

489. O. Wallach: Zur Geschichte des Methylcyclohexanons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 21. November.)

Kürzlich hat Hr. A. Klages in diesen Berichten eine Mittheilung über Methylcyclohexanon veröffentlicht¹⁾, zu der ich mir einige Bemerkungen erlauben möchte, da die Untersuchung der von mir vor wenigen Jahren entdeckten Verbindung inzwischen im hiesigen Laboratorium nach den verschiedensten Seiten fortgeführt ist.

Für die Gewinnung des Ketons sind von mir bisher zwei Wege angegeben worden²⁾: 1. Spaltung des Pulegons durch Ameisensäure; 2. Spaltung des Pulegons durch Wasser im Autoclaven. Nur den letzten Weg habe ich s. Z. als »für die Darstellung des Methylhexanons in grösserem Maassstabe geeignet« bezeichnet. Wasserfreie Ameisensäure, so gute Dienste sie auch für manche Umsetzungen leistet, ist viel zu theuer, um für kiloweise Darstellung von Methylcyclohexanon in Betracht zu kommen, zumal wenn man bei Anwendung von Wasser und einem Autoclaven (wie er wohl heut jedem Laboratorium zu Gebote steht) den Zweck ebenso gut oder besser erreichen kann. Ich habe auf eine weitere Ausarbeitung der ersten Methode daher keinen Werth gelegt, um so weniger, als festgestellt werden konnte, dass Mineralsäuren die Spaltung des Pulegons auch schnell bewirken, wie a priori vorauszusagen war. Wenn ich auf die Aufspaltung mit Mineralsäuren nicht besonders eingegangen bin, so ist es darin begründet, dass Methylcyclohexanon bei Gegenwart von Mineralsäuren leicht Condensation zu dem bicyclischen Keton $C_{14}H_{22}O$ erleidet³⁾. Zum Beispiel verwandelt sich Methylcyclohexanon schon beim blossen Schütteln mit concentrirter, wässriger Salzsäure so leicht in die schön krystallisirende Verbindung $C_{14}H_{22}O \cdot HCl$, dass diese Reaction zur Identificirung des Methylcyclohexanons dienen kann.

Unter ähnlichen Bedingungen zeigen beiläufig auch andere cyclische Ketone Selbstcondensation, wie ich in einigen vorläufigen Mittheilungen dargethan habe⁴⁾. Wenn man daher, wie auch empfohlen worden ist, concentrirte Schwefelsäure zur Aufspaltung des Pulegons benutzt, so hat man sich jedenfalls vor zu langer Einwirkung der Säure zu hüten, da sonst Verluste in Folge von Selbstcondensation des Methylcyclo-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2564.²⁾ Ann. d. Chem. 289, 333, 340.

³⁾ Diese Berichte 29, 1595, 2966. Noch nicht ausführlicher veröffentlichte Untersuchungen über das bicyclische Keton finden sich u. A. in der Dissertation von J. Th. Dorrance, Göttingen 1897. Das Oxim dieses Ketons, $C_{14}H_{22} : N.OH$, schmilzt bei 152° und nicht bei 120° , wie diese Berichte 29, 1596 in Folge eines Druckfehlers angegeben ist.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2963, 30, 1034.

hexanons unvermeidlich sind. Für die Praxis dürfte letzteres Verfahren aber immer noch den Vorzug vor Anwendung der von Hrn. Klages von Neuem empfohlenen Ameisensäure verdienen.

Was die Eigenschaften des Methylcyclohexanons betrifft, so möchte ich übrigens bei der Gelegenheit besonders betonen, dass ich gegenüber dem Befund von Tiemann und Schmidt¹⁾, welche für reines Methylcyclohexanon den Sdp. 164° angeben, auf das Bestimmteste an meiner Angabe festhalten muss, dass reines Methylcyclohexanon bei 169° siedet. Es ist das sowohl für Präparate, welche durch die Natriumbisulfit-Verbindung gereinigt, als auch für solche, die aus dem Semicarbazon regeneriert waren, stets übereinstimmend von mir beobachtet worden. Selbstverständlich beziehen sich meine Angaben des Siedepunkts, wie immer, wenn nicht das Gegenteil ausdrücklich bemerkt ist, auf den corrigierten Siedepunkt (Thermometer ganz im Dampf).

Hr. Klages hat ferner den Abbau des Methylcyclohexanons in Angriff genommen, um, wie er sagt, die Stellung der Ketongruppe zum Methyl festzustellen. Der Beweis für die Constitution des Methylcyclohexanons ist im hiesigen Laboratorium aber längst mit Sicherheit geführt und zwar auf zwei Wegen, von denen der Eine mit dem von Hrn. Klages eingeschlagenen übereinstimmt.

Der erste Beweis liegt in der Ueberführbarkeit des Methylcyclohexanons (und übrigens auch schon des Pulegons) in β -Methyladipinsäure durch Oxydation. In meiner ersten, kurzen Mittheilung über die als Oxydationsproduct aus Methylcyclohexanon gewonnene Säure habe ich allerdings schon angegeben²⁾, dass der Schmelzpunkt der Säure etwas zu niedrig für β -Methyladipinsäure gefunden wird³⁾. Daber habe ich s. Z. Hrn. Stockhardt veranlasst⁴⁾ die Anwesenheit der Säure in folgender Weise festzustellen. Das Calciumsalz der Säure aus Methylcyclohexanon wurde destillirt und dabei ein Keton $C_8H_{10}O$ vom Sdp. 141—143° erhalten. Durch Ueberführung in die bei 149—150° schmelzende Dibenzyliden-Verbindung⁵⁾ wurde das Keton dann mit β -Methylcyclopentanone sicher identificirt. Ausserdem wurde aber auch noch das Anilid der Säure bereitet und der Schmelzpunkt bei 198° gefunden, wie ihn Barbier für das Dianilid der β -Methyladipinsäure angiebt.

¹⁾ Diese Berichte 30, 22.

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 345.

³⁾ Die Reinigungsmethode für β -Methyladipinsäure durch das Kupfersalz war derzeit noch nicht bekannt, obensowenig dass die Säure in verschiedenen schmelzenden Modificationen auftritt. [Vgl. Tiemann und Schmidt, diese Berichte 29, 900, 923].

⁴⁾ Siehe dessen Inaug.-Dissert. Göttingen 1896, S. 42.

⁵⁾ Diese Berichte 29, 1601.

Der zweite, von uns eingeschlagene Weg war der des Abbaus des Methylcyclohexanons zu Kresol, bezw. seine Ueberführung in ein Bromkresol. Diesbezüglich begnüge ich mich vorläufig, aus der citirten Dissertation der Hrn. Stockhardt¹⁾ folgende Thesen herzusetzen:

»1. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Keton (Methylhexanon) entsteht ein krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{23}BrO$. Derselbe bildet sich durch Condensation von 2 Mol. $C_7H_{12}O$ unter Wasseraustritt und Anlagerung von Bromwasserstoff an das Condensationsproduct. Neben dieser Reaction scheint sich ein bromfreies Kresol zu bilden.

2. 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Methylhexanon führen dasselbe in flüssiges Tribromid über von der Zusammensetzung $C_7H_9Br_3O$.

3. Das Tribromid, $C_7H_9Br_3O$, geht nach einigen Stehen beim Behandeln mit Natronlauge in ein gebromtes Kresol, C_7H_7BrO , über«.

Nachdem seine Beziehungen zum *m*-Kresol hier ganz sicher gestellt waren, habe ich das Methylcyclohexanol auch gelegentlich als »Hexahydro-*m*-Kresol« bezeichnet²⁾.

Die Reaction zwischen Brom und Methylcyclohexanon — die wir sowohl in Eisessig-Lösung als auch, wie Klages, in Chloroform-Lösung vollzogen haben — verläuft durchaus nicht so einfach, wie es nach den Angaben von Hrn. Klages scheinen könnte. Neben (zum Theil krystallinischen) Bromsubstitutionsproducten, die sich isoliren und dann durch Bromwasserstoffabspaltung in Kresol, bezw. Bromkresol überführen lassen, entstehen auch Condensationsproducte (die Verbindung $C_{14}H_{22}O \cdot BrH$) und die Augen stark angreifende Substanzen, die bis jetzt nicht näher untersucht sind, die aber wahrscheinlich Brom in der Seitenkette tragen.

Wenn eine Reihe mit Methylcyclohexanon im hiesigen Laboratorium ausgeführter Versuche noch nicht ausführlich beschrieben wurden, so hat das seine Ursache darin, dass ich bestrebt bin, die Arbeitsergebnisse thunlichst in zusammenhängenden Mittheilungen niederzulegen. Ein, wie ich glaube, im Interesse unserer Wissenschaft liegendes Verfahren, das beizubehalten allerdings immer schwieriger wird, wenn die früher als selbstverständlich geltende Rücksicht nicht mehr geübt wird, dass Forscher, welche sich mit den in anderen Laboratorien neu aufgefundenen Substanzen beschäftigen wollen, den ersten Bearbeiter davon wenigstens benachrichtigen.

So ist u. A. auch die von Hrn. Klages studirte Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylcyclohexanon im vorigen Semester

¹⁾ l. c. S. 51.

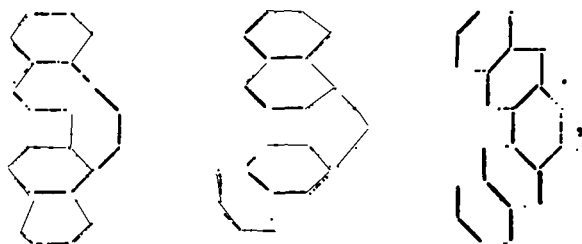
²⁾ Diese Berichte 29, 2961.

hier von Hrn. P. Rösler mit demselben Resultat in Angriff genommen und das Tetrahydromonochlortoluol etwas näher untersucht worden. Als sehr bemerkenswerth ergab sich dabei die feste Bindung des Chlors in jenem Körper.

490. T. Hirn: Ueber eine Synthese des Picens.

(Eingegangen am 23. November.)

Dass das Picen das Phenanthren der Naphtalinreihe sei, wurde schon von Graebe und Walter¹⁾ vermuthet. Später wurde dies von Bamberger und Chattaway²⁾ bestätigt, die ausserdem bewiesen haben, dass Picen eine β - β -Bindung zwischen den Naphtalin-kernen hat. Die Lage der Dimethinbrücke blieb indessen unbestimmt, sodass man dem Picen folgende drei Formeln hat zutheilen können:



obwohl die letztgenannten Verfasser unter Berücksichtigung der allgemeinen Abneigung des Naphtalins gegen die Bildung von $\beta_1\beta_2$ -Derivaten die erste Formel als die wahrscheinlichste betrachteten. Auch die einzige Synthese des Picens, die bisher gemacht worden ist³⁾, lässt nichts davon vermuthen.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass die erste der drei Formeln richtig ist, habe ich das durch eine Synthese zu beweisen gesucht. Es zeigte sich auch, dass das Picen sich ganz in analoger Weise aus α -Dinaphtostilben darstellen lässt, wie das Phenanthren aus Stilben.

Das Rohmaterial für diese Untersuchung, α -Dinaphtostilben, wurde nach der Methode von Elbs⁴⁾ erhalten, also durch 15—18-stündiges Kochen von 1.1- α -Dinaphtyltrichloräthau mit Alkohol und Zinkstaub. Es entsteht ausser α -Dinaphtostilben auch α - α -Dinaphtyl-

¹⁾ Diese Berichte 14, 175.

²⁾ Ann. d. Chem. 284, 52.

³⁾ Lespieau, Bull. soc. chim. [3] 6, 238.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 56.