

in Salzsäure löslich ist: unter Salmiak-Abscheidung scheint sich ein Kohlenwasserstoff zu bilden. Mit 20-proc. Schwefelsäure tritt, nachdem sich die Base allmählich gelöst hat, direct Krystallisation ein. Der Schmelzpunkt des schwefelsauren Salzes lag bei 115—116°. Es löst sich leicht in Wasser und sehr leicht in Alkohol. Aus beiden Lösungen kann es mit 20-procentiger Schwefelsäure wieder ausgeschieden werden.

$C_{12}H_{21}N.H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 35.4. Gef. H_2SO_4 37.7.

Der Phenylsulfoharnstoff desamins wurde erhalten durch Einwirkung von Phenylsenföl auf das Amin. Er schied sich auf Zusatz von Ligroin ab. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 105—107°. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz der Körper bei 129—130°.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

547. E. Knoevenagel und Leo Blach:

Ueber die höhermolekularen Condensationsproducte des Acetons (alkalische Condensation des Acetons).

(Eingegangen am 18. Juni 1906.)

Auf synthetischem Wege wurde aus Acetophoron und Acetessigester von Knoevenagel und Schwartz ein Isobutenyldimethylcyclohexanon erhalten und in der voranstehenden Abhandlung beschrieben. Da es die Zusammensetzung des Xylitons, $C_{12}H_{18}O$, hat, ist es Veranlassung geworden, dass wir uns mit den höhermolekularen Condensationsproducten des Acetons beschäftigten, die durch die Einwirkung von Alkalien auf Aceton entstehen. Von diesen Condensationsproducten war ausser dem Mesityloxyd auch das nächsthöhere Condensationsproduct, das Isoacetophoron, gleichzeitig von Bredt und Rübel¹⁾, von Kerp und Fr. Müller²⁾ und von Knoevenagel und C. Fischer³⁾ aufgeklärt und mit Sicherheit als verschieden erkannt worden von dem Acetophoron, das aus Aceton durch Condensation mittels Salzsäure nach Baeyer erhalten wird. Es wurde deshalb von Kerp als Isoacetophoron bezeichnet.

Die nächst höheren Condensationsproducte in dieser Reihe von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O$ wurden von Pinner⁴⁾ als Xylitone bezeichnet, sodass folgende, besondere homologe Reihe besteht:

¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 160 [1898]. ²⁾ Ann. d. Chem. 299, 194 [1898].

³⁾ Ann. d. Chem. 299, 185 [1898].

⁴⁾ Diese Berichte 15, 586 [1882]. Vergl. auch Löwig, Pogg. Ann. 42, 404 [1838]; Weidmann und Schweizer, Pogg. Ann. 49, 301 [1840]; 50, 275 [1840].

Differenz		
C_3H_6O		Aceton,
$C_6H_{10}O$	C_3H_4	Mesityloxyd (besser als Mesiton zu bezeichnen),
$C_9H_{14}O$	C_3H_4	Phorone,
$C_{12}H_{18}O$	C_3H_4	Xylitone.

Pinner erhielt sein Xyliton aus den durch Salzsäure-Condensation des Acetons erhaltenen, höher siedenden Oelen. Kerp und Müller (l. c.) isolirten nun auch aus den mit Natriumalkoholat condensirten, höher siedenden Acetonölen ein Xyliton und vermutheten, dass dieses mit Pinner's Keton identisch sei. Abgesehen von dieser Identitätsfrage hielten wir es für möglich, dass das in der voranstehenden Abhandlung beschriebene, synthetisch erhaltene Isobutenyldimethylcyclohexenon mit einem durch alkalische Condensation gebildeten Xyliton sehr wohl identisch sein könnte, da ja auch das synthetisch aus Mesityloxyd und Acetessigester erhaltene Isoacetophoron sich identisch erwiesen hatte mit dem entsprechenden durch alkalische Condensation aus Aceton entstandenen Phoron.

Einem genaueren Vergleich der Eigenschaften des in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen, synthetischen Xylitons, des Isobutenyldimethylcyclohexenons, mit dem durch Natriumalkoholat aus Aceton gebildeten Xyliton ist die nachstehende Untersuchung gewidmet. Sie hat mit Sicherheit das auffallende und der Erklärung noch bedürftige Resultat ergeben, dass das Isobutenyldimethylcyclohexenon von dem durch alkalische Condensation des Acetons erhaltenen Xyliton verschieden ist.

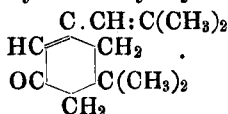
Bei dieser Untersuchung wurde zugleich noch ein zweites durch alkalische Condensation des Acetons entstandenes Xyliton entdeckt, das von den beiden vorher genannten Ketonen der gleichen Zusammensetzung ebenfalls verschieden ist.

Dieses überraschende Resultat hat Knoevenagel und Beer¹⁾ veranlasst, nun auch das durch Säuren (Salzsäure) aus Aceton entstehende Xyliton in den Vergleich hineinzuziehen. Da auch dieses Keton von allen bisher erwähnten sich verschieden erwiesen hat, schlagen wir vor, analog der Benennung in der Phoronreihe, nun auch bei den Xylitonen die durch Säuren aus Aceton entstandenen Ketone $C_{12}H_{18}O$ schlechtweg als Xylitone, die durch Alkalien aus Aceton entstandenen Ketone als Isoxylitone, und zwar Kerp und Müller's Körper als α -Isoxyliton, das von uns neu entdeckte Product als β -Isoxyliton zu bezeichnen. Das

¹⁾ Siehe die nachfolgende Abhandlung.

synthetisch gewonnene Keton $C_{12}H_{18}O$ möge die rationelle Bezeichnung Isobutenyl-dimethyl-cyclohexenon führen.

Isobutenyl-dimethyl-cyclohexenon,



Um einen directen Vergleich der aus Aceton durch alkalische Condensation erhaltenen Xylitone mit dem Isobutenyldimethylcyclohexenon durchführen zu können, wurde von uns nach der in der vorhergehenden Mittheilung gegebenen Vorschrift das Cyclohexenon noch einmal bereitet und seine Eigenschaften festgestellt.

Es siedete bei 133° unter 12 mm Druck, zeigte ein spec. Gewicht $d_{40}^{150} = 0.9412$, den Brechungsexponenten $n_D = 1.5231$. Das Oxim wurde nach der früher gegebenen Vorschrift als Rohproduct vom Schmp. 90° und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen Nadelchen vom Schmp. 98° erhalten.

Das Semicarbazon schmolz als Rohproduct gegen 165° und erhöhte durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt auf $168-169^\circ$. Es zeigte sich also überall gute Uebereinstimmung mit den von Schwartz gefundenen Werthen (s. die vorhergehende Abhandlung).

Die hydrolytische Spaltung des Isobutenyl-dimethylcyclohexenons in Aceton und Isoacetophoron durch Erhitzen mit concentrirter Ameisensäure, nach Analogie der Spaltung des Pulegons in Aceton und Methylcyclohexenon¹⁾, möge hier noch Platz finden. Schwartz hatte mit geringen Mengen des Isobutenyldimethylcyclohexenons diese Spaltung nicht bis zu einem bestimmten Ergebniss geführt.

Jetzt wurden 30 g des Ketons mit dem gleichen Volumen concentrirter, wenig Wasser enthaltender Ameisensäure im Luftbade etwa 24 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Die ersten Antheile, die übergingen, rochen deutlich nach Aceton. Sie wurden, besonders aufgefangen, mit Pottasche ausgesalzen. Die abgeschiedene Oelschicht wurde, nach dem Trocknen mit Glaubersalz, destillirt. Der Körper siedete von $56-58^\circ$. Sein Semicarbazon schmolz bei 176° , genau übereinstimmend mit dem aus reinem Aceton zum Vergleich bereiteten²⁾. Aus den später mit Wasserdampf übergewandten Antheilen wurde 1 g Isoacetophoron isolirt und mit Sicherheit als solches nachgewiesen, sowohl durch

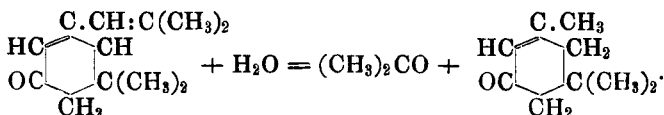
¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 289, 337 [1896].

²⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 283, 19 [1894], giebt den Schmelzpunkt des Acetonsemicarbazons abweichend davon zu 186° an.

³⁾ Vergl. E. Knoevenagel und C. Fischer, Ann. d. Chem. 297, 185 [1897].

seinen Sdp. 90° bei 12 mm Druck, als auch durch den Schmelzpunkt des Semicarbazons, der im Rohzustande bei 176°, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 186° lag³⁾. Die höher siedenden Producte lieferten nach mehrmaliger Fractionirung im Vacuum 21 g Ausgangsketon zurück.

Die hydrolytische Spaltung steht in Uebereinstimmung mit der angenommenen Constitutionsformel.



α - und β -Isoxyliton.

Mit der Untersuchung der Isoxylitone, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ — der alkalischen Condensationsproducte des Acetons — haben wir direct an die schon von Kerp und Müller¹⁾ vorgenommene Untersuchung anschliessen können.

W. Kerp hatte die Freundlichkeit, uns die von seiner Untersuchung über die Condensation des Acetons mit Natriumalkoholat seinerzeit übrig gebliebenen Xylitonfractionen zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle nochmals unseren besten Dank aussprechen.

Diese Xylitonfractionen waren:

38 ccm vom Sdp. 115–120° bei 15 mm
u. 52 » » » 120–125° » 15 »

Beide Fractionen wurden bei der ersten Destillation hinter einander aus demselben Kolben bei 12 mm Druck destillirt und die gleich siedenden Fractionen zusammen aufgefangen. Im Kolben blieben 15 g eines schwarzen, harzigen, nicht mehr destillirbaren Rückstandes.

Die nun folgenden rationellen Fractionirungen wurden bei 11 mm Druck in einem doppelhalsigen Kolben vorgenommen, bei dem die Dämpfe zur besseren Trennung eine 10 cm hohe Glasperlenschicht passiren mussten. Die Fractionen wurden dabei von 5 zu 5° aufgefangen.

Nach 14-maliger Fractionirung wurden schliesslich bei 11 mm erhalten:

8 g Isophoron, Sdp. 87–88°,

20 g α -Isoxyliton, Sdp. 117–119° (nach Kerp 120–122° bei 14 mm).

Ausserdem wurden noch bis 135° siedende Oele erhalten, die aber ihrer zu geringen Menge wegen noch nicht auf einen constanten Siedepunkt gebracht werden konnten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 203 u. 227 [1898].

Da aber der Siedepunkt des α -Isoxylitons 117—119° bei 11 mm Druck vom Siedepunkt des Isobutenyldimethylcyclohexenons 132—134° bei 12 mm Druck (beide Siedepunkte wurden im gleichen Kolben, mit gleichem Thermometer und Manometer, bei gleichem Tropfenfall bestimmt) so sehr abwich, dass an eine Identität schon danach nicht mehr zu denken war, war unser Bestreben darauf gerichtet, auch die von 119—135° bei 11 mm siedenden Fractionen noch genauer zu untersuchen.

Dazu stellte uns W. Kerp auch noch 550 g seiner höher siedenden Xylitöle zur Verfügung. Es war dies ein dunkles, zähflüssiges Oel, das bei der ersten Destillation unter 12 mm Druck

240 g eines gelben, dickflüssigen Oeles vom Sdp. 130—170° und 270 g eines schwarzen, harzigen, nach dem Erkalten vollständig festen Rückstandes lieferte. Die weitere Destillation der erhaltenen 240 g wurde auch hier bei 11 mm Druck aus einem doppelhalsigen Kolben vorgenommen, bei dem die Dämpfe eine 10 cm hohe Glasperlenschicht passiren mussten.

Zuerst wurde die ganze Menge des Oeles viermal fractionirt, dann wurden die über 150° siedenden Antheile ausgeschaltet. Nach 27-facher Fractionirung der übrigen Theile wurden schliesslich die folgenden Fractionen bei 11 mm Druck erhalten.

37 g Sdp. 110—120° (zumeist constant bei 117° siedend) α -Isoxyliton, 25 g Sdp. 129—131.5° β -Isoxyliton.

Die Zwischenfractionen waren dabei immer geringer geworden.

α -Isoxyliton. Dieses bei 117—119° unter 11 mm Druck siedende Keton, das schon Kerp analysirte, wurde noch durch die folgenden Derivate und Eigenschaften charakterisirt.

Das Oxim des α -Isoxylitons wurde nach der von Knoevenagel und Schwartz beim Isobutenyldimethylcyclohexenon gegebenen Vorschrift zu bereiten versucht. Es wurden aber, wie auch Kerp und Müller beobachteten, stets nur ölige Producte erhalten, die auch nach mehrwöchentlichem Stehen nicht erstarrten.

Das Semicarbazon des α -Isoxylitons wurde aus dem Keton mit einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid, dem wenig Natriumacetatlösung und etwas Alkohol zugefügt waren, durch mehrstündiges Schütteln auf der Schüttelmaschine bereitet. Es schied sich als fester Körper ab und schmolz im rohen Zustande von 150—152°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol liess sich der Schmelzpunkt nicht höher als auf 158—159° hinaufbringen. Ebensowenig liess sich der Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Chloroform weiter erhöhen. Die von Kerp und Müller erhaltenen Semicarbazone schmolzen theils bei 155—156°, theils zwischen 173° und 178°, von denen sie nach den Analysen die niedrig schmelzenden Producte als Gemenge ansprachen.

Die übrigen vom α -Isoxyliton ermittelten Eigenschaften sind die folgenden.

Spec. Gewicht 0.9396 ($^{16}_4$); Brechungsexponent für Natriumlicht 1.5249 (16°). Molekularrefraction 58.04.

Ein Versuch zur Spaltung des α -Isoxylitons mit concentrirter Ameisensäure analog dem beim Isobutenyldimethylcyclohexenon beschriebenen ergab mit 17 g und dem gleichen Volumen Ameisensäure nach 21-stündigem Kochen kein klares Bild. Aceton konnte im Vorlauf nicht nachgewiesen werden; auch ist es unsicher geblieben, ob dabei Isoacetophoron erhalten wird. Soviel steht aber fest, dass das α -Isoxyliton, wenn überhaupt, ungleich schwerer von concentrirter Ameisensäure in Aceton und das zugehörige Phoron gespalten wird, als das Isobutenyldimethylcyclohexenon, und dass ausserdem beim α -Isoxyliton durch diese Behandlung mit Ameisensäure ein viel grösserer Theil durch Verharzung zerstört wird.

β -Isoxyliton. Zur Analyse und zur Bestimmung der Eigenschaften wurde die Fraction von 129—131.5° bei 11 mm Druck theilweise direct benutzt, theilweise wurden die durch nochmalige Destillation erhaltenen Fractionen von 129—130° und 130—131.5° dazu benutzt.

Die Analyse der Fraction 129—130° ergab folgende Zahlen.

0.1896 g Sbst.: 0.5617 g CO₂, 0.1723 g H₂O. — 0.1498 g Sbst.: 0.4458 g CO₂, 0.1410 g H₂O. — 0.1928 g Sbst.: —, 0.1804 g H₂O.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.89, H 10.11.

Gef. » 80.79, 81.16, —, » 10.09, 10.46, 10.36.

Das Oxim des β -Isoxylitons wurde aus allen drei Fractionen nach der von Knoevenagel und Schwartz beim Isobutenyldimethylcyclohexenon gegebenen Vorschrift zu bereiten versucht. Es wurden aber stets nur zähflüssige Producte erhalten, die weder durch Abkühlen, noch durch längeres Stehenlassen zum Erstarren gebracht werden konnten.

Das Semicarbazon des β -Isoxylitons wurde bereitet, indem überschüssiges salzsaures Semicarbazid in concentrirter Natriumacetatlösung gelöst wurde und nach Zusatz des Ketons mit so viel Alkohol versetzt, dass eben alles Keton in Lösung ging. Lässt man mehrere Tage stehen, so scheidet sich das Semicarbazon in weissen Krystallen ab, die bei 174° schmelzen. Durch Umkrystallisiren liess sich der Schmelzpunkt nur bis auf 175° erhöhen¹⁾.

Specifische Gewichte, Brechungsexponenten und Molekularrefractionen der drei Fractionen des β -Isoxylitons enthält die folgende Tabelle.

¹⁾ Es scheint uns nicht ausgeschlossen, dass die von Kerp und Müller aus α -Isoxyliton [Sdp. 120—122° (14 mm)] erhaltenen hochschmelzenden Semicarbazone (Schmp. 173° u. 178°) dem β -Isoxyliton zugehören.

Fraction	Spec. Gewicht	Brechungsindex für Natriumlicht	Mol.-Refr.
129—131.5°	0.9513 ($\frac{180}{40}$)	1.5182 (18°)	56.71
129—130°	0.9538 ($\frac{150}{40}$)	1.5196 (15°)	56.70
130—131.5°	0.9561 ($\frac{170}{40}$)	1.5186 (17°)	56.47

Ein Versuch zur Spaltung des β -Isoxylitons mit concentrirter Ameisensäure zeigte, dass aus 14 g Keton und dem gleichen Volumen concentrirter Ameisensäure bei 30-stündigem Kochen neben Verharzungsproducten die Hauptmenge des Ketons unverändert zurückgewonnen wird. Aceton und Isoacetophoron liessen sich nicht nachweisen.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass das in der vorigen Abhandlung von Knoevenagel und Schwartz beschriebene Keton $C_{12}H_{18}O$, das Isobutenyldimethylcyclohexanon, mit den beiden durch alkalische Condensation aus Aceton entstehenden Ketonen gleicher Zusammensetzung, den α - und β -Isoxylitonen, nicht identisch ist.

Es blieb nun noch die, freilich nach der vorliegenden Untersuchung wenig wahrscheinliche Möglichkeit, dass das durch Condensation mittels Salzsäure entstehende Keton $C_{12}H_{18}O$ von Pinner mit einem der beschriebenen identisch ist. Diese Frage wird durch die folgende Abhandlung von Knoevenagel und Beer beantwortet, die zeigt, dass auch dieses Xyliton von den drei bis jetzt beschriebenen Ketonen gleicher Zusammensetzung verschieden ist. Dort ist auch eine tabellarische Zusammenstellung der hauptsächlichsten Eigenschaften der vier isomeren Ketone gegeben.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

548. E. Knoevenagel und Hans Beer: Ueber die höhermolekularen Condensationsproducte des Acetons.
(Saure Condensation des Acetons.)

(Eingegangen am 18. Juni 1906.)

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung soll im Folgenden eine Untersuchung über die durch Einwirkung von Salzsäure auf Aceton entstehenden höhermolekularen Condensationsproducte, insbesondere über das von Pinner beschriebene Xyliton, $C_{12}H_{18}O$, mitgetheilt werden, welche die Verschiedenheit dieses Ketons von dem α - und β -Isoxyliton, sowie von dem Isobutenyldimethylcyclohexanon (siehe die beiden voranstehenden Abhandlungen) beweist.