

Durch Dampfdestillation liess sich den Thonstücken, auf welchen das Methylphenylhydrazin abgesaugt worden war, ein Öl entziehen, welches durch das Nitrosamin und in Form des reinen Benzolsulfonsäurederivats (weisse, constant bei 79° schmelzende Nadeln¹⁾) als Monomethylanilin charakterisiert wurde.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

90. W. Ipatiew: Eine neue Synthese von Methylheptenon.

(Eingegangen am 23. Februar 1901.)

Das ätherische Citronellaöl, Linaloöl und das Lemongrasöl enthalten bekanntlich ein ungesättigtes Keton $C_8H_{14}O$; Barbier und Bouveault haben dasselbe natürliches Methylheptenon benannt und ihm die Structurformel $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ gegeben. Diese Constitution wurde einerseits durch die Arbeiten von Tiemann und Semmler²⁾ bestätigt, andererseits durch die Synthese von Barbier und Bouveault³⁾ endgültig festgestellt. Diese Synthese wurde durch Einwirkung von Natriumacetylaceton auf das von mir dargestellte *gem*-Dimethyltrimethylenbromid $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2.Br$ ausgeführt. Aus dem dabei entstehenden ungesättigten Diketon erhielten sie mittels Aetznatron nur eine geringe Menge Methylheptenon, da die Reaction zum grössten Theile eine andere Richtung nimmt. Ein Jahr später erhielt A. Verley⁴⁾ synthetisches Methylheptenon nach einer anderen, complicirten Methode, vom Acetopropylalkohol ausgehend.

Augenblicklich bin ich mit der Untersuchung der Reaction zwischen Natriumacetessigester und Dibromiden $C_nH_{2n}Br_2$ verschiedener Constitution beschäftigt. Bis jetzt habe ich die Reaction nur mit dem *gem*-Dimethyltrimethylenbromid ausgeführt und gelangte dabei zu einer sehr einfachen Synthese des Methylheptenons.

Die Reaction zwischen Natriumacetessigester und Aethylenbromid und Trimethylenbromid wurde zuerst von Perkin⁵⁾ untersucht, wobei als Hauptprodukte der Reaction Acetyltrimethylenkarbonsäureester und Acetotetramethylenkarbonsäureester constatirt wurden.

Meine Untersuchungen⁶⁾ über die Reaction zwischen Natriummalonsäureester und Dibromiden $C_nH_{2n}Br_2$ hatten gezeigt, dass die

¹⁾ Beckmann und Fellrath, Ann. d. Chem. 273, 23.

²⁾ Diese Berichte 28, 2128 [1895]. ³⁾ Compt. rend. 112, 1423 [1896].

⁴⁾ Bull. soc. chim. 17, 122 [1897].

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 41, 829; 51, 825.

⁶⁾ Journ. für prakt. Chem. [2]. 59, 542 [1899].

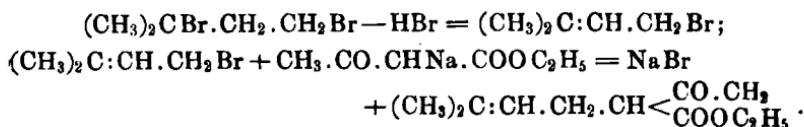
Bildung von Säuren mit geschlossener Kette nur dann stattfindet, wenn die Bromatome in den Dibromiden an primäre Kohlenstoffatome oder an ein primäres und ein secundäres gebunden sind; in anderen Fällen wurden Säuren mit geschlossener Kette nicht gebildet.

Im Dibromide des *gem*-Dimethyltrimethylen steht das eine Bromatom an einem primären, das andere an einem tertiären Kohlenstoffatom, und bei der Einwirkung von Natriumacetessigester konnte erwartet werden, analog der Einwirkung von Natriummalonsäureester, dass eine Schliessung der Kette dabei nicht stattfinden, sondern als Reactionsproduct eine ungesättigte Ketocarbonsäure gebildet wird. Der Versuch bestätigte auch diese Voraussetzung.

20 g Natrium wurden in 250 g absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 56 g Acetessigester und 100 g *gem*-Dimethyltrimethylenbromid zugegeben. Das Gemisch wurde 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach Abdestilliren des Alkohols der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, dreimal mit Aether extrahirt, mit Chlorcalcium getrocknet und unter 11—12 mm Druck destillirt.

Als Hauptproduct der Reaction erschien die bei 120—122° siedende Fraction; neben derselben wurde eine zweite, bei 145—150° siedende und noch nicht näher untersuchte Fraction erhalten.

Die Fraction 120—122° entfärbte eine 1-prozentige Kaliumpermanganatlösung, absorbierte Brom und erwies sich als der Ester einer Ketocarbonsäure, der *gem*-Dimethylallylacetessigsäure, die sich nach den Gleichungen gebildet hatte:



0.2299 g Sbst.: 0.5670 g CO₂, 0.1860 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₃. Ber. C 66.66, H 9.09.

Gef. » 67.24, » 8.96.

Beim Erhitzen dieses Esters mit Aetzbarium oder einer nicht starken alkoholischen Kalilösung findet eine Ketonspaltung statt, unter Bildung des ungesättigten Ketons Methylheptenon, C₈H₁₄O.

0.257 g Sbst.: 0.7099 g CO₂, 0.2678 g H₂O.

C₈H₁₄O. Ber. C 76.18, H 11.11.

Gef. » 75.37, » 11.54.

Das auf diese Weise synthetisch erhaltene Keton besitzt alle Eigenschaften des natürlichen Methylheptenons. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 169—171°, hat einen angenehmen, an Amyl-essigsäureester erinnernden Geruch und bildet das bei 131—132° schmelzende Semicarbazone C₈H₁₄:N.NH.CO.NH₂.

0.1187 g Sbst.: 24.1 ccm N (20°, 754 mm).

$C_9H_{17}N_3O$. Ber. N 22.95. Gef. N 23.04.

Das Semicarbazon ist in heissem Benzol und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Wasser und Petroleumäther.

Mit Natriumbisulfit giebt das Methylheptenon eine krystallinische Verbindung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt zur Darstellung anderer ungesättigter Ketone und auch zur Aufklärung des Charakters des zweiten, bei 145—150° siedenden Reactionsproductes.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

91. W. Ipatiew: Ueber pyrogenetische Reactionen organischer Substanzen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. Februar 1901.)

Die Zersetzung organischer Substanzen in der Hitze ohne Luftzutritt gehört zu den am wenigsten untersuchten Reactionen. Aus Mangel an systematischen Versuchen, sind wir nicht einmal im Stande diejenigen Temperaturen anzugeben, bei denen die Zersetzung der allgebräuchlichsten Substanzen eintritt, unter welchen Bedingungen organische Verbindungen in einfache Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan etc.) zerfallen und unter welchen sie complicirte Zersetzungspoducte bilden. Ueberhaupt haben die pyrogenetischen Synthesen und Zersetzung, welche Berthelot¹⁾ in seinen bekannten Arbeiten zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen benutzt hatte, im letzten Vierteljahrhundert keine Anwendung gefunden, weder zu organischen Synthesen, noch zu theoretischen Untersuchungen der Reactionsbedingungen.

Ausser der Temperatur ist aber bei der Zersetzung organischer Verbindungen noch ein Factor zu berücksichtigen, dem vielleicht in nächster Zeit eine wichtige Rolle in derartigen Reactionen zu kommen wird — nämlich das Material der Gefässwände, in denen die Reaction vorgenommen wird. Seit Davy, Thénard u. A. ist es schon bekannt, welch' einen enormen Einfluss auf den Verlauf verschiedener Reactionen Contactsubstanzen, wie Platinschwamm, Kohle, Bimstein, Kieselsäure u. s. w., ausüben. Bei einzelnen zersetzlichen Körpern treten derartige Contactwirkungen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; aber auch bei mehr oder weniger unzersetzlichen Körpern, z. B. Estern, Haloidderivaten der Kohlenwasserstoffe, kann

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] 9, 469.