

Auch hier erhält man bei leidlicher Ausbeute leicht einen reinen Kohlenwasserstoff. In Bezug auf Farbreactionen verhält sich derselbe ganz ähnlich wie das Dihydrotoluol.

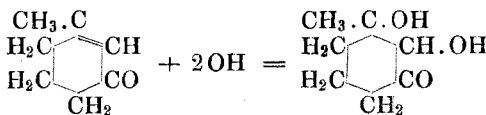
In Gemeinschaft mit Hrn. Antoni habe ich auf analogem Wege das $\Delta^{1,3}$ -Dihydrometacymol dargestellt, worüber in Kürze Mittheilung erfolgen wird.

183. C. Harries: Ueber eine cyclische Ketotriose und ihre Ueberführung in Methyl-*o*-diketohexamethylen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Wie Hagemann¹⁾ in seiner vortrefflichen Untersuchung gezeigt hat, entsteht bei der Oxydation des Methylcyclohexenons mit Permanganat in alkalischer Lösung γ -Acetobuttersäure. Wenn man nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren arbeitet, kann man leicht das Zwischenproduct dieser Oxydation fassen, welches aus Methylcyclohexenon nach der Gleichung entsteht:



und identisch ist mit der Cyclotriose aus $\Delta^{1,3}$ -Dihydrotoluol (vergl. die vorhergehende Abhandlung).

Früher habe ich in Gemeinschaft mit Pappos²⁾ gezeigt, dass Mesityloxyd in eine Trimethyltriose durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung übergeführt werden kann. Beim Methylcyclohexenon lässt sich die Umwandlung in die Triose besser in wässriger Lösung vornehmen.

25 g Methylcyclohexenon werden mit 25 g Kaliumpermanganat in 2-prozentiger wässriger Lösung unter Köhlung und Turbiniren oxydiert. Die nach dem Abpressen des Manganschlammes gewonnene alkalische Lauge wird mit Kohlensäure gesättigt und darauf im Vacuum auf ca. 100 ccm eingedampft. Aus dem Rückstand scheidet Kaliumcarbonat ein Oel ab, welches, durch Aether isolirt, bei 108—110° unter 12 mm Druck nach zweimaligem Fractioniren siedet. Die Substanz bildet zunächst einen dicken, farblosen Syrup, dessen Dämpfe nach verbranntem Zucker riechen, der Geschmack ist wenig bitter. Mit Eisenchlor-

¹⁾ Diese Berichte 26, 876 [1893].

²⁾ Harries und Pappos, diese Berichte 34, 2979 [1901].

rid liefert sie eine grüne Färbung. Nach eintägigem Stehen krystallisiert sie prächtig in dicken, schießen Würfeln, welche, mit Petroläther gewaschen, bei 52° schmelzen. Die Triose reducirt Silbernitrat und Fehling'sche Lösung sofort in der Kälte. Ausbeute ca. 4 g. Ein beträchtlicher Theil des Methylcyclohexenons bleibt unangegriffen, ein anderer wird weiter zur γ -Acetobuttersäure oxydirt, die sich in der alkalischen Mutterlauge befindet, durch Ansäuern, Ausäthern derselben und darauffolgende Destillation im Vacuum leicht isolirt werden kann.

0.1642 g Sbst.: 0.3508 g CO_2 , 0.123 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 58.33, H 8.33.

Gef. » 58.28, » 8.38.

Die Cyclotriose liefert in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin sofort ein Phenylhydrazon, welches aus Alkohol in gelblichen Nadelchen krystallisiert. Dieselben sintern bei 140°, schmelzen bei 143° und sind sehr zersetzblich.

0.1563 g Sbst. (im Vac. getr.): 16 ccm N (21°, 765 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$. Ber. N 11.97. Gef. N 11.81.

Bei 20 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade mit 2 Mol.-Gew. essigsaurem Phenylhydrazin reagirt die Cyclotriose unter Bildung eines osazonartigen Körpers. Derselbe scheidet sich zunächst als rothes Oel ab, welches beim Anreiben mit Alkohol erstarrt. Aus Alkohol goldgelbe Blätter, Schmelzpunkt 128°.

0.1566 g Sbst.: 0.4292 g CO_2 , 0.0945 g H_2O . — 0.1675 g Sbst.: 27 ccm N (19°, 754 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4$. Ber. C 75.00, H 6.58, N 18.42.

Gef. » 74.76, » 6.77, » 18.49.

Nach den Resultaten der Analyse hat sich aus dem normalen Osazon nochmals ein Molekül Wasser abgespalten. Wie dies erfolgt ist, sollen spätere Versuche entscheiden.

Das Semicarbazone wird nach Thiele-Baeyer'scher Methode erhalten und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 221 — 222° unter starker Zersetzung. (Vergl. die vorhergehende Abhandlung.)

0.1597 g Sbst.: 0.2798 g CO_2 , 0.1086 g H_2O . — 0.1493 g Sbst.: 27 ccm N (22°, 764 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N.NH.CO.NH}_2$. Ber. C 47.76, H 7.46, N 20.89.

Gef. » 47.79, » 7.61, » 20.74.

Die Cyclotriose zeigt ein eigenthümliches Verhalten gegen concentrirte Natronlauge; sie löst sich darin leicht auf, die klare Lösung trübt sich aber sofort wieder und scheidet nun einen schwer löslichen Krystallbrei ab. Ueber die Natur dieser Verbindung wie über andere Derivate des Ketons wird später Mittheilung gemacht werden.

Ueber eine interessante Umwandlung soll noch an dieser Stelle berichtet werden. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Cyclotriose

beim Kochen mit 5-prozentiger Schwefelsäure ganz glatt in **Methyl-*o*-diketo hexamethylen** unter Wasserabspaltung umgelagert werden kann:



Dieser Vorgang entspricht der von Wallach¹⁾ aufgefundenen Ueberführung des Menthon-1.2.8-triols in *A³*-Menthon-2-on (Carvenon).

Zu dem Zweck wurden 5 g Cyclotriose mit 50 ccm 5-prozentiger Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich mehrere Zoll lange Spiesse von intensivem Chinongeruch ab (Ausbeute ca. 3.5 g), welche von allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, sehr leicht aufgenommen werden. Am besten lässt sich die Substanz aus Petroläther umkristallisiren. Sie schmilzt bei 64—65°, siedet im Vacuum unzersetzt und giebt mit Eisenchlorid eine starke violette Färbung. Beim Kochen mit Natronlauge wird sie gelöst, von kalter, wässriger Natronlauge dagegen schwer aufgenommen.

0.154 g Sbst.: 0.3777 g CO₂, 0.1117 g H₂O.

C₇H₁₀O₂. Ber. C 66.67, H 7.94.

Gef. » 66.75, » 8.12.

Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht in der Wärme ein im goldgelben Nadeln krystallisirendes Diphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 152°.

0.1554 g Sbst.: 24.9 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₉H₂₂N₄. Ber. N 18.3. Gef. N 18.3.

In der Kälte entsteht ein anderes Phenylhydrazon vom Schmp. 103°, wahrscheinlich das Monoderivat. Die Semicarbazone schmelzen bei 182° und 244°.

Ich will Versuche anstellen, ob der Inosit sich in ähnlicher Weise zu Phloroglucin umlagern lässt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 110 [1893].