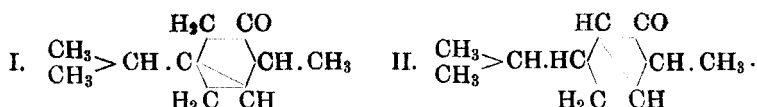


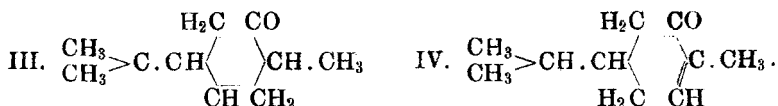
787. F. W. Semmler: Zur Constitution des Tanacetons $C_{10}H_{16}O$.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Hrn. Verfasser.)

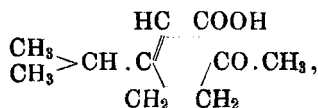
Die von mir zuerst aufgestellte Formel für das Tanaceton (I) ist in den letzten Jahren von den meisten auf diesem Gebiet arbeitenden Chemikern als diejenige anerkannt worden, welche den Verhältnissen am besten Rechnung trägt. Jedoch hat es auch nicht an Stimmen gefehlt, welche sich gegen dieselbe ausgesprochen haben, so Fromm und Kondakow. Ersterer zog die Formel II. mit dem



Vierring vor. Letzterer glaubt ebenfalls einen Dreiring annehmen zu müssen, jedoch mit der aus Formel III ersichtlichen Abänderung. Gegen die letztere Formel möchte ich heute nur anführen, dass das Tanaceton dadurch in gewisse Beziehung zum Caron gerückt würde; Caron weist jedoch ein sehr hohes Volumgewicht auf, während Tanaceton gerade specifisch leicht ist (0.9180 bei 20°); ferner ist der Uebergang von Tanaceton in Carvo-Tanaceton (IV.) und von α -Tan-



acetonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, in β -Tanacetonketocarbonsäure,

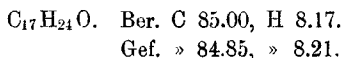


äusserst schwer verständlich, wenn wir uns für die Kondakow'sche Formel entschliessen wollten, und wenn wir nicht weit gehende Wanderungen von doppelten Bindungen annehmen wollen. Die von uns heute mitgetheilten Versuchsergebnisse wenden sich gegen die Constitutionsformel von Fromm; sie bringen zur Entscheidung, ob neben der CO-Gruppe sich eine Methylengruppe befindet oder nicht; ein Theil der Resultate ist mit Hrn. Young gemeinschaftlich bearbeitet, welcher in seiner Dissertation ausführlich darüber berichten wird.

Benzyliden-Tanacetone, $C_{17}H_{20}O$.

Zur Darstellung des Benzyliden-Tanacetons wurde wie früher in alkalischer Lösung gearbeitet, um eine eventuelle Umlagerung des äusserst labilen Tanacetonmoleküls zu verhindern; bei dem näheren

Vergleich hat sich aber herausgestellt, dass auch bei der Condensation von Benzaldehyd mit Tanaceton durch Salzsäure genau das gleiche Condensationsproduct entsteht. Molekulare Mengen von Tanaceton und Benzaldehyd werden in der doppelten Menge absoluten Alkohols gelöst und bis auf 0° abgekühlt; hierzu setzt man allmählich eine absolut-alkoholische Lösung von Natriumäthylat (1 Atom Natrium auf 1 Mol. Tanaceton); man vermeide Erwärmung, da sonst die Ausbeute stark darunter leidet. Nach 24-stündigem Stehen giesst man das ganze in Wasser, äthert aus und wäscht wiederholt mit Wasser, um den Alkohol zu entfernen. Der Aether hinterlässt nach dem Absieden ein Oel, welches im Vacuum bis auf einen kleinen Vorlauf, welcher aus nicht in Reaction getretenem Benzaldehyd und Tanaceton besteht, unter 9 mm Druck bei 178° destillirt.

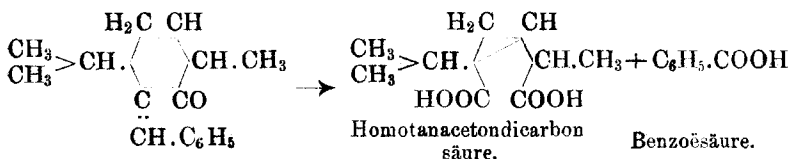


Volumgewicht $d_0 = 1.0298$, $n_D^{20} = 1.5728$.

Hieraus geht schon unzweifelhaft hervor, dass Tanaceton quantitativ mit nur einem Molekül Benzaldehyd reagirt hat, dass also dem Carbonyl benachbart eine Methylengruppe steht. Dass aber keine Atomverschiebung stattgefunden hat, geht aus dem Verhalten der Abbauproducte des Benzylidentanacetons hervor.

Homo-Tanacetondicarbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Benzylidentanacetone lässt sich quantitativ in eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ und Benzoësäure spalten:



Man kann Benzylidentanacetone in wässriger Suspension oder in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat oxydiren, indem man Letzteres auf 4 Atome berechnet. Man filtrirt vom Mangansuperoxyd ab, säuert an und äthert aus; in den Aether gehen beide Säuren. Die Trennung hat grosse Schwierigkeiten bereitet, die Benzoësäure lässt sich nicht durch Wasserdampfdestillation vollkommen entfernen, auch nicht durch Sublimation. Am besten destillirt man und fractionirt im Vacuum bei niedrigem Luftdruck (10 mm); alsdann geht bis ca. 175° sicher sämmtliche Benzoësäure fort; zurück bleibt die zweite Säure, welche bei ca. 200° übersiedet; es entsteht aber gleichzeitig etwas Anhydrid bei der Destillation, sodass man das Destillat erst mit Natronlauge erwärmen

muss; nunmehr fällt man mit Schwefelsäure die Säure vollkommen aus. Schmp. 148°.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.
Gef. » 60.02, » 8.12.

Die Säure ist zweibasisch; denn 0.0574 g Subst. verbrauchten 5.7 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, für $C_{10}H_{16}O_4$ verlangt 5.7 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Silbersalz. $C_{10}H_{14}Ag_2O_4$. Ber. Ag 52.18. Gef. Ag 52.02.

Homo-Tanacetondicarbonsäureanhydrid, $C_{10}H_{14}O_3$.

Genau wie Tanacetondicarbonsäure lässt sich auch vorliegende Dicarbonsäure in ein Anhydrid überführen; die Säure wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, das ganze alsdann im Vacuum fractionirt, wobei zuerst die Essigsäure und das überschüssige Essigsäure-Anhydrid übergehen; alsdann steigt das Thermometer plötzlich; das Anhydrid geht unter 15 mm Druck bei 157—158° über.

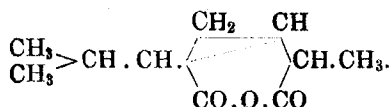
$C_{10}H_{14}O_3$. Ber. C 65.93, H 7.69.
Gef. » 65.90, » 7.84.

Volumgewicht₂₀ = 1.0968. n_D = 1.4688.

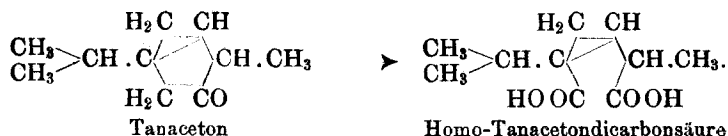
Molekularrefraction. Ber. $C_{10}H_{14}O_3$. Gef. 46.1. Ohne doppelte Bindung 45.98.

Schon hieraus geht hervor, dass bei der Bildung des Benzylidentanacetons eine Atomverschiebung nicht stattgefunden haben kann; ferner ist das Anhydrid sowohl wie die freie Säure kalter Kaliumpermanganatlösung gegenüber absolut beständig.

Dem Anhydrid kommt demnach folgende Constitution zu:



Wallach erhielt bei der Behandlung des Tanacetons mit alkalischer Bromlösung eine Säure, Schmp. 146°, von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$; es muss nun dahingestellt bleiben, ob nicht eventl. diese Säure mit obiger Säure identisch ist; wir hätten alsdann durch die alkalische Bromlösung folgende directe Oxydation:



Dihydro-Benzyliden-Tanacetylalkohol, $C_{17}H_{24}O$.

20 g Benzyliden-Tanacetone werden in absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; alsdann fügt man allmählich ca. 24 g metallisches Natrium hinzu. Ist sämtliches Natrium verbraucht, so destilliert man den Alkohol mit Wasserdampf ab; den Rückstand äthert man aus. Der Aether hinterlässt nach dem Abdestillieren ein Oel, welches im Vacuum unter 15 mm Druck bei $181-182^{\circ}$ siedet.

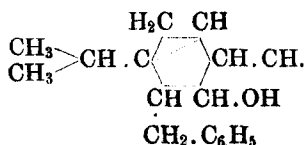
$C_{17}H_{24}O$. Ber. C 83.61, H 9.84.

Gef. » 83.70, » 9.81.

Volumgewicht₂₀ = 0.995. n_D^{20} = 1.5221.

Molekularrefraction. $C_{17}H_{24}O$ ($\frac{1}{3}$). Ber. 74.4. Gef. 74.9.

Der Körper erwies sich als vollkommen gesättigt. Kaliumpermanganat gegenüber in der Kälte, allmählich wird natürlich die Alkoholgruppe angegriffen; die Esterdarstellung ist eine äusserst schwierige, ein Umstand, der von der Constitution abhängt, und welchen ich an anderer Stelle näher erörtern werde.



Die Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd führt zu einem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin; er siedet bei 165° unter 15 mm Druck.

Dihydro-Benzyliden-Tanacetone, $C_{17}H_{22}O$.

Dihydro-Benzyliden-Tanacetylalkohol wird mit 1 Mol.-Gew. Chromtrioxyd in Eisessig allmählich oxydirt, schliesslich ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; am besten wird nunmehr das ganze in Wasser gegossen und ausgeäthert, der Aether mehrere Male mit Wasser und Sodälösung gewaschen; das Oxydationsproduct geht im Vacuum unter 15 mm Druck bei $180-181^{\circ}$ über.

$C_{17}H_{22}O$. Ber. C 84.47, H 9.09.

Gef. » 84.41, » 9.10.

Volumgewicht₂₀ = 0.996, n_D = 1.5203.

Um die Ketonnatur weiter zu bestätigen, wurden das Semicarbazon und Oxim dargestellt.

Dihydro-Benzyliden-Tanacetone-Semicarbazon,



Das Semicarbazon wie auch das Oxim bilden sich, nach den gewöhnlichen Methoden dargestellt, äusserst schwer.

Schmelzpunkt des Semicarbazons 195°.

$C_{13}H_{25}N_3O$. Ber. C 72.24, H 8.57, N 14.05.

Gef. » 72.18, » 8.36, » 14.34.

Das Semicarbazon lässt sich am besten aus Methylalkohol umkrystallisiren; aus diesem Semicarbazon kann man wiederum das Keton abspalten, aber auch dieses reine Keton bildet das Semicarbazon wiederum äusserst schwierig. Noch schlechtere Ausbeute ergiebt das Oxim, selbst wenn man die alkoholische Lösung des Ketons mit dem Hydroxylamin und Kalilauge in Ueberschuss mehrere Stunden kocht. Giesst man in Wasser, so erstarrt ein grosser Theil, jedoch gelangt man zu keinem constanten Schmelzpunkt, sodass das ganze direct auf Amin verarbeitet wurde.

Dihydro-Benzyliden-Tanacetylamin, $C_{17}H_{25}N$.

Das Rohproduct (ca. 10 g) aus der Einwirkung des Hydroxylamins auf das Keton wurde in absolutem Alkohol gelöst und allmählich Natrium eingetragen (ca. 12 g), der Alkohol mit Wasserdampf abdestillirt, der Rückstand ausgeäthert, der Aether mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und die Base aus der schwefelsauren Lösung in Freiheit gesetzt. Sdp.₂₅ 185—190°. Volumgewicht₂₀ = 0.975.

Ber. C 83.42, H 10.21, N 5.21.

Gef. » 83.91, » 10.34, » 5.76.

Aus der absolut-ätherischen Lösung fällt Salzsäure ein in feinen Nadeln erstarrendes Salz aus.

Benzyliden-Tanacetone-Hydroxylamin, $C_{17}H_{20}O, NH_2.OH$.

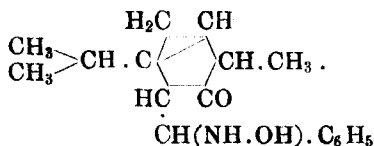
Ein besonderes Interesse beansprucht die Einwirkung von Hydroxylamin auf das ungesättigte Keton $C_{17}H_{20}O$. Um zu einem Hydroxylamin-Anlagerungsproduct zu kommen, verfährt man am besten folgendermaassen:

Benzyliden-Tanacetone wird in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, nachdem man die molekulare Menge salzsaures Hydroxylamin hinzugesetzt hat; man fügt nun sofort die molekulare Menge Bicarbonat hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade ca. $\frac{1}{2}$ Stunde. Das ganze wird in Wasser gegossen und ausgeäthert, der Aether mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, welche das Hydroxylaminanlagerungsproduct aufnimmt; aus der schwefelsauren Lösung wird die Base nunmehr in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Dieser Aether wird hierauf mit Alkalien ausgeschüttelt, damit er etwa gebildetes, wahres Oxim-Hydroxylamin aufnimmt. Der Aether selbst hinterlässt nun nach dem Verdunsten reines Benzyliden-Tanacetone-Hydroxylamin. Schmp. 138—140°.

Ber. C 74.73, H 5.42, N 5.13.

Gef. » 74.71, » 5.56, » 5.41.

Mit Oxydationsmitteln erhält man keine blaue Färbung, also es entsteht keine Nitrosoverbindung; demnach kann dem Hydroxylaminanlagerungsproduct nur folgende Constitution zukommen:



Die weiteren Umsetzungsproducte werden weiter verfolgt.

Greifswald, Anfangs December 1903.

738. Emil Votoček und R. Vondráček: Ueber die Zuckercomponenten des Solanins und Convallamarins.

[Aus dem chem. Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule in Prag.]

(Eingegangen am 10. December 1903.)

Die in dem vorletzten Hefte dieser Berichte ¹⁾ erschienene Mittheilung der HHrn. S. Zeisel und J. Wittmann über das Solanin veranlasst uns zu folgenden Bemerkungen:

Die genannten Herren Autoren erwähnen in ihrer Mittheilung, dass sie in dem Solanin neben Glucose und Rhamnose noch ein drittes Kohlenhydrat aufgefunden haben, dessen Isolirung ihnen allerdings noch nicht gelang, und dessen Natur sie beabsichtigen nächstens zu studiren. Wir erlauben uns mitzuthellen, dass wir zu demselben Ergebnisse schon im vorigen Jahre gelangt sind, indem wir in unserer Arbeit »Ueber die Zuckercomponenten des Jalapins und anderer Pflanzenglykoside« ²⁾ ein Methylphenylhydrazon vom Schmelzpunkte 187° erwähnen, das weder der Glucose, noch der Rhamnose des Solanins angehören kann. Der Körper ist ein Hexosederivat. Wir sagen an der betreffenden Stelle Folgendes:

»Dieses neue Hydrazon weist darauf hin, dass die Hexose des Solanins entweder überhaupt keine Glucose ist, oder dass neben der Glucose noch eine andere Hexose vorhanden ist. Zur Erkennung derselben wäre es wohl am besten, eine grössere Menge dieses Methylphenylhydrazons mit Benzaldehyd

¹⁾ Diese Berichte 36, 3554 [1903].

²⁾ Die betreffende Arbeit wurde am 14. März 1902 der böhmischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt und erschien deutsch in der Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 27, Heft 5 und 6.