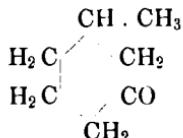


288. O. Wallach: Ueber Condensationsproducte cyclischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen¹⁾.]

(Eingegangen am 8. Juni.)

Wie ich kürzlich besprach²⁾, kann man durch hydrolytische Spaltung des Pulegons sehr leicht zu dem cyclischen Methylhexanon:



gelangen.

Auch war bereits angedeutet, dass diese Verbindung zum synthetischen Aufbau von Verbindungen der Terpenreihe geeignet zu sein scheine. Eingehendere Versuche haben gezeigt, dass das Methylhexanon eine Verbindung von ausserordentlicher Reactionsfähigkeit ist und sich namentlich leicht zu Condensationen herleitet, die, je nach Umständen, sich besser unter Anwendung von trockener oder wässriger Salzsäure oder von Natriumäthylat, oder auch von wässriger Natronlauge abspielen.

Bicyclisches Keton, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$.

Leitet man in das Methylhexanon trockenes Salzsäuregas ein, so erstarrt die Flüssigkeit sehr bald zu einem Krystallbrei. Die aus Methylalkohol umkrystallisierten Krystalle schmelzen bei 90° und zeigen nach den Analysen die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OCl}$. Diese Substanz ist das Salzsäure-Additionproduct des Ketons $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$, das ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dorrance eingehender zu untersuchen im Begriff bin.

Bis jetzt ist Folgendes festgestellt. Ebenso gut wie mit Salzsäure kann man das Methylhexanon mit Bromwasserstoffäure condensiren. Es resultiert dabei die bei $90-91^\circ$ schmelzende Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{OBr}$. Beide Verbindungen können durch Halogenwasserstoff bindende Agentien in das Keton $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ übergeführt werden. Da die Bromwasserstoffverbindung sich leichter zersetzt, gingen wir von dieser aus. Durch kurzes Erhitzen mit Anilin wurde die Halogenwasserstoffäure abgespalten und das in geeigneter Weise vom Anilin befreite Product mit Dampf destillirt, getrocknet und im Vacuum fractionirt.

Bei 10 mm destillirte zwischen $143-144^\circ$ ein dickes, schwach riechendes Oel von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$.

¹⁾ Mitgetheilt in den Nachr. der K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen am 9. Mai 1896.

²⁾ Nach. d. K. Ges. d. Wissensch. 1895, 307 u. Ann. d. Chem. 289, 337.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{22}O$.

Procente: C 81.55, H 10.68.

Gef. » » 81.53, » 10.84.

Diese Substanz ließ sich glatt in ein gut krystallisiertes, bei 120° schmelzendes Oxim überführen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{22}NOH$.

Procente: C 76.02, H 10.42.

Gef. » » 75.86, 75.89, » 10.67, 10.90.

Bei der Reduction geht das Oxim in eine krystallisierte, bei etwa 50° schmelzende und bei 20 mm zwischen $165-166^{\circ}$ siedende Base $C_{14}H_{23}NH_3$ über.

Das Chlorhydrat $C_{14}H_{23}NH_2 \cdot HCl$ ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

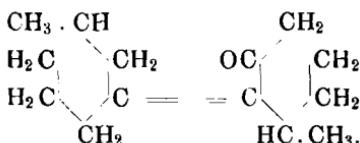
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{26}NCl$.

Procente: C 69.00, H 10.68, Cl 14.58.

Gef. » » 68.91, » 10.90, » 13.89.

Das gutkrystallisierte Nitrat der Base lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit durch Zusatz einer Salpeterlösung zu einer Lösung des Chlorhydrats ausscheiden. Das Chlorplatinat ist auch gut krystallisiert.

Durch Salzsäureaddition entsteht aus dem Keton dasselbe Chlorhydrat, welches bei der directen Condensation des Methylhexanon auftritt. Die Constitution der Verbindung dürfte in folgender Formel ihren richtigen Ausdruck finden:



Es wäre aber auch möglich, dass die Condensation in der Parastellung zu dem einen Methyl Platz griffe.

Jedenfalls darf man die Halogenwasserstoff-Additionsprodukte des Ketons als Derivate eines vollkommen hydrierten Bitolyls ansprechen.

Benzyliden-Methylhexanon, $C_7H_{11}O : CHC_6H_5$.

Das cyclische Methylhexanon condensiert sich bei Anwesenheit von Salzsäure so leicht zu dem eingangs erwähnten Chlorid der bimolekularen Verbindung, dass die Einführung anderer Verbindungsreste in das Keton bei Gegenwart trockener Salzsäure sich als recht schwierig, wenn auch nicht als ganz unmöglich erwiesen hat. Dagegen lässt sich mit Hülfe alkalischer Condensationsmittel leicht eine ganze Reihe neuer interessanter Verbindungen erzielen. Unter diesen verdienen u. a. die durch Wechselwirkung von Amylnitrit und von Amylformiat bei Gegenwart von Natriumäthylat gewonnenen Producte

Erwähnung, namentlich aber die Condensationsproducte mit Aldehyden und Ketonen.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Methylhexanon und Benzaldehyd erleidet beim Hinzugeben einer concentrirten Auflösung von Natriumäthylat augenblicklich Condensation. Das Reactionsproduct wird durch Wasser ölig gefällt. Destillirt man es im Vacuum, so geht es als eine dicke, bei 13 mm zwischen 190—200° siedende Flüssigkeit über, die bald krystallinisch erstarrt. Die sehr löslichen Krystalle sind nach dem Umkristallisiren aus Aether fast farblos und schmelzen bei 59°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O : C_7H_6$.

Procente: C 84.00, H 8.00.

Gef. » » 83.97, » 8.16.

Mit Hydroxylamin behandelt, liefert die Benzyliden-Verbindung leicht ein Oxim, das aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 109—110° schmelzenden, durchsichtigen Prismen herauskommt.

Ber. für $C_{14}H_{16}NOH$.

Procente: N 6.53.

Gef. » » 6.59.

Dibenzyliden-Methylhexanon, $C_6H_5CH : C_7H_8O : CHC_6H_5$.

Die Verbindung bildet sich ebenso leicht und unter denselben Bedingungen wie die vorige, wenn man 2 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Keton in Anwendung bringt. Sie ist intensiv gelb gefärbt und schwer löslich in Alkohol, aus dem sie in kleinen, bei 126—128° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}O$.

Procente: C 87.48, H 6.96,

Gef. » » 87.42, » 7.07.

Ebenso gut wie mit Benzaldehyd kann das Methylhexanon auch mit Nitrobenzaldehyd, mit Zimtaldehyd u. s. w. condensirt werden.

Viel grösseres Interesse bietet die Thatsache, dass auch ein Condensationsproduct des Ketons mit Aceton beobachtet werden konnte. Der Vorgang vollzieht sich aber langsam und nach mehrwöchentlicher Berührung zwischen Methylhexanon und Aceton in alkoholisch-alkalischer Lösung fand sich immer noch ein beträchtlicher Theil des ersten unverändert vor. Daneben war aber ein ähnlich wie Pulegon riechender und siedender Körper entstanden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O$

Procente: C 78.93, H 10.55.

Gef. » » 78.37, » 10.57.

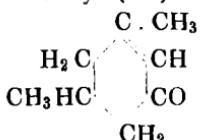
Diese Verbindung scheint mit Pulegon nicht identisch, sondern damit isomer zu sein. Das Nähere hierüber soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

Die Bildung der vorstehend beschriebenen Verbindungen beweist, dass das Cyclo-Methylhexanon sich in Hinsicht auf seine Condensationsfähigkeit genau so verhält, wie Aceton. Die Mono- und Di-benzyliden-Verbindung ähneln beiläufig auch in ihren äusseren Eigenschaften ganz ungemein dem Benzyliden- und Di-benzyliden-Aceton. Die Aehnlichkeit des Verhaltens der cyclischen Verbindung mit dem Aceton wird unzweifelhaft bedingt durch die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den dem Carbonyl benachbart stehenden Methylengruppen¹⁾, wie das Claisen für die kettenförmigen Ketone in so vielen Fällen nachgewiesen hat.

Nach den bei dem Methylhexanon gemachten Erfahrungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass alle gesättigten cyclischen Hexanone, in welchen die dem Carbonyl benachbarten Methylene nicht substituiert sind, sich analog wie jenes verhalten müssen. So lässt sich z. B. mit Sicherheit voraus sagen, dass sich aus dem von Wisslicenus und Mager²⁾ aus Pimelinsäure gewonnenen Hexanon $C_6H_{10}O$ entsprechende Verbindungen, wie die erst beschriebenen, werden darstellen lassen. Man wird von ihm ausgehend auf dem nun vorgezeichneten Wege z. B. zu vollkommen hydrierten Derivaten des Diphenyls, zu einem niederen Homologen des Pulegons und Menthols gelangen können u. s. f.

Wie werden sich aber gegen Aldehyde und Ketone die cyclischen Hexanone verhalten, welche dem Carbonyl benachbart nur eine Methylengruppe tragen und wie, im Vergleich mit den vollkommen hydrierten, die ungesättigten Ringketone?

In der Literatur habe ich diesbezüglich schon zwei vereinzelte Angaben gefunden. Haller³⁾ hat durch den Natriumcampher hindurch Benzylidencampher und einige analoge Verbindungen hergestellt. Knoevenagel⁴⁾ hat das auch durch Hagemann's⁵⁾ Untersuchungen bekannt gewordene Cyclodimethyl-(1.5)-hexenon,



mit Benzaldehyd condensiren können. Der interessantere Versuch, das Keton mit Aceton zu condensiren ist noch nicht gemacht worden.

Die folgenden Versuche lehren, dass manche Ketone der Terpenreihe sich so leicht z. B. mit Benzaldehyd in Umsetzung bringen

¹⁾ Auf das eigenthümliche Verhalten des Methylhexanons gegen metallisches Natrium, mit dem es eine feste Verbindung liefert, soll bei anderer Gelegenheit eingegangen werden.

²⁾ Ann. d. Chem. **275**, 361. ³⁾ Diese Berichte **24**, R. 732.

⁴⁾ Diese Berichte **26**, R. 876. ⁵⁾ Ann. d. Chem. **281**, 117.

lassen, dass die Reaction für Entscheidung von Constitutionsfragen weit bequemer herangezogen werden kann, als die Darstellung der Oxymethylenverbindungen. Die Bedingungen, unter denen die Condensationen sich vollziehen, sind aber auffallend verschieden. Z. B. condensirt sich Menthon bei Anwendung von Natriumäthylat nicht, oder wenigstens nur langsam und unvollständig, Pulegon sofort.²

Benzyliden-Menthon.

Das Menthon condensirt sich mit einigen aromatischen Aldehyden mit überraschender Leichtigkeit, aber die Condensationsbedingungen sind ganz andere, wie beim Methylhexanon.

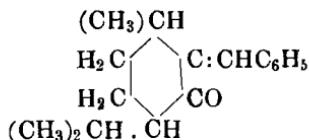
Leitet man in ein Gemisch gleicher Moleküle Menthon und Benzaldehyd trockenes Salzsäuregas ein, so erstarrt die Masse sehr bald zu einem Krystallbrei, der aus dem Salzsäure-Additionsproduct des Benzyliden-Menthons besteht. Man überlässt das Product zweckmässig vierundzwanzig Stunden sich selbst, wäscht es dann mit Natronlauge durch, saugt es auf Thon ab und krystallisiert aus heißem Alkohol um. Man erhält so blendend-weiße Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 140° und der Zusammensetzung: (C₁₀H₁₆O · C₇H₆) · HCl.

Analyse: Ber für C₁₇H₂₃OCl.

Procente: Cl 12.73.

Gef. » » 12.25.

Kocht man die chlorhaltige Substanz mit Natriumäthylat, so wird sehr leicht Salzsäure abgespalten und man erhält das freie Benzyliden-Menthon, dem man die Structurformel



geben darf.

Die Verbindung stellt ein dickes, bei 12 mm zwischen 188—189° siedendes Oel vor. Salzsäure verbindet sich damit wieder zu dem eben erwähnten Chlorid, beim Schütteln des Oels mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht sofort das entsprechende, gut krystallirte, bei 115—116° unter Aufschäumen schmelzende Bromid.

Hydroxylamin verwandelt das Keton leicht in das Benzyliden-Menthonoxim; C₁₀H₁₆NOH: C₇H₆.

Dasselbe ist verhältnissmässig schwer löslich in Aether und Alkohol und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in wolligen, bei 160—161° schmelzenden Nadeln.

Die Reductionsproducte dieser Verbindungen sollen später beschrieben werden.

Ueber das Verhalten ungesättigter Ringketone der Terpenreihe mag vorläufig Folgendes mitgetheilt werden.

Benzyliden-Pulegon.

Wie sich erwarten liess, ist Pulegon unter denselben Bedingungen wie Methylhexanon mit 1 Molekül Benzaldehyd condensirbar. Die neue Verbindung ist ein bei 12 mm zwischen 202—203° siedendes, dickes Oel.

Besonders leicht sind die Verbindungen $C_{10}H_{14}O$ aus der Terpenreihe der Condensation zugänglich. Fügt man zu einem Gemisch von 1 Mol. Carvon und 1 Mol. Benzaldehyd Natriumäthylat, so erwärmt sich das Gemisch und wird dunkel. Nach etwa 24 Stunden ist von dem Geruch der Ausgangsmaterialien fast nichts mehr wahrzunehmen und auf Zusatz von Wasser zu der dicken Masse fällt ein allmählich fest werdender Harzkuchen. Diese Substanz ist noch nicht näher untersucht.

Benzyliden-Eucarvon.

Eucarvon¹⁾ condensirt sich bei Gegenwart von Benzaldehyd und Natriumäthylat sehr schnell. Als Reactionsproducte wurden zwei Verbindungen isolirt. Die eine ist in Alkohol sehr schwer löslich und wird am besten aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen, schneeweissen Blätter schmelzen bei 193—194°. Nach den Analysen ist dieser Körper kein einfaches Condensationsproduct zwischen Eucarvon und Benzaldehyd. Die zweite Verbindung krystallisiert in messbaren, bei 112—113° schmelzenden Krystallen und hat die normale Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O$ CHC_6H_5 .

Das Eucarvon enthält also unzweifelhaft die Gruppe $.CH_2CO$.

In allen bisher besprochenen Fällen waren es Derivate cyclischer Hexanone, welche zur Condensation gebracht wurden. Ich habe meine Aufmerksamkeit aber auch auf einige Ketone anderer Ring-systeme gerichtet und mich in der Erwartung nicht getäuscht, dass sie ein ganz entsprechendes Verhalten zeigen würden.

Dibenzyliden-Suberon, $C_6H_5CH:(C_7H_8O):CHC_6H_5$.

Als cyclisches Heptanon wird jetzt bekanntlich das Suberon aufgefasst. Eine sehr kleine Menge, welche mir von einem Präparat noch zu Gebote stand, das ich der Freundlichkeit des Hrn. Markownikoff verdanke, genügte vollkommen, um die grosse Condensationsneigung des Suberos nachzuweisen. Mit 2 Mol. Benzaldehyd und etwas Natriumäthylat vermischt, condensirt es sich sofort. Die

¹⁾ Ueber die Condensation des Eucarvons bei der Reduction mit Zink- und Natronlauge s. Nachr. d. K. G. d. W. 1895, S. 182.

entstandene Verbindung bildete nach dem Umkristallisiren aus Alkohol fast farblose Krystalle vom Schmp. 107—108°.

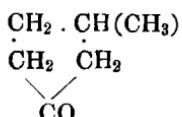
Analyse: Ber. für $C_7H_8O(C_7H_6)_2$.

Procente: C 87.48, H 6.96.

Gef. » » 87.43, » 6.96.

Dibenzyliden-Methylpentanon, $C_6H_5CH:CH_2C_6H_5O:CHC_6H_5$.

Als Repräsentanten eines cyclischen Pentanons bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. Ruete in Begriff, das leicht zugängliche Methylpentanon



nach der in Betracht kommenden Richtung zu prüfen. Die Ausgangsverbindung ist zuerst von Semmler¹⁾ aus β -Methyladipinsäure erhalten und als ein β -Methylketopentamethylen charakterisiert worden.

Das Methylpentanon verhält sich ganz ähnlich wie Methylhexanon und wie Suberon. Man kann es mit einem oder mit 2 Mol. Benzaldehyd condensiren.

Die letztere Verbindung bildet gelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 149—151°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}O$.

Procente: C 87.59, H 6.57.

Gef. » » 87.07, » 6.99.

Ebenso wie das Methylhexanon lässt sich auch das Methylpentanon mit Aceton und Alkali condensiren. Aber auch hier braucht die Condensation längere Zeit und verläuft weniger glatt. Man sollte auf diesem Wege zu einem Phoron gelangen können und in der That haben wir unter den Condensationsproducten eine von den bekannten Phoronen verschiedene, aber ähnlich wie diese riechende und siedende Verbindung gefunden, die ein bei 85—87° schmelzendes Phoronoxim lieferte.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}:NOH$.

Procente: C 70.58, H 9.80.

Gef. » » 70.74, » 10.42.

Der weitere Ausbau der in der vorstehenden Abhandlung mittheilten Versuche, bei denen mich Hr. Dr. Guericke bestens unterstützt hat, bleibt vorbehalten.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3517.