Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Bonn.

Condensationsreactionen $\alpha\beta$ -ungesättigter Aldehyde:
Benzolringbildungen;

von *Hans Meerwein*.

[I. Abhandlung.]

(Eingelaufen am 7. October 1907.)

Theoretischer Theil.

**A. Condensationen mit Malonsäuremethylester:
Synthese homologer Salicylsäuren.**

Seit Aufstellung der Kekulé'schen Benzolformel haben stets die Reactionen, welche einen Uebergang von der aliphatischen zur aromatischen Reihe bewirken, das besondere Interesse der Chemiker hervorgerufen. Diese Uebergänge erfolgen zum Theil mit einer ausserordentlichen Leichtigkeit, wie z. B. die Bildung von Cymol aus Citral unter dem Einflusse von Säuren; in anderen Fällen bleibt jedoch die Ringbildung überraschenderweise aus.

So versuchte vor Kurzem Dautwitz¹⁾ vergebens, aus dem Condensationsproducte von Tiglinaldehyd und Aceton

¹⁾ Wiener Monatsh. f. Chem. **27**, 773 (1906).

durch Abspaltung von Wasser das erwartete p-Xylol zu erhalten, während Barbier und Bouveault²⁾ von den analogen Condensationsproducten, aus α -Methyl- β -äthylacrolein sowie α -Isopropyl- β -isobutylacrolein und Aceton, zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen gelangt waren.

Eine von mir neu aufgefundene Benzolringbildung, bei der ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet wurden, veranlasste mich zum eingehenden Studium dieser eigenartigen Verhältnisse.

Citral lässt sich nach der Knoevenagel'schen³⁾ Methode durch kleine Mengen von Piperidin mit Malonester zum *Citralidenmalonester* condensiren.

Beim Verseifen dieses Esters mit alkoholischer Natronlauge findet unter dem Einflusse des Natriumäthylates eine intramolekulare Condensation statt, und man erhält, unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol, eine *homologe Salicylsäure*, für welche, abgesehen von einer Verschiebung der Doppelbindung unter dem Einflusse des Alkalis, folgende beiden Formeln in Betracht zu ziehen sind:

²⁾ Compt. rend. **120**, 1420 (1895).

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2585 (1898).

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln konnte ich bisher nicht treffen.

Die entstehende Säure zeigt alle charakteristischen Eigenschaften einer Salicylsäure. Als ungesättigte Säure erweist sie sich durch ihre Fähigkeit, unter *momentaner* Entfärbung zwei Atome Brom zu addiren.

Bei diesem bemerkenswerthen Ringschlusse überrascht die Condensationsfähigkeit der CH_2 - resp. CH_3 -Gruppe. Zwar ist es bekannt, dass sich der labilisirende oder reactivirende Einfluss einer Carbonylgruppe alkalischen Reagentien gegenüber über *eine* Doppelbindung zu erstrecken vermag⁴⁾, wie z. B. bei der Condensation von Crotonsäureester mit Oxalester⁵⁾ unter dem Einflusse von alkoholfreiem Natriumäthylat; es ist jedoch meines Wissens noch nicht beobachtet worden, dass sich dieser Einfluss, wie man es in diesem Falle annehmen muss, auch über *zwei* Doppelbindungen hinüber geltend macht.

Man hätte nun erwarten dürfen, dass sämtliche $\alpha\beta$ -ungesättigten Aldehyde, welche neben der doppelten Bindung

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 671 (1899); diese Annalen **320**, 71 Anm. (1901).

⁵⁾ Proc. chem. Soc. **16**, 132 (1900).

74 *Meerwein, Condensationsreactionen $\alpha\beta$ -ungesättigter*

eine Methyl- resp. Methylengruppe enthalten, nach folgendem Schema:

in gleicher Weise wie das Citral homologe Salicyläuren liefern würden.

Das ist aber nicht der Fall. Der aus Crotonaldehyd und Malonester leicht zu gewinnende *Crotonylidenmalonester*,

liefert bei völlig gleicher Behandlung *keine* Salicylsäure. Eben-
sowenig gelang es, aus dem in seiner Constitution dem Crotonylidenmalonester ähnlichen Condensationsproducte aus o-Tolylaldehyd und Malonester,

eine Naphtholcarbonsäure zu erhalten.

Dagegen verläuft die Reaction beim α -Methyl- β -äthylacrolein wieder in völlig analoger Weise.

Man erhält aus dem entsprechenden Condensationsproducte mit Malonester beim Verseifen die *Oxymesitylsäure*,

Sie erwies sich als identisch mit der von Fittig und Hoogewerff⁶⁾ aus der Mesitylsulfosäure durch Schmelzen mit Alkali gewonnenen Säure.

Von den höheren α,β -ungesättigten Aldehyden wurden bisher nur das aus zwei Molekülen Isovaleraldehyd entstehende α -Isopropyl- β -isobutylacrolein⁷⁾ in den Bereich der Untersuchung gezogen. In diesem Falle verbanderte jedoch der bereits beim α -Methyl- β -äthylacrolein fühlbare sterische Einfluss der substituierenden Radicale eine Condensation des Aldehydes mit Malonester vollständig⁸⁾.

⁶⁾ Diese Annalen **150**, 333 (1869).

⁷⁾ Wiener Monatshefte **17**, 132 (1896).

⁸⁾ Als ich, zurückgreifend auf eine Bemerkung von Knoevenagel [Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2587 Anm. (1898)], der beim Citral mit *primären* Basen bessere Erfolge erzielt hatte, statt des Piperidins Aethylamin als Condensationsmittel verwandte, erhielt ich völlig abweichende Ergebnisse. In diesem Falle tritt das Amin selbst in die Reaction ein, unter Bildung von *Dihydro-pyridoncarbonsäureestern*, welche wahrscheinlich nach folgendem Schema verläuft:

Die aus den Estern durch Verseifen gewonnenen Säuren stellen wohlkrystallisierte Verbindungen dar, welche beim Erhitzen Kohlensäure verlieren unter Bildung von Dihydropyridonen. Eine eingehende Beschreibung dieser Verbindungen werde ich in einer späteren Abhandlung geben.

Ueberraschend ist vor allem das Ausbleiben der Ringbildung im einfachsten Falle, beim Crotonylidenmalonester.

Es scheinen hier analoge Verhältnisse vorzuliegen, wie bei der bereits Eingangs erwähnten Bildung von Kohlenwasserstoffen aus zweifach ungesättigten Ketonen.

Auch dort ist beim einfachen Falle — Tiglinaldehyd und Aceton — eine Ringschliessung nicht gelungen, während die höheren Homologen zu einer derartigen Condensation befähigt sind, und zwar nach den Angaben Bouveault's⁹⁾ das α -Isopropyl- β -isobutylacrolein in weit höherem Maasse, als das α -Methyl- β -äthylacrolein.

Es scheinen danach die substituierenden Radicale die Ringschliessung in ähnlicher Weise zu begünstigen, wie dies bei der Anhydridbildung zweibasischer Säuren und der Lactonbildung von γ - und δ -Oxysäuren beobachtet worden ist¹⁰⁾.

B. Condensation von Crotonaldehyd mit Aceton: Sorbinsäuremethylketon.

Um den eben angedeuteten Einfluss der Radicale weiter zu untersuchen, habe ich das einfachste zweifach ungesättigte Keton, das zu einer Ringbildung fähig sein sollte, aus Crotonaldehyd und Aceton dargestellt.

Die Condensation verläuft unter der Einwirkung stark verdünnter Natronlauge in befriedigender Ausbeute. Das entstehende *Sorbinsäuremethylketon*,

stellt eine leichtbewegliche, etwas gelb gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar von intensivem Geruch. Es verharzt leicht an der Luft, dieser begierig den Sauerstoff entziehend.

⁹⁾ loc. cit.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 620 (1890).

Ammoniakalische Silberlösung wird unter Spiegelbildung reducirt, Fehling'sche Lösung nur in geringem Maasse.

Das Keton addirt in Tetrachlorkohlenstofflösung vier Atome Brom, und zwar werden zwei Atome unter momentaner Entfärbung aufgenommen, die zwei weiteren erst bei längerem Stehen.

Es liefert ein prächtig krystallisirendes Semicarbazon, Phenylhydrazon und Oxim.

Ein unzweideutiger Beweis für die Constitution des Ketons konnte durch die Oxydation beim Erwärmen mit Natriumhypochloritlösung erbracht werden. Es zerfällt hierbei glatt in Chloroform und Sorbinsäure:

Dieses Keton hätte seiner Constitution nach unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel Toluol liefern sollen:

Trotz vielfacher Versuche durch Erwärmen mit Chlorzink, Kaliumbisulfat und Phosphorpentoxyd konnte jedoch bislang eine Wasserabspaltung nicht erzielt werden.

Ebenso wenig gelang die Bildung eines Methylnaphtalins aus dem *o*-Tolylidenacetone:

das wegen seines ähnlichen Baues in den Bereich der Untersuchung gezogen wurde.

Bekanntlich suchte Kekulé¹¹⁾ seine Benzolformel auf rein experimentellem Wege zuerst durch die Synthese des Benzols aus Sorbinaldehyd zu beweisen, den er durch Condensation von Crotonaldehyd mit Acetaldehyd zu gewinnen hoffte. Die Darstellung dieses interessanten Körpers gelang ihm nicht. Aber selbst, wenn sie geglückt wäre, so erscheint nach den vorliegenden Untersuchungen eine Ueberführbarkeit dieses Aldehyds in Benzol als recht unwahrscheinlich.

Experimenteller Theil.

A. Condensationen α,β -ungesättigter Aldehyde mit Malonsäuremethylester: Synthese homologer Salicylsäuren.

Ia. Condensation von Citral mit Malonsäuremethylester.

Ib. Verhalten des Citralidenmalonsäuremethylesters gegen alkoholische Natronlauge: Synthese der 3-Isoameryl-4-methylsalicylsäure.

II. Condensation von Crotonaldehyd mit Malonsäuremethylester.

IIIa. Condensation von α -Methyl- β -äthylacrolein mit Malonsäuremethylester.

IIIb. Verhalten des α -Methyl- β -äthylacrylidenmalonsäuremethylesters gegen alkoholische Natronlauge: Synthese der Oxymesitylsäure.

BI. Condensation von Crotonaldehyd mit Aceton: Sorbinsäuremethylketon.

a. Oxim.

b. Semicarbazon.

c. Phenylhydrazon.

d. Oxydation.

BII. Condensation von o-Tolylaldehyd mit Aceton.

¹¹⁾ Diese Annalen **162**, 92 (1872).

A. Condensation $\alpha\beta$ -ungesättigter Aldehyde mit Malonsäuremethylester: Synthese homologer Salicylsäuren.

Ia. Condensation von Citral mit Malonsäuremethylester.

Ein Gemisch von 100 g Citral und 80 g Malonsäuremethylester wird auf -10° abgekühlt und mit zehn Tropfen Piperidin versetzt. Man lässt das Gemisch circa vier Wochen im Eisschranke stehen. Das gelb gefärbte, mit grossen Wassertropfen durchsetzte Oel wird mit Aether aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, getrocknet, der Aether abdestillirt und im Vacuum fractionirt. Man erhält den *Citralidenmalonsäuremethylester*¹²⁾ in Gestalt eines bei 190° bis 195° unter 20 mm Druck siedenden, dickflüssigen Oeles. Ausbeute 110 g, d. h. 63 pC. der berechneten Menge.

0,2530 g gaben 0,6255 CO_2 und 0,1935 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$	
C	67,67	67,43
H	8,27	8,50
O	24,06	—
	$d_{15} = 1,043, \quad n_{D15} = 1,5126.$	

Aus diesen Daten ergibt sich folgender Werth für die Molekularrefraction:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$	
Mol.-Ref.	73,73	76,60

Diese grosse optische „Exaltation“ steht im Einklange mit der von Brühl¹³⁾ und Anderen beobachteten Thatsache, dass Körper mit einem conjugirten System von Doppelbindungen stets zu hohe Werthe für die Molekularrefraction

¹²⁾ Der entsprechende Aethylester, Siedep._{15 mm} 263° , ist bereits von Knoevenagel dargestellt worden. D. R. P. 94132.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 878 (1907); vergl. auch Semmler, ebenda **24**, 202 (1891); Klages, ebenda **40**, 1768 (1907)

liefern; die gleiche Abweichung findet sich auch bei den übrigen, im Laufe dieser Arbeit untersuchten Verbindungen.

Ib. Verhalten des Citralidenmalonsäuremethylesters gegen alkoholische Natronlauge: Synthese der 3-Isoamenyl-4-methylsalicylsäure¹⁴⁾.

50 g des Esters werden mit 100 g NaOH, gelöst in 300 g Alkohol, einen Tag lang im Oelbade zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, und die Säure in zwei annähernd gleichen Fractionen mit Sodalösung aufgenommen. Beim Ansäuern dieser Lösung scheidet sich ein dunkelbraunes, zähes Oel ab, aus dem sich, bei der zweiten Fraction meist schon nach kurzer Zeit, haarfeine, weiche Nadeln abscheiden. Durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus 80-procentigem Alkohol lässt sich die Säure rein gewinnen. Die 3-Isoamenyl-4-methylsalicylsäure, Schmelzp. 166—167°, krystallisirt in feinen Nadeln, die sich zu blumenkohlartigen Aggregaten vereinigen. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform¹⁵⁾, weniger leicht in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in langen, feinen Nadeln, bei raschem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sie Kohlensäure ab. Um die Säure völlig rein zu gewinnen, destillirt man sie am besten mit überhitztem Wasserdampf von 150°. ¹⁶⁾ Sie geht hierbei äusserst leicht in fächerartigen, schneeweissen Krystallnadeln über.

¹⁴⁾ Resp. 3-Isohexenylsalicylsäure, vergl. im theoretischen Theile.

¹⁵⁾ Charakteristischer Unterschied der Salicylsäuren von den isomeren p-Phenolcarbonsäuren, die in Chloroform unlöslich sind, Beilstein, 3. Aufl., Bd. II, Seite 1486.

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 537 (1875).

0,2055 g gaben 0,5351 CO_2 und 0,1373 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$	
C	70,91	71,02
H	7,27	7,42
O	21,82	—

Die Säure titriert sich mit Phenolphthalein als Indicator einbasisch. 0,2906 g Säure verbrauchten 0,0520 g NaOH. Für eine einbasische Säure berechnet sich 0,0528 g NaOH.

Es kommen hiernach für die Säure folgende beiden Formeln in Betracht:

Als substituierte Salicylsäure liefert sie, selbst in stark verdünnter, wässriger und alkoholischer Lösung eine beständige, intensiv blaue Färbung.

Brom wird in Chloroformlösung unter Aufnahme von zwei Atomen momentan entfärbt. 0,5 g Säure verbrauchten bei directer Titration in Chloroformlösung 0,390 g Brom, während sich für zwei Atome 0,364 g berechnen.

Die beim Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Krystallmasse wird aus Alkohol umkrystallisirt. Derbe Prismen vom Schmelzp. $160-161^\circ$.

0,3250 g gaben 0,3230 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}O_3Br_2$	
Br	42,11	42,29

II. Condensation von Crotonaldehyd mit Malonsäuremethylester.

20 g Crotonaldehyd werden mit 38 g Malonsäuremethylester vermischt, auf -5° abgekühlt und mit 0,25 g Piperidin versetzt. Da selbst nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur keine Wasserabspaltung zu bemerken war, wurde die Condensation durch zweitägiges Erwärmen auf $70-80^{\circ}$ unterstützt und alsdann in gleicher Weise wie beim Citralidenmalonester verarbeitet. Der *Crotonylidenmalonsäuremethylester* geht bei $130-135^{\circ}$ unter einem Drucke von 15 mm als gelblich gefärbtes, schwach riechendes Oel über. Ausbeute 20 g, d. h. 39 pC. der Theorie.

$$d_{15} = 1,1105, \quad n_{D15} = 1,48849.$$

Hieraus ergibt sich die Molekularrefraction:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{12}O_4 - 2$	
Mol.-Ref.	46,48	47,77

0,2231 g gaben 0,4775 CO_2 und 0,1285 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{12}O_4$	
C	58,69	58,37
H	6,52	6,40
O	34,79	--

Beim Verseifen des Esters, auch nach längerem Stehen mit Natriumalkoholat, konnte *keine* Salicylsäure erhalten werden.

*IIIa. Condensation von α -Methyl- β -äthylacrolein mit
Malonsäuremethylester.*

Die Condensation erfolgt ausserordentlich viel langsamer wie beim Crotonaldehyd ¹⁷⁾. 40 g α -Methyl- β -äthylacrolein ¹⁸⁾ werden mit 58 g Malonsäuremethylester und 2 g Piperidin acht Tage auf dem Wasserbade erwärmt und alsdann in gleicher Weise wie oben behandelt.

Der entstandene α -Methyl- β -äthylacrylidenmalonsäuremethylester ¹⁹⁾ siedet bei 139—145° unter 16 mm Druck. Ausbeute 30 g, d. h. 35 pC. der Theorie.

0,2785 g gaben 0,6382 CO₂ und 0,1910 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₆ O ₄	
C	62,26	62,49
H	7,55	7,62
O	30,19	—

b. Verhalten des α -Methyl- β -äthylacrylidenmalonsäuremethylesters gegen alkoholische Natronlauge: Synthese der Oxymesitylensäure.

15 g des destillirten Esters wurden mit 70 g zehnpromentiger alkoholischer Natronlauge versetzt, zwei Tage auf dem Wasserbade erwärmt und zum Schluss noch sechs Stunden im Oelbade gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern, wird die gebildete Säure dem Aether durch Sodalösung entzogen. Beim Ansäuern der Sodalösung scheidet sich ein braunes Oel ab, das

¹⁷⁾ Eine ähnliche Erscheinung beobachteten Barbier und Bouveault bei der Condensation von Aldehyden mit Aceton. Es zeigte sich, dass die Reaktionsfähigkeit des Aldehydes mit steigendem Molekulargewicht abnimmt (Compt. rend. **120**, 1269 [1895]).

¹⁸⁾ Darstellung siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1144 (1902).

¹⁹⁾ Indem ich für den Rest CH₂=CH—CH< den Namen *Acryliden* vorschlage.

sehr bald unter Abscheidung feiner Nadeln halbfest wird. Durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus 80-procentigem Alkohol erhält man schneeweisse, weiche Nadeln, die bei langsamem Erhitzen in grossen, flachen Nadeln sublimiren. Schmelzpunkt 180° . Mit Eisenchlorid giebt die Säure in wässriger und alkoholischer Lösung eine beständige, intensiv blaue Färbung. Die Säure zeigt auch in den Löslichkeitsverhältnissen alle Eigenschaften der von Fittig und Hoogewerff²⁰⁾ erhaltenen *Oxymesitylsäure*:

Bei der Titration unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator verbrauchten 0,2130 g Säure 0,0520 g NaOH; berechnet 0,0514 g.

IV. Condensation von o-Tolylaldehyd mit Malonsäuremethylester.

15 g o-Tolylaldehyd, dargestellt nach der Methode von Gattermann und Maffezoli²¹⁾, aus o-Bromtoluol, Ameisensäuremethylester und Magnesium, werden mit 18 g Malonsäuremethylester und fünf Tropfen Piperidin versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur erwärmt man noch einen Tag auf dem Wasserbade, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure, trocknet und destillirt. Siedep. $165\text{—}170^{\circ}$ unter 11 mm Druck. Das farblose, dickflüssige Destillat erstarrt nach einiger Zeit. Durch Aufstreichen auf Thon erhält man den *o-Tolylidenmalonsäuremethylester* in schneeweissen, durchsichtigen Krystallen vom Schmelzp. $59\text{—}60^{\circ}$.

²⁰⁾ Diese Annalen **150**, 333 (1869). Der Schmelzpunkt für die Oxymesitylsäure wird zu 179° angegeben.

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4152. D. R. P. 157573 (1903).

3,3251 g gaben 0,7915 CO₂ und 0,1703 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₄ O ₄	
C	66,67	66,40
H	5,98	5,82
O	27,35	—

Ein Versuch zur Ueberführung des Esters in Naphtolcarbonsäure mit Hilfe von Natriumäthylat gelang nicht. Es wurde beim Verseifen nur *o*-Methylzimmtsäure vom Schmelzp. 170° erhalten.

Bl. Condensation von Crotonaldehyd mit Aceton: Sorbinsäuremethylketon²²⁾.

Die Darstellung des Ketons geschah in üblicher Weise durch Condensation mit verdünnter Natronlauge nach dem Vorgange von Claisen und Ponder²³⁾. Es zeigte sich, dass das Einhalten einer bestimmten Temperatur von Wichtigkeit ist, da bei zu tiefen Temperaturen unter 0° die verharzende Wirkung des Alkalis vor der condensirenden vorwaltet. Nach folgendem Verfahren wurde die beste Ausbeute erzielt.

100 g Aceton, 350 ccm Wasser und 40 ccm zehnprocentige Natronlauge werden auf 5—6° abgekühlt und 50 g Crotonaldehyd²⁴⁾ in Portionen von 10 g hinzugefügt. Man wartet mit der weiteren Zugabe von Crotonaldehyd, bis der stechende Geruch desselben ziemlich verschwunden ist. Die Temperatur

²²⁾ Sorbinsäureäthylketon, Siedep.₂₆ 93°, wurde von Doebner (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2222 [1901]) aus Sorbinsäurechlorid und Zinkäthyl erhalten, jedoch nicht näher untersucht.

²³⁾ Diese Annalen **223**, 139 (1884).

²⁴⁾ Der für diese Versuche in recht erheblichen Mengen (circa 1 kg) dargestellte Crotonaldehyd wurde nach der neuen Vorschrift von Grignard und Reif (Bull. Soc. chim. [4] **1**, 144 (1907)) gewonnen, die mir sehr gute Resultate lieferte.

hält man durch Eintauchen in Eiswasser auf 8—10°. Nach circa zwei Stunden ist alles eingetragen. Man lässt jetzt noch zwei bis drei Stunden bei 10—12° stehen, bis kein Crotonaldehyd mehr durch den Geruch wahrzunehmen ist. Inzwischen ist das anfangs klare Gemisch trübe geworden, und es hat sich auf der Oberfläche ein Oel abgeschieden. Man neutralisirt jetzt mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt mit Kochsalz und äthert aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers treibt man das gebildete Keton mit Wasserdampf über. Das Destillat wird abermals mit Kochsalz gesättigt, da das Keton in Wasser ziemlich löslich ist, ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und destillirt. Ausbeute 17,5 g, d. h. 23 pC. der Theorie.

Das *Sorbinsäuremethylketon* siedet constant bei 78—80° unter 16 mm Druck, als leichtbewegliches, stark lichtbrechendes, etwas gelb gefärbtes Oel von aromatischem Geruch.

$$d_{15} = 0,8990; n_{D15} = 1,51954.$$

Hieraus ergibt sich für die Molekularrefraction:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{10}O$	
Mol.-Ref.	33,72	37,17

An der Luft oxydirt es sich ausserordentlich leicht unter Verharzung. 0,5 g des Ketons absorbirten in fünf Tagen unter Quecksilberabschluss 5,5 ccm Sauerstoff. Diese Eigenschaft macht es erklärlich, dass bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffgehalt stets zu gering gefunden wurde. Die gleiche Erscheinung wurde von zahlreichen Forschern²⁵⁾ bei der Analyse $\alpha\beta$ -ungesättigter Ketone beobachtet. Für die Verbrennung wurde ein kurz vorher im Wasserstoffstrome destillirtes Product verwandt.

²⁵⁾ So beim Aethylidenaceton [Claisen, diese Annalen **306**, 327 (1899)]; beim Isobutylidenaceton [Franke und Kohn, Wiener Monatsh. **20**, 879; Bouveault, Compt. rend. **120**, 1270 (1895); vergl. auch Dautwitz, Wiener Monatsh. **27**, 775 (1906); Wal-lach, diese Annalen **258**, 325 (1890)].

0,2409 g gaben 0,6617 CO₂ und 0,1981 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₁₆ O	
C	76,36	74,91
H	9,09	9,14
O	14,55	—

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode im Beckmann'schen Apparate. Lösungsmittel: Phenol.

I. Phenol 26,38 g. Substanz 0,3129 g. Depression 0,785°.

II. Phenol 26,38 g. Substanz 0,6394 g. Depression 1,557°.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Molgew.	110	113	117

Zur Bestimmung der Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen wurde eine quantitative Bromirung nach der Methode von Parker Mc. Ilhiney²⁶⁾ ausgeführt.

Die ersten beiden Bromatome werden unter momentaner Entfärbung aufgenommen, so dass eine directe Titration möglich war. Zur Bestimmung des gesammten Bromverbrauches blieb die Substanz in Tetrachlorkohlenstofflösung 40 Stunden mit einem Ueberschuss von Brom im Dunkeln stehen. Nach Zusatz von Jodkalium wurde das überschüssige Brom mit Natriumthiosulfat zurücktitrirt. Substitution trat nur in ganz untergeordnetem Maasse auf.

I. 0,2731 g entfärbten bei directer Titration 0,4140 g Brom. Berechnet für zwei Atome 0,3972 g.

II. 0,3731 g verbrauchten nach 40-stündigem Stehen 1,026 g Brom. Berechnet für vier Atome 1,085 g.

Oxim.

Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Harries²⁷⁾ dargestellt.

²⁶⁾ Amer. chem. Soc. **21**, 1087 (1899).

²⁷⁾ Diese Annalen **330**, 191 (1903).

9 g des Ketons werden mit 6 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 30 ccm Methylalkohol, versetzt. Nach dreitägigem Stehen wird das Oxim mit Sodalösung ausgefällt, mit Aether aufgenommen, getrocknet und destillirt.

Das Oxim siedet unzersetzt bei 124—125° unter 14 mm Druck als ein äusserst zähflüssiges, stark lichtbrechendes Oel von schwach kampherartigem Geruch. Ausbeute 7 g. Bei längerem Verweilen im Eisschranke erstarrt es, wenn auch nicht ganz vollständig ²⁸⁾. Durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 90—92°. Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt; es liegt also ein normales Oxim vor.

0,3120 g gaben 0,7674 CO₂ und 0,2583 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₁₁ NO	
C	67,20	67,08
H	8,80	9,20

Semicarbazon.

Das Keton wird in Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von äquivalenten Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Nach Zusatz von viel Wasser wird das Semicarbazon sofort quantitativ abgeschieden. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 157—158°.

0,1863 g gaben 0,3939 CO₂ und 0,1366 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₁₃ ON ₃	
C	57,48	57,66
H	7,78	8,14

Phenylhydrazon.

Das Keton wird in Eisessiglösung einige Zeit mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von

²⁸⁾ Möglicherweise liegt ein Gemisch stereoisomerer Verbindungen vor.

Wasser wird das Phenylhydrazon als rasch erstarrendes Oel gefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in prachtvollen, etwas gelblich gefärbten Blättchen, die an der Luft sehr rasch verschmieren. Schmelzp. 70—71°.

*Oxydation*²⁹⁾.

Zu 50 ccm einer aus Chlorkalk und Natriumcarbonat frisch bereiteten Lösung von Natriumhypochlorit, die auf 70° erwärmt wurde, fügt man unter Umschütteln 2 g des Sorbinsäuremethylketons. Alsbald tritt lebhaftes Aufsieden ein und es entweichen reichliche Mengen von *Chloroform*, die an ihrem Geruche leicht erkannt werden. Unter kräftigem Umschütteln erwärmt man noch kurze Zeit auf 70—80°, kühlt rasch ab, filtrirt von geringen Mengen Harz ab und säuert mit schwefliger Säure an. Nach kurzer Zeit scheiden sich Nadeln von *Sorbinsäure* ab (circa 1 g), Schmelzp. 133° bis 134°. Die Säure gab nach dem Mischen mit einem nach Doebner³⁰⁾ gewonnenen Präparate keine Schmelzpunktsdepression.

II. Condensation von o-Tolylaldehyd mit Aceton.

Die Condensation wurde nach der von Claisen und Ponder³¹⁾ für Benzylidenaceton gegebenen Vorschrift ausgeführt. Das *o-Tolylidenaceton* siedet bei 136—138° unter einem Druck von 10 mm. Es stellt ein stark lichtbrechendes, farbloses Oel dar, das im Eisschranke bald völlig erstarrt, aber schon bei Zimmertemperatur wieder schmilzt.

²⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3224 (1885).

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2140 (1900).

³¹⁾ Diese Annalen **232**, 138 (1884).

0,2134 g gaben 0,6472 CO_2 und 0,1540 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	Gefunden
C	82,50	82,71
H	7,50	8,03
O	11,00	—

Zum Schlusse möchte ich noch auf folgenden merkwürdigen Umstand hinweisen. Während nach der vorliegenden Arbeit bei den einfachsten Vertretern der *Diolenketone* eine Benzolringbildung nicht erzielt werden konnte, gehen die fast völlig analog gebauten *Monoolefinketone* leicht in Derivate des Dihydrobenzols über. So liefert Methylheptenon bei der Behandlung mit Chlorzink oder Schwefelsäure Dihydro-m-xylol³²⁾:

Das 5,6-Dimethylheptenon, ein Abbauprodukt des Thujons, unter den gleichen Bedingungen Dihydropseudocumol³³⁾:

³²⁾ Diese Annalen **258**, 319 (1890); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1517 (1891); ebenda **28**, 2136 (1895); Bull. Soc. chim. [3] **17**, 18 (1897).

³³⁾ Diese Annalen **272**, 116 (1892); **275**, 164 (1893); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2136 (1895). Hierher gehört auch der Uebergang des Irens in Iren:

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2675 (1893); **31**, 808 (1898).

Eine theoretische Erklärung für dieses verschiedene Verhalten lässt sich bisher nicht geben.

Die weitere Untersuchung wird sich damit befassen, neues Material über den Einfluss der Radicale auf die Ringbildung beizubringen, sowie die zweifach ungesättigten Ketone einem eingehenden Studium zu unterziehen.