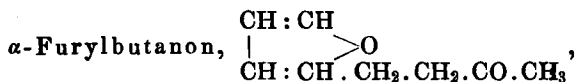


sehr leicht aufgenommen wird und schon bei 60—65° schmilzt. Die Wallach'schen Producte sind wahrscheinlich ein Gemisch der Verbindungen, welche auch durch directe Oxydation aus dem Oxaminooxim entstehen, und über welche ich bereits Mittheilung gemacht habe. Diese kann man durch fractionirte Krystallisation in zwei Körper vom Schmp. 153—155° und 193—194° trennen. Noch wahrscheinlicher wird dies dadurch, dass das Oxaminooxim, wie wir gefunden haben, beim Stehen an der Luft in ätherischer Lösung bereits innerhalb 14 Tagen zu ca. 40 pCt. oxydirt wird, wobei das Gemisch vom Schmp. 150—170° sehr schön herauskrystallisirt. 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°, $d_{40}^{19} = 1.0361$.

0.2620 g unter 21—22 mm bei 101—102° sied. Oeles gaben 0.6682 g CO₂ und 0.1700 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.57, H 7.25.

Gef. » 69.56, » 7.21.

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

0.4117 g Sbst. (i. V. getr.): 0.1168 g Na₂SO₄.

C₈H₁₁O₅SN_a. Ber. Na 9.50. Gef. Na 9.2.

Das Semicarbazon 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.

1 g Keton giebt 1 g Semicarbazon. Es ist löslich in Benzol, Aether, Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Petroläther und schmilzt bei 143°.

0.1267 g Subst. (im Vacuum getr.): 23.6 ccm N (757 mm, 16°).

$C_9H_{13}N_3O_3$. Ber. N 21.54. Gef. N 21.74.

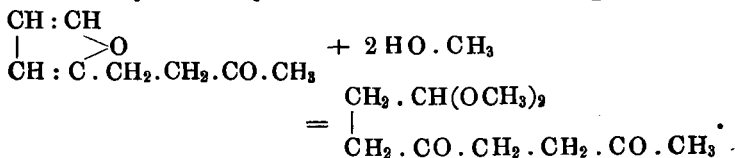
Das *p*-Bromphenylhydrazon ist unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Petroläther, Alkohol, Aether, Benzol. Aus Alkohol krystallisiert es in goldgelben, flachen Prismen vom Schmp. 103—104°.

0.1808 g Subst. (im Vacuum getr.): 0.1104 g AgBr.

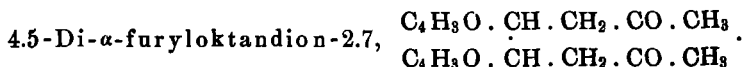
$C_{14}H_{15}N_2OBr$. Ber. Br 26.06. Gef. Br 25.98.

Oxim und Phenylhydrazon sind Oele.

Die Versuche, das α -Furylbutanon durch ganz verdünnte methylalkoholische Salzsäure analog dem Sylvan¹⁾ zu dem Dimethylacetal eines Diketoaldehyds aufzuspalten, verliefen nicht befriedigend.



Vermittelst der Pyrrolreaction konnte zwar constatirt werden, dass thatsächlich eine Umwandlung in der gewünschten Weise erfolgt war, die entstandenen Acetalmengen waren aber so gering, dass sich eine weitere Bearbeitung vorläufig nicht lohnte.



Dieser Körper wird aus den Reductionsproducten des Furfuralacetons nach der früher angegebenen Methode²⁾ isolirt. Er krystallisiert beim langsamen Verdunsten seiner benzolischen Lösung in centimeterlangen, wasserklaren Säulen. Aus Alkohol umkrystallisiert, (1 g wurde von 5.8 ccm siedendem Alkohol aufgenommen), besitzt er den Schmp. 123—124°. Ausbeute 10 pCt.

0.2232 g Subst. (im Vacuum getr.): 0.5709 g CO_2 , 0.1302 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 70.07, H 6.57.

Gef. » 69.76, » 6.48.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

0.2331 g Subst. in 21.36 g Benzol gaben eine Depression von 0.208°.

Ber. 274. Gef. 262.

Diphenylhydrazon. Unlöslich in Alkohol, Benzol, Aether; bildet, aus seiner Lösung in Anilin durch Fällen mit Aether gereinigt, büschelförmig gruppirte Blättchen, welche bei 181—183° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Ausbeute quantitativ.

¹⁾ Diese Berichte 31, 41.

²⁾ loc. cit.

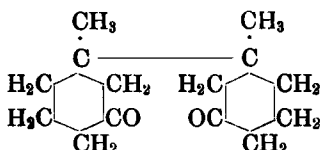
0.2004 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.5460 g CO₂ und 0.1229 g H₂O.

0.2646 g Sbst.: 28.0 ccm N (761 mm, 21°).

C₂₈H₃₀N₄O₂. Ber. C 74.01, H 6.61, N 12.33.

Gef. » 74.31, » 6.81, » 12.14.

II. Cyclohexenone. Bereits diese Berichte 31, 1806 ist mitgetheilt worden, dass bei der Reduction des Methylcyclohexenons mit Natriumamalgam in saurer Lösung oder mit Aluminiumamalgam in Aether ein festes Product entsteht, dem nach Analyse und Molekulargrösse die Formel



zugewiesen wurde. Der damals gegebenen Beschreibung dieses Körpers ist nichts hinzuzufügen. 1 g davon werden von 6.7 ccm siedendem absolutem Alkohol aufgenommen.

Diphenylhydrazon. Wir haben bereits gezeigt, dass das Reduktionsproduct des Methylcyclohexenons seine Ketoneigenschaften bewahrt hat, indem es leicht ein Phenylhydrazon liefert. Dasselbe krystallisirt in sehr regelmässigen, zu Büscheln gruppirten, lanzettförmigen Blättchen, die in den üblichen Solventien unlöslich sind und daher durch Auskochen mit Alkonol und Aether gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei langsamem Erhitzen bei 210°, bei raschem bei 213—215°. Beim längeren Erwärmen auf 110° zersetzt sich die Substanz.

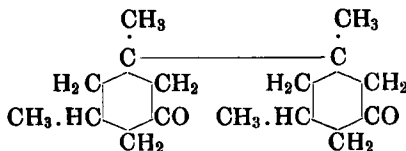
0.1813 g Sbst. (im Vacuum getr.): 21.4 ccm N (748.5 mm, 8°).

C₂₀H₂₈N₂O. Ber. N₂ 8.97.

C₂₆H₃₄N₄. Ber. N₄ 13.93. Gef. N 14.09.

Das Semicarbazon bildet farblose, schlecht ausgebildete Kryställchen, ist löslich in Alkohol und schmilzt bei ca. 248—250° unter Zersetzung.

Reduction des 3.5-Dimethyl-*A*²-cyclohexenons. Nach der früher beschriebenen Reduktionsmethode erhält man aus diesem Keton analog eine Verbindung der Formel



Der Schmelzpunkt der in prismatischen Tafeln krystallisirenden Substanz liegt bei 175°, indem sie schon bei 165° zu erweichen anfängt. Das *p*-Bromphenylhydrazon schmilzt bei 215—220°.

0.1559 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.4385 g CO₂ und 0.1465 g H₂O.

C₁₆H₂₆O₂. Ber. C 76.80, H 10.40.

Gef. » 76.71, » 10.44.

Knoevenagel¹⁾ hat aus Dimethylcyclohexanon beim Kochen mit Natronlauge ein dimolekulares Condensationsproduct gewonnen, welches nur eine Ketogruppe enthält. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 113°.

III. Carvon. Wallach und Löhr²⁾ haben das Carvon mit Zinkstaub und Natronlauge reducirt, dabei erhielten sie, neben einer beträchtlichen Menge Dihydrocarvon, das Dicarvelon. Bei der Reduction mit Natriumamalgam (2.5-proc.) in schwach essigsaurer Lösung gewinnt man nun gar kein oder nur Spuren von Dihydrocarvon, dagegen quantitativ ein Gemenge dimolekularer Producte. Aus diesem scheiden sich etwa 10 pCt. des Gewichts eines schön krystallisirten Körpers von Ketoneigenschaften aus, der identisch zu sein scheint mit Wallach's Dicarvelon vom Schmp. 148 — 149°. Das Gemenge dimolekularer Producte geht im Vacuum unter ca. 21 mm bei 240—250° und zwar hauptsächlich bei 246° als dickflüssiges, farbloses Liquidum über, ohne nennenswerthen Rückstand zu hinterlassen.

Das Dicarvelon ist von Wallach und Löhr ausführlich beschrieben worden, wir haben nur wenig hinzuzufügen: 1 g löst sich in 4—4.4 ccm siedendem, absolutem Alkohol. Aus Benzol krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in grossen, vierseitigen Tafeln.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0.1688 g Sbst.: 0.4901 g CO₂, 0.1515 g H₂O.

C₂₀H₃₀O₂. Ber. C 79.47, H 9.93.

Gef. » 79.18, » 9.97.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

0.5563 g Sbst. in 7.90 g Benzol gaben eine Depression von 1.12°.

Ber. 302.

Gef. 314.

Das Phenylhydrazon bildet feine, verfilzte Nadelchen und ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; aus warmem Anilin lässt es sich aber umkrystallisiren; es schmilzt bei langsamem Erhitzen um 268°, bei schnellem Erhitzen um 271° unter starker Zersetzung. Wallach und Löhr geben für das active Dicarvelondihydrazon den Schmp. 215° an. Wie dieser beträchtliche Unterschied im Schmelzpunkt zu deuten ist, bleibt uns vorläufig anklar, wir haben bei dem Dihydrazon, welches genau nach der von Wallach und Löhr beschriebenen Methode aus dem »Zinkstaub Kalilauge«-Dicarvelon dargestellt war, den gleichen Zersetzungspunkt gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 32, 418.

²⁾ Centr.-Bl. 98, 572; Ann. d. Chem. 305, 223.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz.

I. 0.1922 g Sbst.: 0.1514 g H_2O .II. 0.2117 g Sbst.: 0.6143 g CO_2 , 0.1727 g H_2O .

III. 0.1564 g Sbst.: 15.3 ccm N (750.5 mm, 8°).

IV. 0.1382 g Sbst.: 13.4 ccm N (768 mm, 15°).

 $C_{20}H_{30}(N_2H.C_6H_5)_2$.

Ber. C 79.67, H 8.71, N 11.62.

» II. 79.14, » I. 8.75, II. 9.06, » III. 11.71, IV. 11.54.

Die Reduction mit Aluminiumamalgam liefert im Wesentlichen die gleichen Resultate; aus 30 g Carvon erhält man bei der Destillation etwa 2 g eines unter 21 mm Druck zwischen 100—120° siedenden, angenehm riechenden Oeles, 24 g eines zwischen 240—250° siedenden, farblosen, dickflüssigen Syrups und als Rückstand einige Gramm eines lichtgelben, colophonumartigen Harzes. Aus der Fraction 240—250° scheiden sich erst nach monatelangem Stehen Krystalle des Dicarvelons vom Schmp. 148—149° aus, obwohl es bis zu 20 pCt. davon enthält. Man kann dies leicht durch Analyse mittels des Hydrazons feststellen. 0.7 g Syrup gaben 0.22 g Hydrazon. Der Schmelzpunkt dieses Hydrazons lag wieder bei 268°, die Analyse ist oben unter IV. mitgetheilt worden.

Dicarvelol, $(C_{10}H_{16}.OH)_2$.

Als Ausgangskörper für diese Verbindung braucht nicht reines krystallisirtes Dicarvelon angewendet zu werden, man kann auch das um 246° siedende Rohproduct benutzen.

23 g Syrup werden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der stark siedenden Flüssigkeit im Verlauf von einer halben Stunde 10 g metallisches Natrium in kleinen Portionen eingetragen. Die Reactionsmasse färbt sich dabei roth, der Alkohol wird darauf zum grössten Theil abdestillirt, der Rest in Wasser geschüttet und mit verdünnter Essigsäure genau neutralisirt. Das im Wasser schwimmende, hellgelbe Oel wird in Aether aufgenommen und darnach im Vacuum fractionirt. Bei 232—236° unter 12 mm Druck gingen 19 g eines lichtgelben, fadenziehenden Syrups über, der manchmal schon in der Vorlage theilweise erstarrt. Um das Dicarvelol daraus zu gewinnen, löst man ihn in ca. 50 ccm heissem Benzol, worauf sich nach einigen Stunden sternförmig gruppirte, weiche Prismen ausscheiden. Die Ausbente beträgt 2.3—2.5 g. Die krystallinische Verbindung ist leicht in Alkohol, Benzol, Aether, sehr leicht in Eisessig löslich, von Petroläther und Wasser wird sie nicht aufgenommen. Aus der Benzolmutterlauge können durch Fällen mit Petroläther noch weitere Mengen im unreinen Zustande gewonnen werden. Die Verbindung vermag in eisessigsaurer Lösung Brom zu entfärben. Die Hydroxylgruppen mittels Phenylisocyanat nachzuweisen, gelang nicht. Der Schmelzpunkt der Substanz ist nicht scharf; sie sintert bei 171—172° be-

trächtlich, schmilzt aber erst bei 185° völlig. Einmal wurde ein Präparat bei längerem Stehen der Mutterlaugen in härteren Nadeln erhalten, die bei 203—205° schmolzen. Es können natürlich hier *cis-trans*-isomere Formen vorliegen. Analyse des bei 100° getrockneten Körpers (schwer verbrennlich).

0.1877 g Sbst: 0.5395 g CO₂, 0.1882 g H₂O.

C₂₀H₃₄O₂. Ber. C 78.43, H 11.11.

Gef. » 78.39, » 11.14.

Dihydrobromid des Dicarvelols. Zu einer Lösung von 1.2 g des Dicarvelols in möglichst wenig Eisessig werden ca. 12 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig gegeben. Nach einigen Stunden scheidet sich 1 g eines weissen, sandigen Körpers ab, der in siedendem Alkohol, Petroläther, Ligroin, Aceton, Wasser fast ganz unlöslich ist, von Benzol und Essigester leichter aufgenommen wird. Er lässt sich schwer umkrystallisiren und wurde deshalb zur Analyse durch Auskochen mit Alkohol und Aceton gereinigt, er schmilzt dann bei 226°. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0.1619 g Sbst.: 0.3084 g CO₂, 0.1080 g H₂O.

0.1660 g Sbst.: 0.1328 g AgBr.

C₂₀H₃₆O₂Br₂. Ber. C 51.28, H 7.69, Br 34.19.

Gef. » 51.97, » 7.41, » 34.04.

Biscarven, C₂₀H₃₀.

12 g des bei 185° schmelzenden Körpers werden mit 5 g Phosphorsäureanhydrid in einem Kölbchen innig vermischt und in ein auf 80° vorgewärmtes Oelbad getaucht. Beim langsamen Steigen der Temperatur auf 100° tritt eine stürmische Reaction ein, nach deren Beendigung noch 15 Minuten auf 110° erwärmt wird.

Das über der Phosphorsäure befindliche rothbraune Oel lässt sich in Aether aufnehmen und wird nach dem Verdunsten desselben mit Glaubersalz getrocknet. Bei der Fractionirung im Vacuum gingen unter 10 mm Druck bei 100° ca. 0.5 g einer aromatisch riechenden, beweglichen Flüssigkeit über [Cymol (?)], bei 165—180° destillirten 5 g eines dicken, hellgelben Oeles. Bei wiederholter Fractionirung sott die Hauptmenge dieses Oeles bei 169—171° unter 11 mm Druck. Der Kohlenwasserstoff ist eine lichtgelbe Flüssigkeit von schwach kautschukartigem Geruch, leichter als Wasser, von kaltem Alkohol wird er schwer aufgenommen. Eine höchst charakteristische Reaction erhält man, wenn eine Auflösung desselben in Eisessig mit einer eben solchen von Brom in Eisessig versetzt wird; es tritt dann unter vorübergehender Absorption des Broms eine schön dunkelviolette Färbung der Flüssigkeit ein. Eisessig-Schwefelsäure oder concentrirte Schwefelsäure allein färbt die Substanz tiefroth, auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung. Diese Reaction ist

schon bei natürlichen Diterpenen beobachtet worden. So hat Tucholka¹⁾ gezeigt, dass sich der Kohlenwasserstoff Bisabolen, $(C_{10}H_{16})_2$, aus der Bisabol-Myrrha mit Eisessig-Schwefelsäure intensiv roth färbt. Spec. Gewicht und optische Activität konnten wir aus Mangel an Material nicht mehr bestimmen. Das Hydrobromid erhielten wir nur als Oel.

Analyse des unter 11 mm Druck bei 169—171° siedenden Oeles.

0.2551 g Sbst.: 0.8269 g CO_2 , 0.2510 g H_2O .

$C_{20}H_{30}$. Ber. C 88.89, H 11.11.

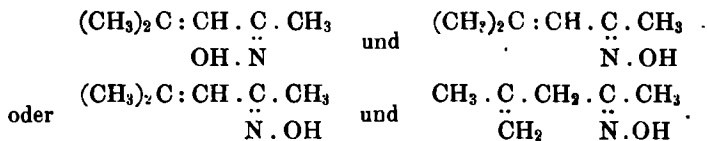
Gef. » 88.40, » 10.93.

IV. Carvenon. Wallach hat gezeigt, dass Carvenon bei der Reduction mit Natrium und Alkohol unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in Tetrahydrocarveol übergeht. Bei der Reduction nach unseren Methoden bildet sich als Hauptproduct ein Syrup, Sdp. (10 mm) 180—190°, der wahrscheinlich die dem Dicarvelon aus Carvon entsprechende Verbindung enthält; das sich daraus langsam abscheidende krystallinische Product ist noch nicht näher untersucht worden.

201. C. Harries: Ueber das Verhalten von Mesityloxyd gegen Natriumbisulfit.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Gemeinschaftlich mit Ludwig Jablonski habe ich in der Abhandlung über stereoisomere aliphatische Ketoxime die Gründe erörtert, welche beim Mesityloxyd das Auftreten von zweierlei Oximen veranlassen können. Ich habe darauf hingewiesen, dass einerseits eine Stickstoffisomerie im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie, andererseits eine Stellungsisomerie der doppelten Bindung beim Mesityloxyd selbst vorliegen könne.



Die im Folgenden publicirten Versuche sind unternommen, das käufliche Mesityloxyd in zweierlei Producte zu zerlegen. Zu dem Ende prüfte ich das Verhalten von Mesityloxyd gegen saures schweflig-saures Natrium. Pinner hat zuerst über das Verhalten von Mesityloxyd gegen Bisulfit Mittheilungen gemacht. Er hat Mesityloxyd längere Zeit mit Bisulfit in Berührung gelassen und bemerkte,

¹⁾ Archiv der Pharm. 235, 281.