst und daraus durch Petroläther wieder gefällt wird. Die Säure schmilzt unter Aufschäumen bei 200°, ist äusserst leicht löslich in wässrigem Ammoniak und giebt ein schwer lösliches Silbersalz. Die Eigenschaften sind vollständig dieselben, die Victor Meyer und Auwers für die Tetramethylbernsteinsäure bekannt gemacht haben.

0,1539 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3103 CO₂ und 0,1142 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₄ O ₄	
C	55,17	54,99
H	8,05	8,24

Oxydirt man das Pentamethylcyclopentenol in etwas verdünnter Lösung, als oben angegeben wurde, so entsteht eine andere Säure, die sich dadurch von der Tetramethylbernsteinsäure unterscheidet, dass sie mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. Der Schmelzpunkt dieser krystallinischen Substanz liegt bei 119—120°. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, von Ligroin und Petroläther wird sie schwer aufgenommen. Wir verzichteten vorläufig auf eine genauere Untersuchung dieser Säure, da hauptsächlich auf die Gewinnung der für die Theorie des Reduktionsvorganges wichtigeren Tetramethylbernsteinsäure Gewicht gelegt wurde.

Durch Kaliumpermanganat wird das Pentamethylcyclopentenol auch beim Erwärmen sehr schwer angegriffen.

Reduction des α -Pentamethylcyclopentenäthanonoxims.

Chlorhydrat des Aminoäthylpentamethylcyclopentans,

4 g des α -Oxims werden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung nach und nach 20 g metallisches Natrium eingetragen. Wenn alles Natrium verschwunden ist, wird das Ganze mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser angerührt, mit Alkali übersättigt und die hierdurch in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf abdestillirt. Das Destillat wird wiederum mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende feste Chlorhydrat wird in absolutem Alkohol gelöst und durch Aether wieder gefällt. Ausbeute 2,5 g reines Pro-

duct. Zur Analyse wurde das Salz noch mehrfach umkrystallisirt, der Schmelzpunkt liegt bei 214—215°. Es ist in Wasser, Alkohol, Benzol leicht, in Aether nicht löslich.

Die Werthe der Analyse deuten darauf hin, dass nicht nur die Oximgruppe, sondern auch die doppelte Bindung des Cyclopentenkerns reducirt worden ist.

I. 0,1370 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3291 CO₂ und 0,1420 H₂O.

II. 0,1389 g gaben 7,8 ccm Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₂ H ₂₅ N, HCl	Gefunden	
		I.	II.
C	65,60	65,51	—
H	11,85	11,52	—
N	6,38	—	6,54

Zur weiteren Charakterisirung wurde die Base in das Bromhydrat übergeführt.

Bromhydrat des Aminoäthylpentamethylcyclopentans,

Die Base wurde mit Bromwasserstoffsäure eingedampft und der Rückstand mit Alkohol-Aether umkrystallisirt. Es scheidet sich dabei in schönen sechsseitigen Tafelchen ab, während es aus absolutem Alkohol beim allmählichen Verdunsten in centimetergrossen Tafeln von Rhombenform herauskommt. Der Schmelzpunkt liegt bei 187—188°.

0,1729 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,1234 AgBr.

	Berechnet für C ₁₂ H ₂₅ N, HBr	Gefunden
Br	30,30	30,37

Das *Chlorplatinat* besitzt die Zusammensetzung

und wird in schönen gelben Nadeln erhalten, wenn eine concentrirte wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt wird. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Es besitzt keinen Schmelzpunkt, fängt aber schon bei 100° an, sich zu zersetzen.

0,1720 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,0434 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$2(C_{13}H_{15}N, HCl)PtCl_4$	
Pt	25,06	25,23

II. Reduction des Phorons.

Desoxyphoron,

Claisen hat das Desoxyphoron durch Reduction des Phorons mit Zinkstaub und Schwefelsäure erhalten. Wir reducirten das Phoron mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung.

100 g Phoron werden in Alkohol gelöst und hierin nach und nach 700 g 2,5 procentiges Natriumamalgam eingetragen. Dabei wird, ebenso wie beim Mesityloxyd, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure dafür gesorgt, dass die Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Nach der Isolirung des entstandenen Productes hinterbleibt ein hellgrünes Oel, das theilweise in langen Nadeln erstarrt. Die Krystalle werden an der Saugpumpe abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an diesem reinen Producte beträgt 11 g. Der Schmelzpunkt liegt, wie von Claisen beobachtet wurde, bei 108° bis 109° , und die Analyse lieferte dieselben Werthe.

0,2115 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,6426 CO_2 und 0,2087 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{28}O$	
C	83,08	82,86
H	10,77	10,97

. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode von Raoult im Beckmann'schen Apparate bestätigte die Molekulargrösse $C_{18}H_{28}O$.

0,2017 g, in 30 g Benzol gelöst, erniedrigten den Gefrierpunkt um $0,140^\circ$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{28}O$	
M	260	240

Eine Lösung von Desoxyphoron in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig entfärbt hinzugeotropftes Brom sofort unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure.

Hydroxylaminverbindung des Desoxyphorons, $C_{18}H_{31}NO_2$.

10 g Desoxyphoron werden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit einer wässrigen concentrirten Lösung von 3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2,5 g Aetzkali drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wird hernach heiss in die fünffache Menge Wasser gegossen, die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisiren daraus kuglig angeordnete Nadeln. Die Ausbeute beträgt etwa 8 g.

Der Körper ist leicht in Alkohol, Benzol, Aceton, mässig in Petroläther, schwerer in kaltem Alkohol löslich, von Säuren wird er leicht, von Natronlauge nicht aufgenommen. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist in der Kälte gelb und wird beim Erwärmen schön dunkelroth.

Die Substanz ist mit Wasserdämpfen wenig flüchtig und reducirt im Unterschied zum Oxim des Desoxymesityloxyds Fehling'sche Lösung schon bei mässigem Erwärmen. Der Schmelzpunkt liegt bei 133—134°.

I. 0,1793 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,4844 CO_2 und 0,1736 H_2O .

II. 0,2063 g gaben 0,5548 CO_2 und 0,1988 H_2O .

III. 0,1589 g „ 7 ccm Stickgas bei 28° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{31}NO_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	73,72	73,68	73,34	—
H	10,58	10,76	10,71	—
N	4,77	—	—	4,84

Eine um ein Molekül Wasser ärmere Verbindung konnte nicht erhalten werden, da sich der Körper durch längeres Trocknen bei 100° zersetzte. Bei ganz kurzem Kochen mit 25 procentiger Schwefelsäure wird die Hydroxylamingruppe abgespalten und das Desoxyphoron regenerirt, daneben konnten keinerlei Umlagerungs-

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

0,1838 g, gelöst in 30 g Benzol, erniedrigten den Gefrierpunkt des letzteren um 0,05°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{36}H_{58}O_2$	
M	522	613

Wir begnügten uns mit dieser Zahl, da sie hinreichend zeigt, dass hier die doppelte Molekulargrösse vorliegt.

Das neben dem Pinakon bei der Reduction des Desoxyphorons entstandene Oel wurde durch Destillation im Vacuum rectificirt. Es siedet ganz constant bei 9—10 mm Druck bei 121—122° und erstarrt dann zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die im Capillarrohre den Schmelzp. 22—23° besitzt. Die Ausbeute beträgt etwa 30 pC. Obgleich diese Verbindung einen durchaus einheitlichen Charakter besitzt, lieferten die Analysen untereinander schwankende Werthe, und wir sehen deswegen von der Aufstellung einer Formel ab. Wahrscheinlich liegt der secundäre Alkohol des Desoxyphorons vor.

Die Ausbeute an Desoxyphoron bei der Reduction des Phorons beträgt nur 11 pC. Wir untersuchten deshalb das als Hauptproduct hierbei entstehende Oel. Zu diesem Zwecke wurde es bei einem Drucke von 9—10 mm der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge geht bei 150—160° über, während als Rückstand erhebliche Quantitäten einer dicken, braunen, sehr hoch siedenden Substanz hinterbleiben. Aus der Fraction 150—160° scheiden sich nach einigem Stehen nicht unbedeutliche Mengen weisser Krystalle ab, die noch aus Desoxyphoron bestehen. Nach dem Abpressen derselben und mehrfachem Destilliren dieser Fraction wird der Siedepunkt constant und liegt bei 8—10 mm bei 137—139°. Man gewinnt so ein gelblich gefärbtes Oel, welches Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung entfärbt und mit Hydroxylamin ein Oxim bildet. Die Ausbeute beträgt circa 50 pC. vom angewandten Ausgangsmaterial.

Vielleicht entsteht der Körper bei der Reduction des Phorons durch Zusammentritt von zwei Molekülen desselben, während sich gleichzeitig eine Isopropylidengruppe abspaltet:

I. 0,2747 g gaben 0,8245 CO_2 und 0,2650 H_2O .

II. 0,2355 g „ 0,7042 CO_2 „ 0,2278 H_2O .

	Berechnet für $C_{15}H_{24}O$	Gefunden	
		I.	II.
C	81,82	81,86	81,55
H	10,91	10,72	10,75

III. Reduction des Benzylidenacetophenons.

Reduction mit Natriumamalgam.

100 g Benzylidenacetophenon werden in fünf Liter Alkohol gelöst und in diese Lösung 1750 g 2,5procentiges Natriumamalgam eingetragen, die Flüssigkeit wird durch allmählichen Zusatz von fünfprocentiger Schwefelsäure schwach sauer gehalten. Nach Beendigung der Reduction wird das Ganze filtrirt, aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt, der Rest mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der abfiltrirte Niederschlag wird in Wasser gelöst und ebenfalls ausgeäthert. Beim Verdunsten der ätherischen Flüssigkeiten hinterbleibt eine syrupöse Masse, die theilweise krystallinisch erstarrt. Durch Waschen mit Alkohol werden die Krystalle von dem Oel leicht getrennt. Das Oel wird aus dem Alkohol durch Eindampfen gewonnen und im Vacuum fractionirt. Ein Theil siedet unter einem Druck von 20 mm bei ungefähr 200—220°, während der andere erst über 360° destillirt. Durch mehrfache Wiederholung der Destillation erhielten wir aus dem ersteren Producte ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches unzersetzt bei 330—332° unter gewöhnlichem Druck siedet. Dasselbe ist stark lichtbrechend, besitzt keinen angenehmen Geruch und reagirt nicht mit Hydroxylamin. Anscheinend liegt in diesem Körper der *secundäre Alkohol des Benzylacetophenons* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ vor, mit dessen Zusammensetzung auch die folgende Analyse in Uebereinstimmung steht.

0,2016 g gaben 0,629 CO_2 und 0,1367 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$	
C	84,90	85,09
H	7,55	7,54

Condensationsproduct

Die von dem eben beschriebenen Oel durch Alkohol getrennte Krystallmasse wird zur weiteren Reinigung in Aether aufgenommen, wobei die Hauptmenge in Lösung geht. Der nach dem Verdampfen hinterbleibende weisse Körper wird noch mehrfach aus Xylol umkrystallisirt und schmilzt dann bei 210° bis 211° . Er ist leicht in Aether, heissem Xylol und Amylalkohol, mässig in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig löslich. Er liefert weder ein Oxim noch ein Hydrazon.

I. 0,1497 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,4685 CO_2 und 0,092 H_2O .

II. 0,1521 g gaben 0,4777 CO_2 und 0,0918 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2$	I.	II.
C	85,71	85,35	85,66
H	6,67	6,83	6,71

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

0,2240 g, in 30 g Benzol gelöst, erniedrigten den Gefrierpunkt des letzteren um $0,09^\circ$.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}$	
M	420	415

Wir erwarteten, dass bei der Reduction dieser Verbindung mit Jodwasserstoff ein Kohlenwasserstoff der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{28}$, das Tetraphenylhexamethylen, entstehen würde:

Allein trotz verschiedenartig geleiteter Versuchsbedingungen gelang es nicht, ein ganz sauerstoffreies Product zu gewinnen.

Wir erhielten vielmehr einen Körper, der anscheinend durch Reduction einer Hydroxylgruppe hervorgegangen ist:

2 g des Condensationsproductes wurden in 30 g Eisessig gelöst, dazu 30 g Jodwasserstoff und 4 g rother Phosphor gegeben und das Ganze sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reductionsproduct wurde mit Wasser abgeschieden, zur Entfernung des Jods mit Sodalösung ausgekocht und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper sinterte bei 175° zusammen und schmolz bei 182° vollständig. Verschiedene Versuche ergaben das gleiche Resultat.

- I. 0,2074 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,6758 CO_2 und 0,1235 H_2O .
 II. 0,2162 g gaben 0,7040 CO_2 und 0,1323 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	89,11	88,87	88,81
H	6,93	6,62	6,80

Reduction mit Zinkstaub und Eisessig.

Das Hauptproduct der Reduction des Benzylidenacetonphenons ist hierbei das Benzylacetophenon, wie Schneidewind seinerzeit beobachtet hat, und wie wir bestätigen können. Daneben entsteht eine in Aether schwer lösliche Verbindung. Dieselbe lässt sich durch Filtration leicht von jenem trennen und krystallisirt aus siedendem Xylol in feinen Nadelchen, welche von den meisten anderen organischen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 270° .

- I. 0,2205 g, bei 145° getrocknet, gaben 0,6948 CO_2 und 0,1234 H_2O .
 II. 0,1369 g gaben 0,4316 CO_2 und 0,0773 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	86,12	85,94	85,98
H	6,22	6,22	6,28

Wahrscheinlich liegt hier das Analogon für das 4,5-Diphenyloctan-2,7-dion vor:

Wir haben uns beim Benzylidenacetophenon mit den skizzirten Versuchen begnügt, da doch allem Anschein nach Analogie mit dem Mesityloxyd und Benzylidenaceton vorhanden ist.

Ueber einige Tropeine der Triacetonaminreihe;

von *C. Harries.*

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

Das Verdienst, die Producte der Einwirkung des Ammoniak auf das Aceton genau untersucht und ihre Constitution festgelegt zu haben, gebührt Heinz¹⁾. Die cyclische Natur des Triacetonamins, als Abkömmling des Piperidins, bewies er in einwandfreier Weise durch den Abbau dieses Körpers durch Oxydation²⁾. Auch die Ketonnatur desselben wurde bereits von ihm durch die Reduction zu dem sogenannten Triacetonalkamin ermittelt.

Kraut³⁾ und Lossen⁴⁾ haben schon früher bei der Zerlegung des Atropins gefunden, dass dieses Alkaloid unter der Einwirkung von heisser Barytlösung oder Salzsäure in eine aromatische Säure, die Atropa- bzw. Tropasäure und eine Base, das Tropin, gespalten werde.

Später hat Ladenburg über das Tropin⁵⁾ umfassende Untersuchungen veröffentlicht.

Von hervorragendem Werthe sind seine synthetischen Versuche in der Tropinreihe. Er fand, dass man das Tropin durch

¹⁾ Diese Annalen **178**, 305.

²⁾ Diese Annalen **198**, 69.

³⁾ Diese Annalen **128**, 281; **133**, 87; **148**, 236.

⁴⁾ Diese Annalen **138**, 230.

⁵⁾ Diese Annalen **217**, 74; **279**, 344; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1028; **20**, 1647; **26**, 1060 und **29**, 421.