

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 Aktivität 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.

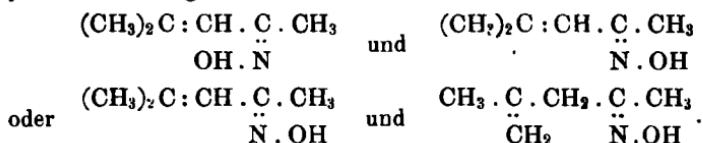
Gef. » 88.40, » 10.93.

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.)

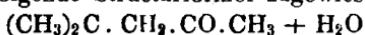
Gemeinschaftlich mit Ludwig Jablonski habe ich in der Abhandlung über stereoisomere aliphatische Ketoxime die Gründe erörtert, welche beim Mesityloxyd das Auftreten von zweierlei Oximen veranlassen können. Ich habe darauf hingewiesen, dass einerseits eine Stickstoffisomerie im Sinne der Hantzsch-Werner'schen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



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 schwefliges 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.

dass dasselbe sich allmählich löste, aber aus dieser Lösung nicht wieder abgeschieden werden konnte. Die mesityloxydhaltige Bisulfitlauge neutralisierte er nun mit Soda, dampfte ein und extrahierte den Rückstand mit Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine hygroskopische Krystallmasse, welche die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_3Na + H_2O$ besass, und der in Berücksichtigung ihrer Eigenschaften die folgende Structurformel zugewiesen wurde:



Als man das Krystallwasser durch Trocknen zu entfernen versuchte, zersetzte sich die Substanz. Durch concentrirte Natronlauge wurde sie in Mesityloxyd und Natriumsulfit gespalten.

Zu meinen Versuchen verwendete ich durch langsame Destillation bei niederem Vacuum sorgfältig gereinigtes, käufliches Mesityloxyd. Beim energischen Schütteln dieses Productes mit überschüssigem, 40-prozentigem, wässrigem Natriumbisulfit auf der Maschine bemerkte ich, dass von 100 g ca. 60 g innerhalb 24 Stunden ziemlich rasch absorbiert waren. Nach dieser Zeit verlangsamte sich aber die Absorption und, wenn selbst die Bisulfitlösung erneuert wurde, blieb nach achttägigem Schütteln ein Theil ungelöst. Dieses Verhalten des Mesityloxyds gegen Natriumbisulfit habe ich bei jedem Versuch in gleicher Weise constatiren können.

Der nach fünftägigem Schütteln vom Bisulfit nicht aufgenommene Anteil wurde mit Wasser und Soda gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destillirt; er sott bei gewöhnlichem Druck bei 127—130° und unter 12 mm constant bei 34°, das spec. Gewicht war bei 18° 0.8568. Eine Analyse zeigte, dass er der Zusammensetzung nach reines Mesityloxyd war.

0.1556 g Sbst.: 0.1467 g H_2O , 0.4178 g CO_2 .

$C_6H_{10}O$. Ber. C 73.47, H 10.20.

Gef. » 73.28, » 10.47.

Ich werde später die Eigenschaften dieses Productes mit denjenigen der in Lösung gegangenen Anteile des Mesityloxyds zum Vergleich gegenüberstellen.

Der in Lösung gegangene Anteil wurde wie folgt verarbeitet. Um ein Bild über das bei der Reaction zwischen Bisulfit und Mesityloxyd zunächst entstandene Anlagerungsproduct zu gewinnen, neutralisierte ich die saure Lösung nicht erst mit Soda, sondern dampfte dieselbe im Vacuum bei 40° Heiztemperatur ein. Der weisse, krystallinische Rückstand wurde mehrfach mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus den bis zu einem Drittel ihres Volumens eingeengten alkoholischen Laugen scheidet absoluter Aether ein in schönen, glänzenden Blättern krystallisirendes Salz aus, welches die Pinner-sche Sulfonsäure-Verbindung vom Schmp. 95° ist. 1 g ist in 2 ccm

siedendem Alkohol löslich. Die Ausbeute entspricht der vom Natriumbisulfit absorbierten Menge Mesityloxyd und ist annähernd quantitativ. Aus diesem Versuche geht hervor, dass sich Mesityloxyd nicht in der Hanptreaction, wie man eigentlich erwarten sollte, mit zwei Molekülen NaHSO_3 verbindet. Beim Allylaceton¹⁾ scheint dies der Fall zu sein. Trocknet man das sulfonsaure Salz des Mesityloxyds im Vacuum mehrere Tage über Schwefelsäure, so verliert es ein Molekül Wasser und geht in die wasserfreie Verbindung über. Die weisse Krystallmasse schmilzt bei 158—160° ohne Zersetzung.

0.2043 g Sbst.: 0.1044 g CO_2 , 0.2698 g H_2O .

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Ber. C 35.64, H 5.44.

SO_3Na Gef. » 36.01, » 5.67.

Aus den alkoholischen, mit Aether gefällten Mutterlaugen konnte in sehr kleiner Menge noch ein anderes Salz durch Eindampfen isolirt, aber selbst durch mehrfaches Umkristallisiren aus Alkohol-Aether nicht in völlig reinem Zustand erhalten werden. Dies Salz schmilzt bei 158—160° unter stürmischer Zersetzung. Es ist wahrscheinlich die gesuchte Verbindung von Mesityloxyd mit 2 Molekülen Natriumbisulfit.

0.2306 g Sbst.: 0.1054 g Na_2SO_9 .

0.2018 g Sbst.: 0.0749 g H_2O , 0.1586 g CO_2 .

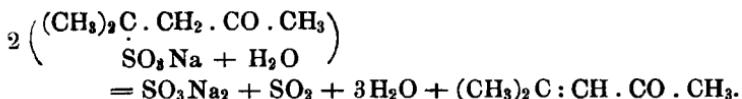
$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Ber. Na 15.03, C 23.52, H 3.92.

SO_3Na SO_3Na Gef. » 14.80, » 21.43, » 4.12.

Zur Regenerirung des Mesityloxyds aus dem sulfonsauren Salz habe ich zwei Wege eingeschlagen:

I. Zerlegung durch Natronlauge. 100 g sulfonsaures Salz, aus Alkohol-Aether umkristallisiert, werden in 200 g Wasser gelöst und dazu bei 10° 200 ccm 40-prozentige Natronlauge gegeben. Nach kurzer Zeit entsteht Trübung, aber erst nach 12 Stunden hat sich das Mesityloxyd vollständig abgeschieden. Man nimmt in Aether auf, trocknet es und destillirt im Vacuum. Ausbeute ca. 25 g rein oder 56 pCt. der Theorie. Die verhältnismässig schlechte Ausbeute röhrt davon her, dass ein grosser Theil des Mesityloxyds in Aceton gespalten wird.

II. Zerlegung durch trockne Destillation. Bei der trocknen Destillation zerfällt das sulfonsaure Salz ziemlich glatt in Natriumsulfit, Schwefligesäure, Wasser und Mesityloxyd.



¹⁾ Ann. d. Chem. 201, 81.

Die Ausbeute an Mesityloxyd ist besser, als die nach dem vorigen Verfahren angegebene, da sich nicht soviel Aceton bildet. Andererseits enthält das so gewonnene Mesityloxyd kleine Mengen eines überliegenden, schwefelhaltigen Körpers, der nur durch mehrfache Destillation im Vacuum ganz entfernt werden kann. Ausbeute etwa 60 pCt. der Theorie.

Das nach beiden Methoden aus dem sulfosauren Salz regenerirte Mesityloxyd siedet unter gewöhnlichem Druck nicht constant zwischen 127—130°, unter 11 mm genau bei 34—35°. Das spec. Gewicht beträgt 0.85618 bei 18°. Das im Vacuum überdestillirte Oel ist vollständig farblos, stark lichtbrechend, von angenehmem, honigartigem Geruch.

Ich wende mich nunmehr zum Vergleich der beiden Anteile des Mesityloxyds, welche durch die Behandlung mit Natriumbisulfit getrennt wurden. Zunächst seien hier nochmals die physikalischen Eigenschaften gegenüber gestellt.

Sdp. 12 mm 34°; D¹⁸ 0.8568. Sdp. 11 mm 34–35°; D¹⁸ 0.85618.

Beide Anteile liefern nun bei der Behandlung mit Hydroxylamin dieselben stereoisomeren Oxime und das Diacetonhydroxylamin, mit Semicarbazid das von Scholz beschriebene Semicarbazon; mit Eisen-chlorid erhält man bei beiden keine Färbung. Es zeigen sich nur Unterschiede in der Schnelligkeit des Reactionsverlaufes, nicht in der Verschiedenartigkeit der Reactionsprodukte. Ich glaube deshalb nicht, dass hier structurverschiedene isomere Mesityloxyde vorliegen. Immerhin merkwürdig ist, dass das aus der Sulfonsäure-Verbindung regenerierte Mesityloxyd sich ohne jeden Rückstand bei 12-stündigem Schütteln mit Natriumbisulfit verbindet:

47 g mit 450 g NaHSO_3 behandelt, waren nach 12 Stunden absorbirt, während gleichzeitig ausgeführte Controllversuche mit im Vacuum destillirten, constant siedenden, käuflichen Mesityloxyd folgendes Resultat ergaben:

50 g mit 450 g NaHSO_3 geschüttelt, hinterliessen nach 20 Stdn. 14 g.

30 g mit 150 g NaHSO_3 geschüttelt, hinterliessen nach 20 Stdn. 15 g

Ebenso zeigte sich bei der Einwirkung von salzaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung auf beide Antheile ein Unterschied in der Reactionsgeschwindigkeit. Gley und ich¹⁾ haben gezeigt, dass sich beim Kochen von Mesityloxyd mit einer wässrigen Lösung von salzaurem Hydroxylamin glatt Diacetonhydroxylamin bildet, welches am besten in Form seines Oxalats isolirt wird.

3 g (nicht absorbiertes) Mesityloxyd + 2.1 g NH_2OH , $\text{HCl} + 20 \text{ g Wasser}$ gekocht. Die Reaction ist vollständig beendet nach $3\frac{1}{2}$ -ständigem Kochen, Lösung bräunlich, Ausbeute an Diacetonhydroxylamin-Oxalat 2.25 g oder 41 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1808.

3 g (absorbirtes und regenerirtes) Mesityloxid + 2.1 g $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$, $\text{HCl} + 20\text{ g}$ Wasser gekocht, Lösung fast farblos. Reaction ist bereits nach 2-stündigem Kochen vollständig beendet.

Ausbeute 2.6 g Diacetonhydroxylamin-Oxalat oder 48 pCt. der Theorie.

Gegen Semicarbazid verhalten sich beide Spielarten des Mesityloxids gleich, je 3 g davon gaben 1.2 g getrocknetes Semicarbazon. Aus der Mutterlauge konnten durch Kaliumcarbonat je 1.3 g eines basischen Oeles abgeschieden werden, welches theilweise erstarrte. Ich verweise hier auf die später gegebene Beschreibung in der Abhandlung über Verhalten von Mesityloxid gegen Semicarbazid.

Durch diese Versuche ist festgestellt, dass die Ursache des Auftretens von 2 Oximen beim Mesityloxid nicht darin seinen Grund hat, dass das käufliche Mesityloxid ein Gemisch von structurisomeren Verbindungen ist. (Vielleicht liegt in demselben ein Gemenge von zwei durch eine feine physikalische Isomerie unterschiedenen Spielarten vor, deren Existenz zu erklären, unsere Structurformeln nicht ausreichend sind.)

202. C. Harries und R. Gley: Ueber die stereoisomeren Mesityloxime.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Es ist gezeigt¹⁾ worden, dass das Mesityloxydioxim in zwei sterischen Formen auftritt, welche man erhält, je nachdem man freies Hydroxylamin oder salzaures Hydroxylamin auf Mesityloxid einwirken lässt. Sie wurden als α - oder labiles und β - oder stabiles Mesityloxim bezeichnet. Das ölige α -Oxim lässt sich beim Erhitzen seines Chlorhydrates oder durch mehrfach wiederholte Destillation im Vacuum in das feste (stabile) β -Oxim umlagern. Durch Kochen mit Alkalien wird aber das letztere wieder in das erstere zurückverwandelt, wie dies schon häufig bei stereoisomeren Oximen der aromatischen Reihe beobachtet wurde. Man unterscheidet daher zwischen alkalistabilen und säurestabilen Mesityloximen. Kocht man 3 g festes β -Mesityloxim mit 10 ccm 40-procentiger Natronlauge und 50 g Wasser 3 Stunden täglich am Rückflusskühler, so ist dasselbe vollständig in die α -Verbindung übergegangen. Um das Reactionsproduct zu isoliren, wird die Flüssigkeit vorsichtig angesäuert und dann mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Das sich abscheidende ölige α -Oxim siedet, wie früher schon angegeben wurde, bei 83—84° unter 9 mm Druck. Beide Oxime sind mit Wasserdampf leicht flüchtig, sie werden sogar aus stark alkalischer Lösung allmählich mit Wasserdampf übergetrieben.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1371.