

Gegen Phenole verhält sich die Säure wie auch ihr Anhydrid genau so wie Phtalsäure resp. Phtalsäureanhydrid. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure entsteht ein dem Phenolphtalein analoges Product, dessen Lösung in wenig Kalilauge violet, in dickeren Schichten roth ist, während überschüssige Kalilauge entfärbt. Mit Resorcin bildet sich ein dem Fluorescein entsprechendes Product, dessen wässrige Lösung im durchfallenden Lichte dunkelroth, im auffallenden grün ist. Die ammoniakalische Lösung fluorescirt fast genau wie Fluoresceinlösung.

Dimethylester der Benzimidazoldicarbonsäure. Die Säure wurde in Holzgeistlösung mit 2 Mol.-Gew. Kalilauge gekocht, dann erkalten gelassen und nun 2 Mol.-Gew. Jodmethyl zugesetzt und einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Es hatte sich ziemlich glatt der Dimethylester gebildet. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol in weissen, baumartig verzweigten Nadeln, welche von 231° an zusammensintern, gewonnen.



Gef. » 56.5, » 4.36.

Zum Beweise, dass beide Methyle an den Carboxylgruppen sitzen und nicht etwa die eine an der Imidgruppe eingetreten ist, wurde der Ester verseift und zwar durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120°. Die Lösung wurde etwas eingeengt, worauf sich kleine glänzende Blättchen vom Schmp. 251° abschieden, die also die regeirte Säure waren.

Diese Untersuchung soll auf analoge cyclische Aminodicarbon-säuren ausgedehnt werden.

199. C. Harries:

Ueber einige Reactionen der ungesättigten Ketone.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

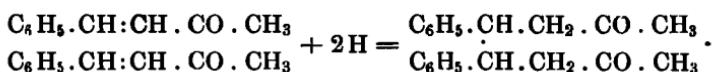
Die in den folgenden Abhandlungen mitgetheilten Untersuchungen, welche ich mit Schülern ausgeführt habe, beschäftigen sich grösstenteils mit der weiteren Ausarbeitung früher von mir und meinen Mitarbeitern entdeckter Reactionen.

Gemeinschaftlich mit Georg Eschenbach¹⁾ und Fritz Hübner²⁾ habe ich gezeigt, dass die $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketone bei der Reduction neben anderen Producten dimolekulare Verbindungen liefern, welche

¹⁾ Diese Berichte 29, 380 u. 2121.

²⁾ Ann. d. Chem. 296, 295.

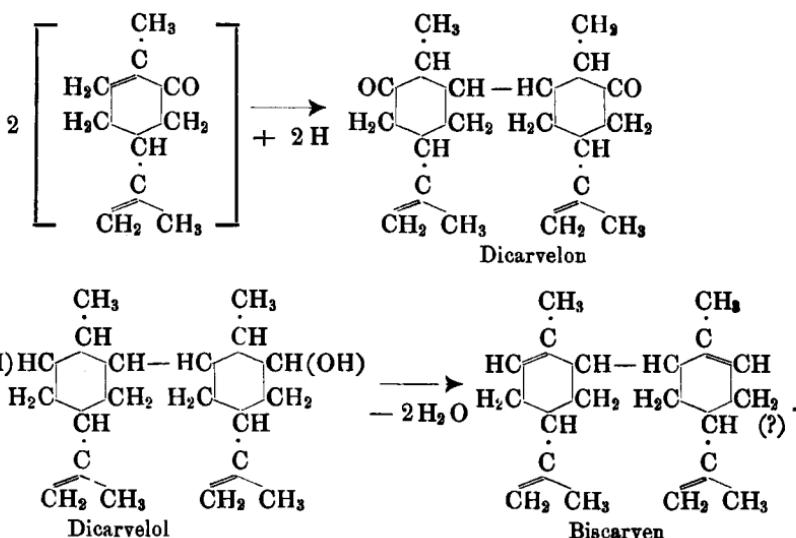
keine Pinakone sind, sondern die Ketonnatur bewahrt haben. Beim Benzalaceton verlief der Vorgang in folgender Weise:



Die Constitution der bei dieser Reaction entstehenden Körper ist in ausführlichen Abhandlungen klar gelegt worden.

Als ich nun damit beschäftigt war, in Gemeinschaft mit Friedrich Kaiser diese Untersuchungen auch auf die cyclischen ungesättigten Ketone auszudehnen, über deren Ergebnisse schon kurz diese Berichte 31, 1806 referirt wurde, hat O. Wallach¹⁾ gezeigt, dass das dimolekulare Reductionsproduct vom Carvon ein Diketon ist. Er nennt dasselbe Dicarvelon.

Wir haben inzwischen auch das Dicarvelon, aber nach einer anderen Richtung hin als Wallach, untersucht; wir reduciren es zu dem zugehörigen Alkohol, dem Dicarvelol, und stellten aus letzterem durch Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$, das Dicarvelen, oder, wie wir es lieber nennen wollen, Biscarven dar. Den Vorgang glauben wir in folgenden Formeln wiedergeben zu dürfen:

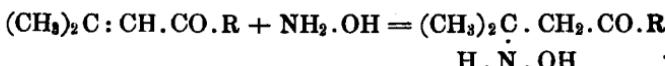


Das synthetische Biscarven ist ein sehr empfindlicher Körper, der aber nicht so reactionsfähig wie die Mono- und Sesqui-Terpene ist. Es steht in naher Beziehung zu den Diterpenen, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$, welche

¹⁾ Chem. Centralblatt 1898, 572; Ann. d. Chem. 305, 232.

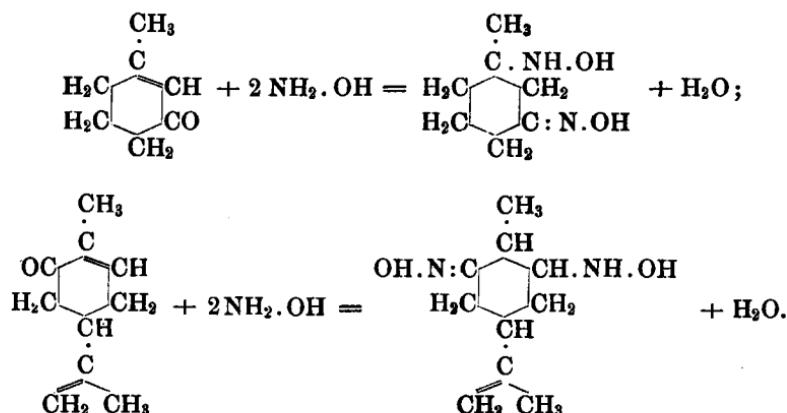
unter den natürlichen Substanzen eine grosse Rolle spielen, aber noch sehr wenig untersucht sind.

Durch die Ergebnisse des Studiums der Reactionsprodukte der $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketone war ich zu einer neuen Auffassung des Reactionsverlaufes zwischen letzteren und Hydroxylamin gelangt. Im Verfolg derselben habe ich gemeinschaftlich mit Fritz Lehmann¹⁾ und Ludwig Jablonski²⁾ gezeigt, dass bei aliphatischen Ketonen sich Anlagerungsprodukte von Hydroxylamin an die doppelte Bindung bilden:



Beim Mesityloxyd und Methylcyclohexenon³⁾ wurde das Auftreten von stereoisomeren Oximen festgestellt. Hr. R. Gley hat die isomeren Mesityloxime näher untersucht und dabei einige interessante Beobachtungen gemacht.

Abweichend von den aliphatischen Ketonen verhalten sich bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin die cyclischen Ketone, wenn die doppelte Bindung sich im Kern in $\alpha\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe befindet. Es bilden sich dann die Oxaminooxime⁴⁾:



Steht indessen die doppelte Bindung in der Seitenkette in $\alpha\beta$ -Stellung zum Carbonyl, so reagiren die cyclischen Ketone wie die Verbindungen der aliphatischen Reihe, indem sie wie Pulegon⁴⁾

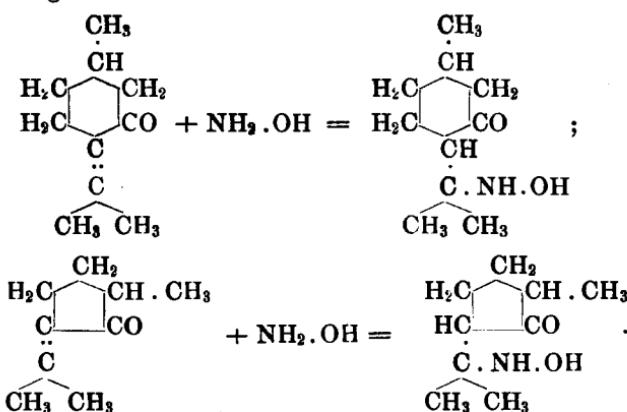
¹⁾ Diese Berichte 30, 230 u. 2726.

²⁾ Diese Berichte 31, 1372.

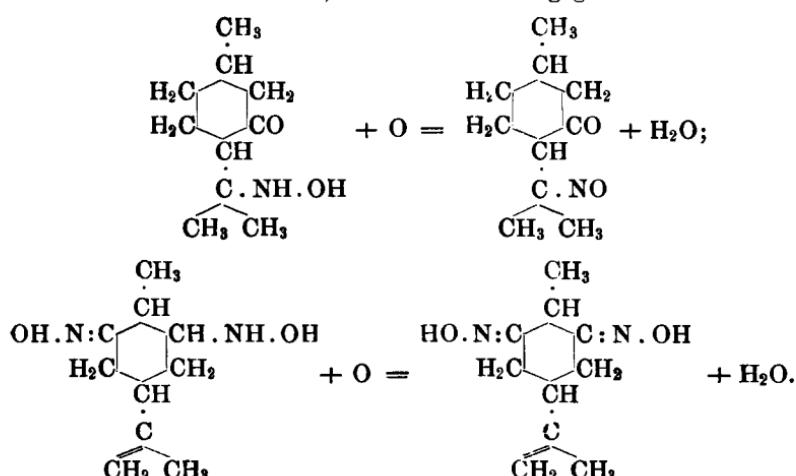
³⁾ Diese Berichte 31, 1372, 1810.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1809.

oder Campherphoron¹⁾ nur 1 Mol. Hydroxylamin an die doppelte Bindung anlagern:



Oxaminoxime und Hydroxylamine der zweiten Kategorie unterscheiden sich darin von einander, dass erstere beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure 1 Mol. Hydroxylamin abspalten und in die Oxime der zugehörigen ungesättigten Ketone übergehen, letztere hierbei unverändert bleiben. Bei der Oxydation geben die tertiären Hydroxylamine wahre Nitrosokörper, welche ihre Lösungen sehr charakteristisch blau färben, die secundären dagegen farblose Oxime:

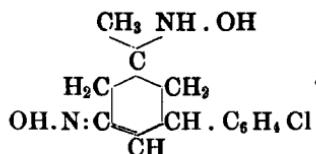


Bei dieser Gelegenheit kann ich eine Abhandlung des Hrn. Knoevenagel²⁾ nicht übergehen. In derselben theilt der Verfasser

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 144; siehe auch die spätere Abhandlung des Hrn. Mattus.

²⁾ Ann. d. Chem. 303, 224.

mit, dass er ein anormales Oxim des Chlorphenylmethylcyclohexenons dargestellt habe. Für dieses wird ohne jede Begründung die Formel gewählt:



Darauf citirt Knoevenagel ähnliche Beobachtungen anderer Forscher auf gleichem Gebiet und äussert zum Schluss, analog (?) nehmen Harries und seine Mitarbeiter ganz allgemein eine Anlagerung von Hydroxylamin an ungesättigte Ketone an. Aus dieser Darstellung ersehe ich, dass selbst Chemiker, welche auf dem Gebiet der ungesättigten Ketone eingehende Erfahrung besitzen, über die Geschichte der Hydroxylaminadditionsprodukte nicht klar unterrichtet sind. Ich hebe deswegen hervor, dass man vor den Untersuchungen von mir und meinen Mitarbeitern über die Bildung und Constitution der Hydroxylaminadditionsprodukte an Ketone gar keine klare Vorstellung gehabt hat, vielmehr dieselben nur als Curiosa betrachtet und ihnen entweder keine oder ganz falsche Constitutionsformeln zugewiesen hat. Ich verweise auf die betreffenden Stellen beim Pulegon¹⁾, Carvenon²⁾, Carvon³⁾, Campherphoron⁴⁾ u. a. m. Nur so ist es auch zu erklären, dass E. Knoevenagel bei seinen zahlreichen und gründlichen Untersuchungen der Cyclohexenone früher niemals ein Oxaminoxim aufgefunden hat, während, wie die Arbeit des Hrn. Matfus an einigen Beispielen zeigen wird, diese Derivate der Cyclohexenone leicht darstellbar sind und sich zur Charakterisirung derselben vorzüglich eignen.

In meiner vorläufigen Mittheilung⁵⁾ über Oxydation des Oxaminocarvoxims habe ich bemerkt, dass es mir zur Zeit nicht gelungen sei, diese Verbindung anders als in Form eines Oeles zu isoliren; während Wallach und Schrader⁶⁾ bei monatelangem Stehen dieses Oeles einen festen Körper erhielten. Nach eingehender Untersuchung, die ich gemeinschaftlich mit F. Mayrhofer anstellte, haben wir gefunden, dass man dies Oel vollständig in krystallinischen Zustand überführen kann. Es hat sich dabei aber gezeigt, dass diese Krystalle nicht identisch mit den von Wallach gewonnenen sind. Dieser Forscher hat seine Substanzen, Schmp. 170—173° und 174—175°, durch Waschen mit Aether gereinigt, dieselben sind also schwer löslich in Aether; während das wahre Oxaminocarvoxim von Aether

¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 5.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 125.

³⁾ Ann. d. Chem. 279, 368.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 290, 144.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 1810.

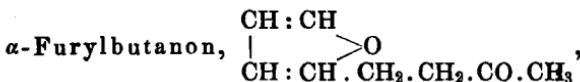
⁶⁾ Ann. d. Chem. 279, 368.

sehr leicht aufgenommen wird und schon bei $60 - 65^\circ$ schmilzt. Die Wallach'schen Producte sind wahrscheinlich ein Gemisch der Verbindungen, welche auch durch directe Oxydation aus dem Oxamino-oxim entstehen, und über welche ich bereits Mittheilung gemacht habe. Diese kann man durch fractionirte Krystallisation in zwei Körper vom Schmp. $153 - 155^\circ$ und $193 - 194^\circ$ trennen. Noch wahrscheinlicher wird dies dadurch, dass das Oxamino-oxim, wie wir gefunden haben, beim Stehen an der Luft in ätherischer Lösung bereits innerhalb 14 Tagen zu ca. 40 pCt. oxydiert wird, wobei das Gemisch vom Schmp. $150 - 170^\circ$ sehr schön herauskrystallisiert. In Betreff der Einzelheiten wird auf die nachfolgenden Arbeiten verwiesen.

200. C. Harries und Friedrich Kaiser: Zur Kenntniss der Reduction α - β -ungesättigter Ketone.

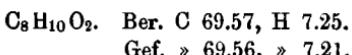
(Eingegangen am 1. Mai.)

I. Furfuralaceton. Wie bei der Reduction des Benzalacetons, Benzylaceton und 4.5-Diphenyloktandion-2.7 entstehen, werden aus Furfuralaceton α -Furylbutanon-3 und 4.5-Di- α -furyloktandion-2.7 erhalten.



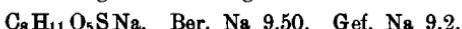
wird in einer Ausbeute von 40 pCt. nach der seinerzeit¹⁾ ausgearbeiteten Methode bei der Reduction des Furfuralacetons mit Natriumamalgam und Essigsäure gewonnen. Dasselbe ist, frisch destillirt, ein farbloses Oel von angenehm obstartigem Geruch. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 203° (Faden ganz im Dampf), unter 21—22 mm Druck bei $101 - 102^\circ$, $d_{4}^{19} = 1.0361$.

0.2620 g unter 21—22 mm bei $101 - 102^\circ$ sied. Oeles gaben 0.6682 g CO_2 und 0.1700 g H_2O .



Die Natriumbisulfitverbindung bildet fettglänzende, weisse Blättchen, welche in Wasser löslich sind.

0.4117 g Sbst. (i. V. getr.): 0.1168 g Na_2SO_4 .



Das Semicarbazone wird nach der Baeyer-Thiele'schen Methode²⁾ in kleinen, schwach gelblich gefärbten Blättchen erhalten.

¹⁾ Harries, und Eschenbach, diese Berichte 29, 383.

²⁾ Diese Berichte 27, 1918.