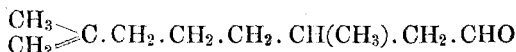


184. C. Harries: Ueber einen neuen Beweis für die Constitution des künstlichen Methylheptenons.

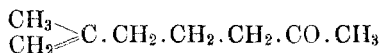
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

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

Gelegentlich meiner Untersuchung über die Constitution des Citronellals¹⁾ habe ich die Vermuthung geäußert, dass die natürlichen olefinischen Terpene möglicherweise analog wie das Erstere constituiert sein könnten, so auch insbesondere das Methylheptenon,

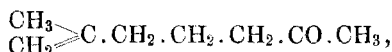


Citronellal.



Methylheptenon.

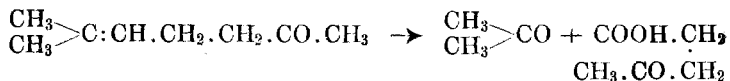
Diese von mir sehr vorsichtig ausgesprochene Vermuthung hat nun das Resultat gehabt, dass von manchen Chemikern einfach die ganze Reihe der olefinischen Terpene nach der Citronellalformel configurirt wird. Dies hat z. B. Werner²⁾ in seiner Zusammenstellung »die neueren Forschungen auf organischem Gebiete« durchgeführt. Er hat für das Methylheptenon die Formel gewählt:



ohne dass in den citirten Abhandlungen Belege dafür gefunden werden dürften. Ebenso sind die dort gebrauchten Formeln für Citral und Geraniumsäure willkürlich. Die Synthesen entscheiden in keiner Weise über die Lage der doppelten Bindung.

Im Folgenden werde ich nun zeigen, dass der früher von Tie-
mann und Semmler³⁾ für das künstliche Methylheptenon (dessen Bildung zuerst von Wallach beobachtet wurde) geführte Constitutionsnachweis, auch jetzt noch bei verfeinerten Arbeitsmethoden absolute Gültigkeit besitzt und meine Vermuthung demnach hinfällig ist.

Die genannten Forscher zeigten, dass Methylheptenon bei der Oxydation in Aceton und Lävulinsäure gemäss folgender Gleichung zerfällt.



Ihre Annahme, dass die doppelte Bindung sich hiernach in $\gamma\delta$ -Stellung zur Carbonylgruppe befinde, ist nicht einwandfrei, da

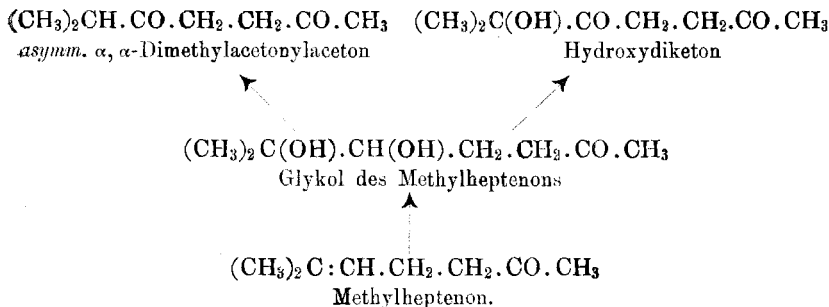
¹⁾ Harries und Schauwecker, diese Berichte 34, 2990 [1901].

²⁾ Chemische Zeitschr. herausg. v. F. B. Ahrens, I, 10, 278 [1902].

³⁾ Diese Berichte 26, 2721 [1893]; 28, 2128 [1895].

sie das Glykol nicht isolirt haben, welches bei der Oxydation des Methylheptenons eigentlich zunächst entstehen sollte. Ich habe daher die Isolirung desselben in Angriff genommen und zwar wie beim Citronellal nach zweierlei Methoden. Hierbei zeigte das Methylheptenon ein recht verschiedenes Verhalten vom Citronellalacetal. Behandelt man dasselbe nämlich mit Permanganat in Aceton-Lösung, also unter Bedingungen, unter welchen eine umlagernde Wirkung der sich bildenden Kalilauge nicht erwartet werden kann, so wird stets nur ein kleiner Theil, ca. 20 pCt., angegriffen, und zwar nicht zum Glykol, sondern gleich weiter zu einem Hydroxydiketon oxydirt.¹⁾ Unter den gleichen Bedingungen wurde aus Citronellalacetal Dihydroxycitronellalacetal glatt erhalten. Wendet man dagegen wässrige Permanganat-Lösung an, so wird das Methylheptenon leicht in ein prächtig krystallisirendes Glykol verwandelt. Da dieses Glykol bei weiterer Oxydation mit Permanganat oder mit Chromsäure und Eisessig dasselbe, eben erwähnte Hydroxydiketon liefert, so ist es ebenfalls als primäres Oxydationsproduct des Methylheptenons zu betrachten. Das Hydroxydiketon wird durch Erhitzen mit Ammoniak und Essigsäure leicht in ein Pyrrolderivat übergeführt, wodurch es sich als ein γ -Diketon charakterisirt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lagert sich das Glykol unter Wasserabspaltung in das früher schon von Tiemann und Semmler²⁾ beim Abbau der β -Tanacetogendicarbonsäure gewonnene *asymm.* α , α -Dimethylacetonylaceton um.

Diese Resultate lassen sich nur folgendermaassen erklären:



Ich brauche kaum zu bemerken, dass bei der Oxydation eines Ketons der Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} = \text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, nach dieser Methode ganz andere Ergebnisse hätten erzielt werden müssen.

¹⁾ Diese mangelhafte Ausbeute findet darin ihre Erklärung, dass zur Oxydation des Methylheptenons zum Hydroxydiketon mehr Permanganat als zur Bildung des Glykols verbraucht wird, während man, um das Hydroxydiketon isoliren zu können, nur die für die Bildung des Glykols berechnete Menge Permanganat anwenden durfte.

²⁾ Diese Berichte 30, 433 [1897].

Bisher wurde ausschliesslich das Methylheptenon verwendet, welches man durch Kochen von Citral mit Kaliumcarbonatlösung nach der bequemen Darstellungsweise von Verley¹⁾ gewinnt. Es ist immerhin möglich, dass die doppelte Bindung ursprünglich im Citral sich in der Stellung $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \geq \text{C} \dots$ befindet und erst unter dem Einfluss der kochenden alkalischen Lösung sich in $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{CH} \dots$ umlagert. Es wird daher von Interesse sein, das im Vorlauf des Citrals aus Lemongrasöl abscheidbare, sogenannte natürliche Methylheptenon nach der angegebenen Weise vergleichsweise zu untersuchen, ob dieses nicht etwa die Gruppe $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \geq \text{C} \dots$ enthält. Auf einige Differenzen der beiden Verbindungen ist schon von verschiedenen Seiten aufmerksam gemacht worden²⁾. Bisher ist es mir noch nicht möglich gewesen, hinreichende Mengen von diesem Präparat zu erhalten.

Oxydation des Methylheptenons mit Permanganat in wässriger Lösung.

30 g Methylheptenon werden mit 50 g Permanganat in 2-procentiger Lösung unter Turbiniren allmählich versetzt, der Manganschamm abgepresst, mit Wasser ausgekocht und die Laugen nach dem Sättigen mit Kohlensäure im Vacuum bis auf ca. 200 ccm eingeeengt. Der Rückstand scheidet mit Kaliumcarbonat ein Oel ab, welches, durch Aether isolirt, im Vacuum fractionirt wurde. Sdp. der Hauptmenge 134—136° unter 11 mm Druck. Das dicke, farblose Oel krystallisirt nach 12-stündigem Stehen ganz und gar in harten, durchsichtigen, sternförmig gruppirten Prismen, welche, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 66—67° schmelzen. Die Ausbeute beträgt aus 78 g Methylheptenon 49 g Glykol, der andere Theil bleibt unverändert.

Das Dioxydihydromethylheptenon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, bildet kein krystallisirbares Phenylhydrazon oder Oxim; es giebt, mit Ammoniak und Essigsäure gekocht, nicht die Pyrrolprobe und reducirt beim Kochen Fehling'sche Lösung schwach.

0.1515 g Subst.: 0.3314 g CO_2 , 0.1376 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 60.00, H 10.00. Gef. C 59.7, H 10.16.

Wird das Glykol mit der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure in Eisessig oder auch mit Permanganat in Wasser weiter oxydirt (vergl. die früher beim Citronellal angegebene Vorschrift), so entsteht glatt das Hydroxydiketon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$; dasselbe erhält man auch durch directe Oxydation von Me-

¹⁾ Bl. (3) 17, 175 [1897].

²⁾ Vergl. Schimmel & Co., Gildemeister, Die ätherischen Oele. Berlin 1899. S. 222.

thylheptonon mit Permanganat in Acetonlösung bei Gegenwart von wenig Wasser. Es lässt sich ebenfalls aus den im Vacuum eingedampften Laugen mit Kaliumcarbonat leicht abscheiden und siedet unter 15 mm Druck bei 126—127°. Es ist ein leicht bewegliches, farbloses Oel von unangenehmem, fettsäureartigem Geruch, welches Fehling'sche Flüssigkeit in der Kälte sofort reducirt, mit Ammoniak und Essigsäure gekocht intensive Pyrrolprobe liefert und von Wasser und Alkalien leicht aufgenommen wird.

0.1643 g Sbst.: 0.3628 g CO₂, 0.1253 g H₂O.

C₈H₁₄O₃. C 60.76, H 8.86. Gef. C 60.23, H 8.54.

Phenylhydrazon und *p*-Bromphenylhydrazon krystallisiren nicht; das Disemicarbazon schmilzt bei 226° unter Zersetzung. Das Dioxim krystallisirt schön in wasserhellen Prismen. Man erhält es beim Behandeln des Hydroxydiketons mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und Aussalzen mit Kaliumcarbonat. Wegen seiner grossen Löslichkeit kann es nur schwierig umkrystallisirt werden, am besten noch durch langsames Abdunsten der ätherischen Lösung. Es sintert bei 119° und schmilzt bei 123°.

0.1506 g Sbst.: 0.277 g CO₂, 0.1136 g H₂O. — 0.1536 g Sbst.: 0.2825 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.1452 g Sbst.: 19 ccm N (19°, 748 mm).

C₈H₁₆O₃N₂. Ber. C 51.06, H 8.51, N 14.89.

Gef. » 50.17, 50.17, » 8.44, 8.41, » 14.89.

Zur Ueberführung des Glykols in das *asymm.* α,α-Dimethylacetylaceton, (CH₃)₂CH.CO.CH₂.CH₂.CO.CH₃, werden 10 g mit 100 ccm 5-procentiger Schwefelsäure 5 Stunden unter Rückfluss gekocht und darauf das Diketon mit Wasserdampf abgeblasen. Sdp. 90—92°, 12 mm (Tiemann-Semmler 102—106°, 23 mm). Liefert, mit Ammoniak und Essigsäure gekocht, intensive Pyrrolprobe. Schmp. des Dioxims 132°, wie von Tiemann und Semmler angegeben.

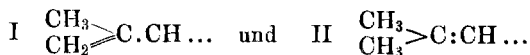
Analyse des Dioxims:

0.1454 g Sbst.: 21 ccm N (22°, 752 mm).

C₈H₁₆O₂N₂. Ber. N 16.28. Gef. N 16.32.

Das gut krystallisirende Semicarbazon des Diketons schmilzt bei 197—198°.

Nach den Erfahrungen, die auf dem Gebiete der aliphatischen Terpene bis jetzt vorliegen, ist es durchaus unzulässig, eine einheitliche Formulierung durchzuführen. Die Bindungssysteme



gehen aber in einigen Fällen sehr leicht in einander über.

Bei den Ketonen scheint das System II das bevorzugte, bei den Aldehyden mit einer Doppelbindung beide Formen existenzfähig zu

sein. Bei den Säuren ist noch zu wenig experimentelles Material gesammelt, um jetzt schon darüber zu entscheiden.

Ich hebe noch hervor, dass aus der Constitutionsbestimmung des einfach ungesättigten Citronellals nicht auf diejenige des zweifach ungesättigten Citrals geschlossen werden darf. Das Citral verhält sich in vielen Punkten sehr verschieden vom Citronellal, und es können deshalb andere Bindungsverhältnisse bestehen.

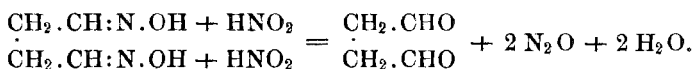
185. C. Harries: Ueber den Succindialdehyd. II.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

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

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich die Darstellung und Eigenschaften des Succindialdehyds kennen gelehrt. Inzwischen habe ich die Methode der Bereitung dieses Körpers weiter ausgearbeitet, seine physikalischen Eigenschaften eingehend studirt und auch einige Versuche angestellt, denselben synthetischen Zwecken dienstbar zu machen.

Die Darstellung des Succindialdehyds beruhte darauf, dass das durch Aufspaltung des Pyrrols mit Hydroxylamin gewonnene Succindialdoxim in wässriger Suspension mit einem kräftigen, aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten Strom gasförmiger Oxyde des Stickstoffs bis zur vollständigen Lösung unter starker Kühlung behandelt wurde:



Es hat sich gezeigt, dass man am besten je 20 g feingepulverten Aldoxims in 30 g Wasser suspendirt, diese mit N_2O_3 behandelt, darauf mit ca. 6 g Calciumcarbonat neutralisirt, filtrirt und in einem Kolben von 300 ccm Inhalt unter Einleiten eines Kohlensäurestromes zuerst bei 30° im Vacuum auf 15 ccm einengt, dann die Vorlage wechselt und schnell bis 120° aus einem Oelbade destillirt. Der zuletzt übergehende Antheil wird dann nochmals fractionirt und ergibt ca. 7 g glasigen Succindialdehyd; im ersten Vorlauf befinden sich etwa noch 3–4 g davon, von denen man durch vorsichtiges Fractioniren noch ca. 1–2 g gewinnen kann. Die Umsetzung des Succindialdoxims zum Dialdehyd geht zu ca. 70–80 pCt. vor sich, davon kann man aber nur ca. 60 pCt. wegen der Flüchtigkeit der Substanz mit Wasserdampf isoliren. Nach diesem Verfahren sind einige 100 g davon dargestellt

¹⁾ Diese Berichte 34, 1488 [1901].