

**552. O. Wallach: Ueber Condensationsproducte cyclischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe. (II.)**

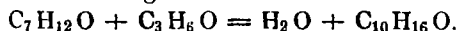
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 21. December.)

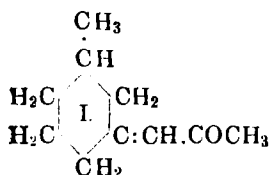
Vor Kurzem<sup>1)</sup> theilte ich Versuche über Condensationsvorgänge bei cyclischen Ketonen mit, die inzwischen nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt worden sind.

**Synthetisches Pulegon,  $C_{10}H_{16}O$ .**

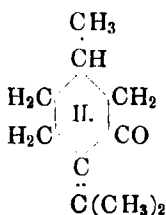
Es war l. c. schon angegeben worden, dass das durch die von mir bewirkte Spaltung des natürlichen Pulegons sehr zugänglich gewordene Methylhexanon,  $C_7H_{12}O$ , sich mit Aceton condensiren lässt und zwar zu einer Verbindung von der Zusammensetzung des Pulegons, gemäss der Gleichung:



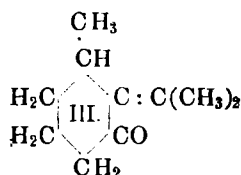
Eine nähere Untersuchung der Verbindung hat die damals schon geäusserte Vermuthung bestätigt, dass dies Condensationsproduct nicht identisch, sondern isomer mit dem natürlichen Pulegon ist. Man sieht drei Möglichkeiten für den Verlauf der Condensation zwischen 1 Mol. Methylhexanon und 1 Mol. Aceton. Es kann der Sauerstoff des Methylhexanons in eine Methylgruppe des Acetons eingreifen, oder der Aceton-Sauerstoff in das Methylhexanon, indem dabei die Isopropyliden-Gruppe<sup>2)</sup> entweder in die Para-Stellung oder in die Ortho-Stellung zum Methyl tritt. Den so entstehenden Körpern kämen die Formeln zu:



Pseudo-Pulegon



Para-Pulegon



Ortho-Pulegon.

Die Formel II ist die des natürlichen Pulegons und somit abgeschlossen.

Die Verbindung der Formel I will ich als Pseudo-Pulegon, die der Formel III als Ortho-Pulegon, das natürliche Pulegon (Formel II) als Para-Pulegon bezeichnen.

Um nun die Entscheidung treffen zu können, ob in der auf synthetischem Wege gewonnenen Verbindung das Pseudo- oder das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1595.

<sup>2)</sup> Ich unterscheide die Gruppen  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:$  als Propyliden- und Isopropyliden-Radical.

Ortho-Pulegon vorliegt, müssen ihre Eigenschaften näher betrachtet werden, über die ich zunächst noch Einiges mittheilen will.

Das neue Pulegon kann beim Einhalten richtiger Bedingungen ziemlich schnell in reichlicher Menge dargestellt werden. Dabei bilden sich aber stets auch Nebenproducte, von denen nachher die Rede sein soll, und die unter Umständen (s. u.) bei der Untersuchung störend werden können. In absolut reinem Zustand erhält man das Keton,  $C_{10}H_{16}O$ , durch sein Semicarbazon hindurch. Dieses besteht in zwei Modificationen. Die eine ist sehr löslich, schmilzt schon unterhalb  $100^{\circ}$  und kann nur durch wiederholtes Lösen in Aether und Ausfällen durch Petroläther annähernd rein erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_3O$ .

Procente: C 63.10, H 9.11.

Gef. » » 63.89, » 9.30.

Die zweite Modification des Semicarbazons krystallisirt in schönen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt  $144^{\circ}$  und ist leicht ganz rein zu erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_3O$ .

Procente: C 63.10, H 9.11.

Gef. » » 62.91, » 9.16.

Bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich aus den Semicarbazonen das reine Keton glatt regeneriren. Die Verbindung siedet bei 14 mm bei  $94-95^{\circ}$ , unter gewöhnlichem Druck bei  $214-215^{\circ}$ . Das specifische Gewicht wurde gefunden  $= 0.918$  und  $n_D = 1.46732$  bei  $20^{\circ}$ .

Ber. für  $C_{10}H_{16}O$   $\overline{=}$  M 45.82.

Gef. » 45.97.

Der Geruch des synthetischen Pulegons ist von dem des natürlichen kaum zu unterscheiden. Der Siedepunkt liegt nur wenig ( $7^{\circ}$ ) niedriger, was unter der Annahme, dass man es mit einem Ortho-Pulegon (Formel III) zu thun hat, sich ausreichend durch die verschiedene Stellung der Isopropyliden-Gruppe erklären würde, während man von einem Pseudo-Pulegon (Formel I) wohl abweichendere physikalische Eigenschaften erwarten sollte, als sie unsere Verbindung im Vergleich mit dem natürlichen Pulegon aufweist.

Im chemischen Verhalten weicht nun das synthetische Pulegon vom natürlichen aber in einer Hinsicht wesentlich ab: die semicyclische Bindung lässt sich nämlich unter den Bedingungen, unter welchen es leicht gelingt, Para-Pulegon in Menthol überzuführen, nicht reduciren. Diese Thatsache als solche lässt sich gegen die Annahme der Ortho-Pulegon-Formel noch nicht geltend machen, denn sie würde sich durch Annahme der Pseudo-Pulegon-Formel (I) ebenso wenig erklären. Man kennt auch Beispiele, dass verwandte Körper (z. B. Bihydrocarvon und das durch Umlagerung daraus erhältliche Carvenon)

sich bezüglich der Fähigkeit, Wasserstoff aufzunehmen, sehr verschieden verhalten können <sup>1)</sup>. Es sind daher die Eigenschaften der neuen durch Reduction entstehenden Verbindung zu Rathe zu ziehen.

### Pulegol, $C_{10}H_{17}OH$ .

Sei es, dass man das synthetische Pulegon in ätherischer oder in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natrium behandelt: man gelangt immer nur zu dem zugehörigen ungesättigten, mit dem Terpeneol isomeren Alkohol,  $C_{10}H_{17}OH$ , dem Pulegol.

Diese Verbindung ist eine dicke, bei 15 mm zwischen 103—104° unter gewöhnlichem Druck bei 215° siedende Flüssigkeit, deren Geruch in reinem Zustand vielmehr dem Terpeneol als dem Menthol ähnelt.

Analyse. Ber. für  $C_{10}H_{16}O$ .

Procente: C 77.90, H 11.72.

Gef. » » 77.52, 77.51, » 11.86, 11.95.

Die Dichte wurde gefunden = 0.912 und  $n_D = 1.4792$  bei 20°.

Ber. für  $C_{10}H_{17}OH$  = M 47.16.

Gef. » 47.32.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Pulegol nur schwer verändert. Selbst Kaliumbisulfat wirkt beim Erhitzen nur wenig auf den Alkohol ein. Dagegen kann man ihm mit Hülfe von Phosphorsäureanhydrid leicht Wasser entziehen.

### Synthetisches Terpen, $C_{10}H_{16}$ .

Beim Erwärmen von Pulegol mit Phosphorsäureanhydrid findet etwas Verharzung statt. Destillirt man das Reactionsproduct mit Wasserdampf ab, so erhält man aber doch in erträglicher Ausbeute einen Kohlenwasserstoff, der ähnlich wie Limonen und Terpinolen riecht und in der Hauptmenge zwischen 173—175° siedet. Dichte = 0.823 und  $n_D = 1.4601$  bei 18°.

Ber. für  $C_{10}H_{16}$  = M 45.24.

» 45.27.

Diese Constanten müssen aber mit einigem Vorbehalt gegeben werden, da die Analyse noch einen kleinen Sauerstoff- beziehungsweise Wasser-Gehalt der Verbindung anzeigt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}$ .

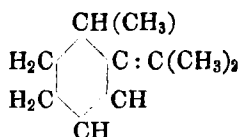
Procente: C 83.21, H 11.79.

Gef. » » 86.52, 86.36, » 12.35, 12.35.

Immerhin kann es keinem Zweifel unterliegen, dass man es hier mit einem synthetischen Terpen zu thun hat. Dasselbe würde, wenn die Ausgangsverbindung ein Ortho-Pulegon ist, der erste Repräsentant

<sup>1)</sup> Man vergleiche auch das weiter unten über das Verhalten des Benzyliden-Methylhexanons Mitgetheilte.

eines Ortho-Terpens sein <sup>1)</sup>), dessen Bau, dem Terpinolen analog, durch die Constitutionsformel:



wiederzugeben wäre.

Die Zulässigkeit dieser letzteren Auffassung ist durch die vorstehend mitgetheilten Reactionen und die Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen immer noch nicht genügend sicher gestellt. Die Untersuchung des synthetischen Pulegons ist daher noch nach anderer Richtung in Angriff genommen.

In seinem Verhalten gegen verdünnte Säuren stimmt der Körper mit dem natürlichen (Para-)Pulegon ganz überein. Er spaltet sich in Aceton und Methylhexanon. Auch mit Benzaldehyd condensirt er sich bei Gegenwart von alkoholischem Alkali leicht. Es entsteht eine Verbindung, die anfangs harzig ist, aber bei geeigneter Reinigung zu einer festen, leicht zu pulvernden, gelblichen Masse wird, die eine krystallinische Structur nicht aufweist und unscharf bei 83—84° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ .

Procente: C 84.98, H 8.35.

Gef. » » 84.69, » 8.22.

Bestimmte Aufschlüsse über die Constitution des Pulegons sind bei der Oxydation zu erwarten. Para-Pulegon liefert dabei bekanntlich Aceton und  $\beta$ -Methyladipinsäure. Ortho-Pulegon sollte Aceton und  $\alpha$ -Methyladipinsäure geben. Pseudo-Pulegon endlich sollte sich bei gemässiger Oxydation mit Permanganat in Brenztraubensäure und Methylhexanon spalten.

Anfangs wurde für die Oxydationsversuche von einem synthetisch bereiteten Pulegon ausgegangen, das nur durch wiederholtes und sorgsames Fractioniren im Vacuum gereinigt war. Als Hauptproducte der Oxydation wurden dabei Essigsäure und eine in Wasser schwer lösliche Ketonsäure, keine Brenztraubensäure gefunden. Als die Versuche mit ganz reinem Pulegon (aus dem Semicarbazon regenerirt) zur Controle wiederholt wurden, fehlte die Ketonsäure ganz, Methylhexanon fand sich nicht. Geringe Verunreinigungen scheinen den Oxydationsverlauf also sehr wesentlich zu beeinflussen. Da das mir zu Gebote stehende ganz reine Material im Augenblick erschöpft ist, so muss ich die weitere Erörterung der Constitutionsfrage auf später verschieben.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 272, 121. 122.

Wie schon erwähnt worden ist, entstehen bei der Condensation von Methylhexanon mit Aceton neben Pulegon, auch andere, erheblich höher siedende Verbindungen. Unter diesen ist eine hervorzuheben, welche im Vacuum zwischen 179—183° überdestillirt, und deren Analyse zeigte, dass man es mit einem Product der Condensation aus 1 Mol. Methylhexanon mit 2 Mol. Aceton zu thun hat:  $C_7H_{12}O + 2C_3H_6O = 2H_2O + C_{13}H_{20}O$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{20}O$ .

Procente: C 81.23, H 10.44.

Gef. » » 81.83, » 10.40.

Diese Verbindung scheint nicht so entstanden zu sein, dass 2 Isopropyliden-Gruppen in den Ring des Ketons neben das Carbonyl getreten sind, sondern so, dass sich eine sechsgliedrige Seitenkette in die cyclische Verbindung eingefügt hat. Man kommt nämlich zu einem ganz ähnlichen Körper, wenn man statt Aceton Mesityloxyd mit Methylhexanon condensirt. Dass Aceton bei Gegenwart von alkoholischem Alkali auch zum Theil vor der Condensation mit der cyclischen Verbindung Mesityloxyd geben kann, liegt auf der Hand. Aber nicht nur in Folge der Entstehung von Nebenproducten letztgenannter Art wird die Herausarbeitung des synthetischen Pulegons etwas erschwert, sondern auch noch dadurch, dass Producte der Selbstcondensation des Cyclohexanons auftreten, von denen nachher die Rede sein wird.

Die ungemeine Reactionsfähigkeit der cyclischen Ketone lässt sich übrigens auch nach einer ganzen Anzahl von anderen Richtungen noch verwerten.

Versuche über die Condensation von Methylhexanon mit Aldehyden der Fettreihe sind noch nicht abgeschlossen, und behalte ich mir Mittheilungen über den Gegenstand ausdrücklich vor. Es haben sich ferner aus den Condensationsproducten mit aromatischen Aldehyden interessante neue Derivate ableiten lassen, auf die gleich näher eingegangen werden wird.

Bemerkenswerth ist auch, dass die cyclischen Ketone ganz allgemein gegen metallisches Natrium sich ebenso verhalten, wie es namentlich Freer für das Aceton<sup>1)</sup> und Beckmann und Schliebs<sup>2)</sup> für eine Reihe anderer Ketone nachgewiesen haben. Bringt man z. B. in eine ganz trockene Lösung von 1 Mol. Methylhexanon in Aether 1 Mol. Natrium in Drahtform, so findet sofort eine lebhafte Einwirkung statt, und wenn man schliesslich noch einige Zeit erwärmt, so ist alles Natrium verschwunden. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibt eine feste, weisse Natriumverbindung<sup>3)</sup> zurück. Diese lässt sich u. a. mit Alkylhalogenen in Umsetzung bringen. Die Producte

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 116.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 289, 71.

<sup>3)</sup> Diese enthält u. a. das Salz einer Säure.

der Reaction sind aber garnicht einheitlich. Zum Theil bestehen sie aus den Aethern des Methylhexanols. Es wird durch die Einwirkung des Natriums jedenfalls ein Theil des Ketons alsbald zum Ketol reducirt. Ueber andere in dieser Richtung liegende Reactionen soll auch bei anderer Gelegenheit eingegangen werden.

Eine nähere Untersuchung der eingangs beschriebenen und analoger auf synthetischem Wege jetzt zu gewinnender, der Terpenreihe so nahe stehender Körper wird namentlich auch deshalb Interesse haben, weil man jene Verbindungen aus den Elementen aufbauen kann, seitdem Einhorn die wichtige Methode für die Darstellung zweibasischer, zur Ringketonbildung befähigter Fettsäuren aus aromatischen *o*-Oxysäuren aufgefunden hat. So bedeutet z. B. die Darstellung des erst beschriebenen Terpens auch eine Synthese aus den Elementen, da Einhorn Methylhexanon aus  $\beta$ -Methylpimelinsäure, die aus *m*-Kresotinsäure gewonnen wurde<sup>1)</sup>, dargestellt hat. Allerdings kann dieses Methylhexanon mit dem aus Pulegon nicht vollkommen identisch sein, da ersteres stark rechtsdrehend ist, das synthetische Methylhexanon aber inactiv sein muss. Erst bei den inactiven Derivaten des activen Ketons wird man vorläufig von vollständigem Aufbau aus den Elementen sprechen können.

Benzylidenmethylhexanon,  $C_7H_{10}O:CHC_6H_5$ .

Die Verbindung ist neulich schon beschrieben worden<sup>2)</sup>. Ich habe ihre Untersuchung in Gemeinschaft mit Hrn. Dorrance fortgeführt. Es ist unbestimmt, an welchem Kohlenstoffatom das Benzaldehydmolekül das Methylhexanon zuerst angreift, ob in der Ortho- oder in der Para-Stellung zum Methyl. Um diese Frage ihrer Lösung näher zu bringen, haben wir zunächst folgenden Weg eingeschlagen.

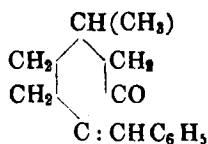
Es sind jetzt die Benzylidenabkömmlinge des natürlichen (Para-)<sup>3)</sup> und des künstlichen Pulegons (s. o.) bekannt. Die erstere Verbindung ist flüssig, die andere fest. Steht nun im Benzylidenmethylhexanon das Benzyliden in der Orthostellung, und tritt bei darauf folgender Condensation mit Aceton das Isopropyliden in die Para-Stellung, so muss eine Verbindung entstehen, welche mit dem flüssigen Benzylidenpulegon identisch ist. Das ist nun nicht der Fall. Wir sind nämlich bei der Condensation des Monobenzylidenmethylhexanons mit Aceton (bei Gegenwart von Natriumäthylat) zu einer festen Verbindung gelangt, die in allen Eigenschaften mit dem aus dem synthetischen Pulegon erhaltenen Benzylidenderivat übereinstimmt.

Diese Thatsache würde beweisen, dass dem Benzylidenmethylhexanon die Formel

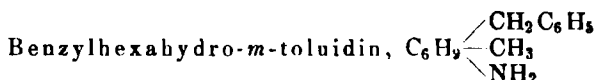
<sup>1)</sup> Freundliche Privatmittheilung und Chem.-Ztg. 1896, S. 580.

<sup>2)</sup> l. c. 1596.

<sup>3)</sup> l. c. 1600.



zukommt, wenn das synthetische Pulegon ein Ortho- und kein Pseudo-Pulegon ist. Da hierüber indess noch Zweifel bestehen, so bleibt auch die Stellung des Benzylidens in dem Ausgangskörper noch unbestimmt, und die Frage ist eventuell noch in anderer Weise anzugreifen.



Das bei 109—110° schmelzende Oxim des Benzylidenmethylhexanons geht bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung in eine gesättigte Base über, welche leicht Kohlensäure anzieht und zwischen 235—245° siedet. Salzsäure fällt aus der trockenen ätherischen Lösung der Base ein festes Chlorhydrat, aus dem durch Umsetzung mit Kaliumcyanat das in schönen Nadeln krystallisirende, bei 185° schmelzende Carbamid bereitet wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NHCONH}_2$ .

Procente: C 73.17, H 8.94.

Gef. » » 73.96, » 8.76.

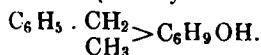
Die Acetylverbindung der Base schmilzt bei 168°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NH.COCH}_3$ .

Procente: C 78.36, H 9.41.

Gef. » » 78.25, 78.48, » 9.65, 9.65.

Benzylmethylhexanol (Benzylhexahydro-*m*-kresol),



Während das synthetische Pulegon sich direct nicht vollständig reduciren lässt, verhält sich das Benzylidenmethylhexanon wie natürliches Pulegon und geht bei der Reduction durch Natrium in alkoholischer Lösung in einen völlig gesättigten Alkohol über. Es erhellt daraus, dass die Stellung der semicyclischen Bindung im Molekül die Reducirbarkeit beeinflusst, und die Vermuthung liegt nahe, dass im Benzylidenmethylhexanon das Benzyliden dieselbe Stelle einnimmt, wie das Isopropyliden im natürlichen Pulegon.

Das Benzylmethylhexanol ist mit Wasserdämpfen flüchtig und krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, ganz farblosen, bei 97° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{OH}$ .

Procente: C 82.55, H 9.90.

Gef. » » 82.22, 82.22, » 9.97, 9.95.

Hexahydromethylfluoren,  $C_{14}H_{18}$ .

Wird der eben beschriebene Alkohol mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt, so spaltet sich Wasser ab und es entsteht ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Kohlenwasserstoff, der unter 14 mm Druck bei  $128^{\circ}$  constant siedet.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{18}$ .

Procente: C 90.30. H 9.7.

Gef. » » 90.10, 90.33, » 9.7, 9.8.

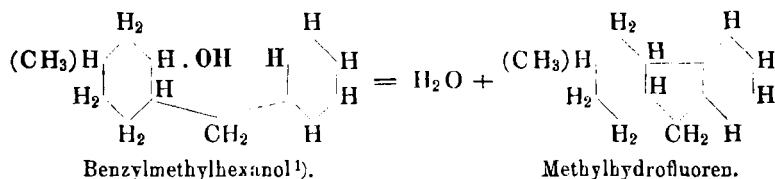
Die ursprüngliche Vermuthung, dass das Hydroxyl des Alkohols mit benachbartem Wasserstoff unter Entstehung einer Aethylenbindung sich abgespalten habe, bestätigte sich nicht, denn der neue Kohlenwasserstoff ist vollkommen gesättigt. Er entfärbt weder Brom noch Permanganat. Auch die physikalischen Eigenschaften weisen auf eine gesättigte Verbindung hin.

Es wurde gefunden: Dichte = 0.99,  $n_D = 1.5455$  bei  $20^{\circ}$ .

Ber. für  $C_{14}H_{18}$   $\bar{M}$  59.05.

Gef. » 59.44.

Ausser den drei Benzolbindungen ist in dem Kohlenwasserstoff also keine Doppelbindung enthalten. Diese Thatsache ist nur mit der Annahme gut erklärlich, dass das im Hexanring stehende Hydroxyl mit Wasserstoff der Benzolgruppe unter erneuter Ringschliessung ausgetreten ist und zwar in folgendem Sinne:



Man hat es demnach mit einem Methylfluoren zu thun<sup>1)</sup>, dessen einer Benzolring vollständig hydriert ist.

Mit dieser Reaction ist aber auch ein allgemein gangbarer Weg geöffnet, um zu partiell hydrierten höheren Kohlenwasserstoffen zu gelangen, der demnächst hier weiter ausgebaut werden soll.

-----

*Ueber mehrkernige hydrierte Ringketone.*

Schon in der vorigen Abhandlung ist einer bicyclischen Verbindung  $C_{14}H_{22}O$  Erwähnung gethan, welche aus Methylhexanon durch Condensation mit Halogenwasserstoffsäure und darauf folgende Entziehung der angelagerten Halogenwasserstoffsäure dargestellt wurde. Es hat sich herausgestellt, dass die cyclischen Ketone auch unter dem

<sup>1)</sup> Falls das Benzyl nicht in Para-, sondern in Ortho-Stellung zum Methyl steht, so ist im Kohlenwasserstoff dem Methyl natürlich eine andere Stellung zuzuschreiben, als es in der Formel geschehen ist.



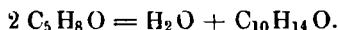
**Einfluss von alkoholischem Alkali zur Selbstcondensation neigen.** Die Ketone verschiedener Ringsysteme weisen aber sehr wesentliche graduelle Unterschiede hinsichtlich der Leichtigkeit auf, mit der die Condensation erfolgt.

Die Pentanone condensiren sich ausserordentlich schnell und glatt unter Zusammentritt zweier oder mehrerer gleichartiger Moleküle. Die Hexanone vereinigen sich unter denselben Bedingungen unvollständiger und langsamer, und das bekannte Heptanon (das Suberon) zeigt noch geringere Neigung zur Selbstcondensation.

Von den bisher auf diese Weise erhaltenen Verbindungen sollen nachstehend einige beschrieben werden.

#### Bicyclo-Penten-Pentanon, $C_{10}H_{14}O$ .

Pentanon<sup>1)</sup> condensirt sich beim Zusammenbringen mit concentrirten Auflösungen von Natriumäthylat fast augenblicklich. Jedenfalls ist nach etwa eintägigem Stehen der Mischung das Pentanon so gut wie vollständig verschwunden. An seiner Stelle findet sich ein Gemisch von Körpern vor, welche annähernd schon durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden können. Dieser führt ein Oel mit, welches mit wenig Aether aufgenommen und dann im Vacuum fractionirt wurde. Man erhält ein bei 12 mm zwischen 117—119° siedendes Product, dessen Analyse zeigt, dass es aus 2 Mol. Pentanon unter Wasseraustritt entstanden ist, nach der Gleichung

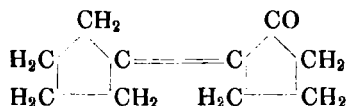


Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O$ .

Procente: C 79.98, H 9.35.

Gef. » » 79.96, » 9.22.

Die Verbindung, deren Formelsymbol man schreiben kann



ähnelt dem isomeren Carvon in keiner Hinsicht. Sie ist fast geruchlos und farblos und siedete bei gewöhnlichem Druck in der Hauptmenge zwischen 253—254° ohne merkliche Zersetzung. Das specifische Gewicht wurde gefunden = 1.0176 und  $n_D = 1.52095$  bei 20°.

Ber. für ein Keton  $C_{10}H_{14}O$  =, einen Alkohol  $C_{10}H_{13}OH$  =, Gefunden

M 43.72

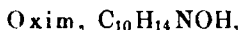
44.66

44.92.

Es findet hier also eine ganz entsprechende Abweichung der gefundenen von der berechneten, für ein Keton zu erwartenden Molekularrefraction statt, wie ich solche z. B. für Carvenon, Isothujon und

<sup>1)</sup> Das angewandte Pentanon wurde aus Holzöl gewonnen. Das noch nicht beschriebene, schwerlösliche Semicarbazon des Pentanons schmilzt bei-  
läufig bei 200—205° unter Zersetzung.

Pulegon schon hervorgehoben habe<sup>1)</sup>. Ihren Reactionen nach verhält sich die Verbindung aber vollkommen wie ein Keton mit einer Aethylenbindung. Mit Hydroxylamin liefert sie sofort das



das aus Alkohol in schönen bei 123—124° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

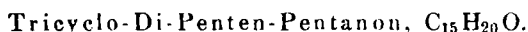
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}NOH$ .

Procente: C 72.69, H 9.11.

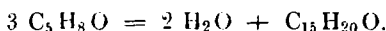
Gef. » » 72.54, » 9.12.

Das Bicyclo-Penten-Pentanon ist noch zu weiterer Condensation befähigt, z. B. mit Benzaldehyd, Pentanon u. s. w.

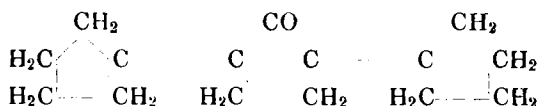
Als Condensationsmittel kann man, vom Pentanon ausgehend, statt Natriumäthylat auch Salzsäure verwenden. Auch bei erhöhter Temperatur scheint Pentanon in die bicyclische Verbindung sich z. Th. verwandeln zu lassen; denn es ist nicht zu bezweifeln, dass das in geringfügiger und zur näheren Charakterisirung nicht ausreichender Menge von Hentzschel und J. Wislicenus bei der trocknen Destillation von adipinsäurem Calcium erhaltene Nebenproduct<sup>2)</sup> mit dem oben beschriebenen Keton identisch ist.



Bei der Condensation des Pentanons zu Penten-Pentanon tritt als Nebenproduct — je nach den angewendeten Bedingungen in grösserer oder kleinerer Menge — eine tricyclische Verbindung auf, die sich ganz analog wie das Phoron aus dem Aceton, nach der Gleichung bildet:



Dies Product ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig und wird daher wesentlich im Rückstand bei der Dampfdestillation der erst beschriebenen bicyclischen Verbindung gefunden. Man kann es natürlich auch durch Condensation des Penten-Pentanons mit noch 1 Mol. Pentanon darstellen. Seine Constitution findet wahrscheinlich in folgender Formel ihren richtigen Ausdruck:



Das Tricyclo-Di-Penten-Pentanon geht bei 12 mm Druck bei 190° über und erstarrt alsbald in der Vorlage zu einer gelben Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol stellt

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 28, 1903 und Nachr. d. K. Ges. d. Wiss., Göttingen 1895, 305 und 1896, 69.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 275, 313.

es hellgelbe, nadelförmige oder blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 76—77° vor.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{20}O$ .

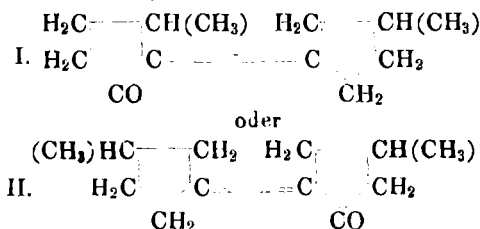
Procente: C 83.26, H 9.28.

Gef. » » 83.33, » 9.14.

Die Verbindung scheint zur Oximbildung nicht mehr zu neigen. Wenigstens wurde aus ihr unter denselben Bedingungen, unter denen sich das bicyclische Keton,  $C_{10}H_{14}O$ , sehr glatt in ein Oxim überführen liess, ein Oxim nicht erhalten. Es verdient das im Hinblick auf die Beobachtungen von Victor Meyer und F. Baum<sup>1)</sup> bezüglich des Ausbleibens der Oxim-Reaction bei Fettketonen von bestimmtem Bau einiges Interesse.

#### Bicyclo-Methylpenten-Methylpentanon, $C_{12}H_{18}O$ .

Diese Verbindung hat im Anschluss an die schon erwähnte Arbeit<sup>2)</sup> über Condensationsproducte aus Methyl-(3)-pentanon-(1) Hr. Ruete dargestellt. Ihre Bildung erfolgt ebenso leicht und unter denselben Bedingungen, wie die der niederen Homologen. Für die Constitution des Condensationsproductes liegen zwei Möglichkeiten vor, welche in den beiden folgenden Formeln ihren Ausdruck finden.



Das bicyclische Keton bildet ein farb- und geruchloses, unter 13 mm Druck bei 127° siedendes Oel.

Das Oxim,  $C_{12}H_{18}NOH$ , des Ketons krystallisirt in schönen, bei 94° schmelzenden Krystallen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}:NOH$ .

Procente: C 74.58, H 9.86.

Gef. » » 73.92, 73.98, » 9.20, 9.31.

Durch Reduction in alkoholischer Lösung mit Natrium wurde aus dem Keton ein unter 13 mm Druck bei 121° siedender Alkohol gewonnen.

#### Bicyclo-hexen-hexanon, $C_{12}H_{18}O$ .

Wenn man cyclisches Hexanon (aus Pimelinsäure) mit Natriumäthylat vermischt stehen lässt, so findet, wie schon bemerkt, die Condensation langsamer statt, als beim Pentanon. Auch nach mehrtägigem Stehen des Gemisches bleibt Hexanon unverändert. Daneben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3208.

<sup>2)</sup> l. c. 29, 1601.

entstehen aber zwei Verbindungen, welche Hr. Knoch in Begriff ist, näher zu untersuchen. Die eine ist ein mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges, schweres Oel, das bei der Behandlung mit Hydroxylamin leicht in ein zwischen 146—148° schmelzendes Oxim übergeht.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}NOH$ .

Procente: C 74.58, H 9.86.

Gef.: » » 74.72, » 9.78

Die erste Verbindung ist also ein Hexen-hexanon. Die zweite Verbindung ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und erstarrt nach einiger Zeit zu einer gelben Krystallmasse. Dieser Körper ist noch nicht zur Analyse gebracht worden, doch kann es kaum zweifelhaft sein, dass man es hier mit dem Condensationsproduct,  $C_{18}H_{16}O$ , das aus drei Molekülen Hexanon unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstehen kann, zu thun hat.

#### Bicyclo-Methylhexen-Methylhexanon, $C_{14}H_{22}O$ .

Die Verbindung kann durch Entziehung von Halogenwasserstoffsäure aus den Verbindungen  $C_{14}H_{23}ClO$  oder  $C_{14}H_{23}BrO$  leicht erhalten werden, welche aus Methylhexanon bei der Condensation mit Halogenwasserstoffsäure in quantitativer Ausbeute entstehen. Das reine bicyclische Keton siedet ganz constant bei 10 mm zwischen 143—144°. Es wurde ferner bestimmt die Dichte = 0.9635 und  $n_D = 1.4955$  bei 20°. Das Oxim,  $C_{14}H_{22}NOH$ , schmilzt bei 152° (und nicht, wie l. c. in Folge eines Druckfehlers angegeben ist, bei 120°).

Zu demselben bicyclischen Keton gelangt man auch, wenn man Methylhexanon mit Natriumäthylat in Berührung lässt. Seine Bildung kann man sehr leicht dadurch nachweisen, dass man die bei dem angegebenen Siedepunkt übergehenden Antheile des Productes der Condensation durch Behandlung mit Salzsäure in ätherischer Lösung in das sehr charakteristische, bei 90° schmelzende Additionsproduct  $C_{14}H_{23}ClO$  überführt. Zur Gewinnung des reinen Ketons aus Methylhexanon eignet sich aber die früher benutzte Methode besser, als die unter Anwendung von Natriumäthylat, weil unter dem Einflusse des letzteren auch höhere Condensationsproducte in reichlicher Menge entstehen. Bisher konnten diese polycyclischen Verbindungen aber noch nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Die bei der Condensation des Suberons gesammelten Erfahrungen und weitere Versuche über das Verhalten der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Substanzen, bei deren Untersuchung mich Hr. Dr. Guericke unterstützt hat, sollen später mitgetheilt werden.

1) Diese Berichte 29, 1596.