

das Salicylid-Chloroform. Dazu kommt, dass die gleiche Menge von Salicylid oder *o*-Homosalicylid immer wieder dienen kann, neue Mengen von reinem Chloroform zu bereiten. Man hat durchaus nicht nöthig, die chloroformfreien Verbindungen in Chloroform zu lösen, um sie zur Aufnahme des Chloroforms zu veranlassen. Es genügt, dieselben einige Zeit mit überschüssigem Chloroform zu kochen, oder sie 24 Stunden mit Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung zu lassen und die Chloroformaufnahme hat sich vollzogen. Keine der das Chloroform verunreinigenden Substanzen vermag mit Salicylid oder Homosalicylid zusammen zu krystallisiren.

Dabei kann man das Chloroform in Gestalt von Salicylid-Chloroform oder *o*-Homosalicylid-Chloroform beliebig lange unverändert aufbewahren, während freies Chloroform allmählich immer phosgenhaltig wird. Aus dem Salicylid-Chloroform und dem *o*-Homosalicylid-Chloroform könnte man also durch einfaches Erhitzen das Chloroform unmittelbar vor der Verwendung unter Gewährleistung völliger Reinheit darstellen.

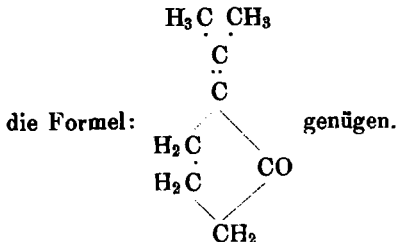
**522. Fr. W. Semmler: Ueber Ketopentamethylene (Campherphorone) und Ketoexamethylene (Menthon, Pulegon).**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

**Tanacetophoron,  $C_8H_{12}O$ .**

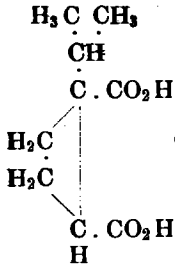
In einer im letzten Hefte dieser Berichte <sup>1)</sup> abgedruckten Mittheilung habe ich erwähnt, dass die Tanacetogendicarbonsäure,  $C_9H_{14}O_4$  bei der Destillation mit Natronkalk in ein nach der Formel  $C_8H_{12}O$  zusammengesetztes Keton übergeht, welches in seinen Eigenschaften vielfach mit dem Campherphoron übereinstimmt.

Die physikalischen Eigenschaften dieses Ketons deuten darauf hin, dass dasselbe eine ringförmig geschlossene Kohlenstoffatomkette und eine Aethylenbindung enthält. Diesen Anforderungen würde



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 3343.

Eine solche Verbindung kann aus der Tanacetogendicarbonsäure:



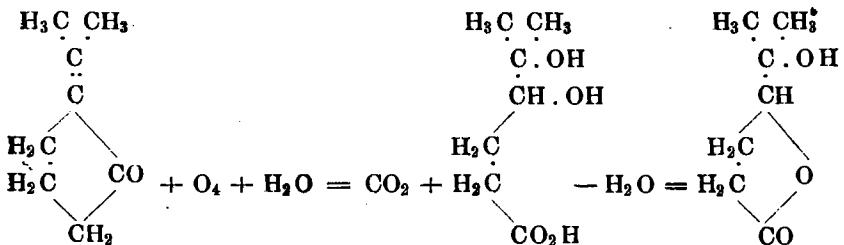
spalten, und unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms der in der Tanacetogendicarbonsäure angenommene Tetramethylenring in ein Ketopentamethylen übergeht, welches, doppelt gebunden, den Rest :C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthält. Ich nenne diesen Rest im Folgenden Isopropen.

Mit der Formel für das Tanacetophoron, zu welcher man durch diese Erwägung gelangt, steht die Zusammensetzung des Oxydationsproductes im Einklang, welches man aus dem Tanacetophoron bei der Einwirkung von verdünnter Kaliumpermanganatlösung erhält. Wendet man auf 10 g Tanacetophoron 32 g Kaliumpermanganat in verdünnt wässriger Lösung unter Eiskühlung an, so gewinnt man bei dem Ausschütteln mit Aether aus der vom Manganniederschlag abfiltrirten, mit Schwefelsäure angesäuerten, wässrigen Lösung eine Verbindung, welche unter 11 mm Druck bei 145° siedet, in der Vorlage zu schönen, bei Zimmertemperatur festbleibenden Nadeln erstarrt und nach der Formel C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> zusammengesetzt ist.

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> Procente: 58.08 C und 8.43 H. Gefunden Procente: 58.07 C und 8.43 H.

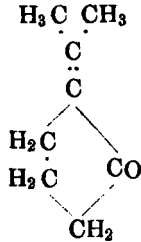
Die Verbindung ist ein Lacton, in Wasser äusserst leicht löslich, wird der wässrigen mit Soda versetzten Lösung durch Aether entzogen und geht aus der ätherischen Lösung beim Schütteln mit Kalilauge in diese über.

Aus dem Tanacetophoron kann man sich ein Lacton von der obigen Zusammensetzung nach folgender Gleichung:



entstanden denken; das betreffende Lacton würde, wenn diese Auffassung zutrifft, als ein δ-Oxy-γ-isoheptylsäurelacton anzusprechen sein.

Der oben für das Tanacetophoron aufgestellten Formel:



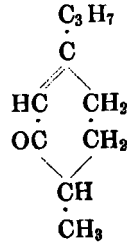
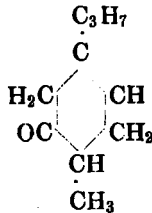
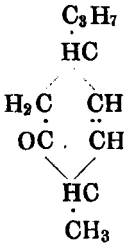
nach erscheint das Tanacetophoron als  $\alpha$ -Isopropenketopentamethylen.

Dafür, dass diese Auffassung zutrifft, sprechen nach meiner Ansicht die folgenden Beobachtungen.

$\beta$ -Methyladipinsäure aus Pulegon.



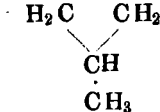
Beckmann und Pleissner<sup>1)</sup> kommen auf Grund einer umfassenden Untersuchung, in welcher sie auch die nahen Beziehungen des Pulegons zum Menthon klar legen, zu dem Schluss, dass das Pulegon nach einer der drei Formeln:



zusammengesetzt anzunehmen ist.

Nach den hierunter beschriebenen Versuchen muss für das Pulegon in

erster Linie die folgende Formel:  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_3$  in Betracht gezogen wer-



den. Für diese Formel spricht zumal der Umstand, dass bei vorsichtiger Oxydation von Pulegon stets Aceton erhalten wird, welches sich aus der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 37.



methylirten Adipinsäure an dem die Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatom. Steht dieses Kohlenstoffatom in der  $\beta$ -Stellung zu der einen und in der  $\gamma$ -Stellung zu der anderen Carboxylgruppe, so muss die obige methylirte Adipinsäure bei stärkerer Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung und nachherigem Ansäuern eine  $\gamma$ -Valerolacton- $\gamma$ -Essigsäure von der hierüber angegebenen Zusammensetzung liefern. Das ist in der That der Fall.

Die aus der vom Manganniederschlage abfiltrirten, angesäuerten Lösung in üblicher Weise isolirte Lactonsäure bildet eine krystallinische um  $60-65^{\circ}$  schmelzende Masse, welche beim Sieden Zersetzung erleidet.

Elementaranalyse: Berechnet für  $C_7H_{10}O_4$ . Procente: 53.17 C und 6.33 H. Gefunden Procente: 53.62 C und 6.69 H.

Das aus dem Ammoniakalz der  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -oxyadipinsäure, d. i. der Oxydicarbonsäure, welche der betreffenden Lactonsäure entspricht, mit Silbernitrat gefällte Silbersalz ergab:

Berechnet für  $C_7H_{10}Ag_3O_5$ . Procente: 55.36 Ag. Gefunden Procente: 55.25 Ag.

Um zu controliren, ob auch die physikalischen Eigenschaften des ersten Oxydationsproductes des Pulegons mit der Auffassung desselben als  $\beta$ -Methyladipinsäure übereinstimmen, habe ich durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung dieser Verbindung den:

$\beta$ -Methyladipinsäurediäthylester,



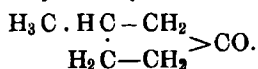
dargestellt. Derselbe siedet unter 10 mm Druck bei  $126.5^{\circ}$  und riecht nach Fruchtäthern.

Elementaranalyse: Berechnet für  $C_{11}H_{20}O_4$  Procente: 61.11 C und 9.26 H. Gefunden Procente: 61.15 C und 9.54 H.

Volungewicht bei  $20^{\circ} = 1.0001$ , Brechungsexponent  $n_d = 1.4335$ .

Hieraus ergibt sich das molekulare Brechungsvermögen zu 56.19, während es sich für einen Ester von obiger Formel zu 56.15 berechnet. Die Uebereinstimmung zwischen diesen Werthen ist mithin eine vollständige.

$\beta$ -Methylketopentamethylen,



Wenn man 100 g  $\beta$ -Methyladipinsäure innig mit der doppelten Gewichtsmenge Natronkalk mischt und das Gemenge in kleinen Portionen destillirt, so condensirt sich in der Vorlage ein Keton, welches urchdringend nach Campherphoron riecht. Das durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Alkalilauge von sauren Bestandtheilen

befreite Keton siedet unter 13 mm Druck bei 42.5—44° und unter Atmosphärendruck bei 141—143°.

Elementaranalyse: Berechnet für  $C_6H_{10}O$  Procente: 73.47 C und 10.20 H. Gefunden Procente: 73.20 C und 10.56 H.

Das Keton,  $C_6H_{10}O$ , ist aus der  $\beta$ -Methyladipinsäure,  $C_7H_{12}O_4$ , mithin durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser entstanden.

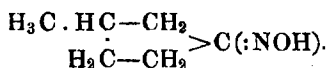
Volumgewicht bei 20° = 0.9042, Brechungsexponent  $n_d = 1.4330$ .

Daraus ergibt sich seine Molekularrefraction von 28.08, während sich für ein  $\beta$ -Methylketopentamethylen das molekulare Brechungsvermögen zu 27.80 berechnet.

Danach scheint nicht zweifelhaft zu sein, dass das aus der Methyladipinsäure bei der Destillation mit Natronkalk entstehende Keton in der That die angenommene Constitution hat.

Das  $\beta$ -Methylketopentamethylen ist noch optisch activ und dreht in 50 procentiger Lösung bei 100 mm Säulenlänge 61° 30' nach rechts.

$\beta$ -Methylketoximpentamethylen,

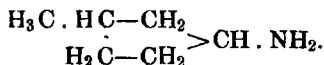


wird aus dem Keton in üblicher Weise mit Hydroxylamin erhalten. Es siedet unter 12 mm Druck bei 98—99°.

Elementaranalyse: Berechnet für  $C_6H_{11}NO$  Procente: 63.71 C, 9.73 H und 12.40 N. Gefunden Procente: 63.75 C und 9.99 H.

Das destillierte Oxim erstarrt in der Vorlage zu Krystallen, welche um 60° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther lassen sich daraus zwei isomere Oxime gewinnen, von denen das zuerst krystallisirende bei 81.5° schmilzt. Das sich später ausscheidende, niedriger schmelzende Oxim hat noch nicht völlig rein erhalten werden können. Beide Oxime sind optisch activ; das höher schmelzende dreht in 33.3 procentiger alkoholischer Lösung die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um 10° nach rechts.

$\beta$ -Methylpentamethylenylamin,

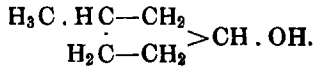


Das  $\beta$ -Methylketoximpentamethylen geht in das entsprechende Amin über, wenn man es in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt; auf 10 Theile des Oxims werden 50 Theile Alkohol und 24 Theile Natrium angewendet. Man fügt noch etwas Alkohol hinzu, sobald Natriumalkoholat auszukrystallisiren beginnt. Die schwefelsaure Lösung des Reactionsproductes wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt. Die durch Alkalihydrat in Freiheit gesetzte Base siedet

unter 12 mm Druck bei ca. 42°, riecht wie die Basen der aliphatischen Reihe und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an.

Elementaranalyse: Berechnet für  $C_6H_{13}N$  Procente: 72.72 C, 13.13 H und 14.14 N. Gefunden Procente: 72.36 C, 13.20 H und 14.61 N.

$\beta$ -Methylpentamethylenol,

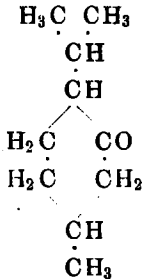


Um die Aminnatur der vorstehend beschriebenen Verbindung weiter nachzuweisen, wurde daraus durch salpetrige Säure in üblicher Weise der zugehörige secundäre Alkohol dargestellt. Das  $\beta$ -Methylpentamethylenol siedet unter 12 mm Druck bei 48—50°.

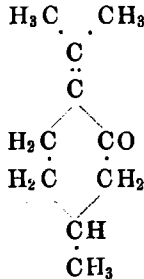
Elementaranalyse: Berechnet für  $C_6H_{12}O$  Procente: 72.00 C und 12.00 H. Gefunden Procente: 72.19 C und 12.14 H.

Die im Vorstehenden und die in den beiden im vorigen Hefte abgedruckten Abhandlungen beschriebenen Versuche werfen, wie ich glaube, Licht auf die Beziehungen, welche zwischen Menthon, Pulegon, Laurineencampher, Tanaceton, Camphersäure, Tanacetogendicarbonsäure, Campherphoron, Tanacetophoron und  $\beta$ -Methylketopentamethylen bestehen.

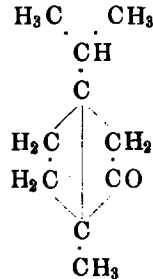
Ich fasse die genannten Verbindungen als im Sinne der folgenden Formeln constituirt auf:



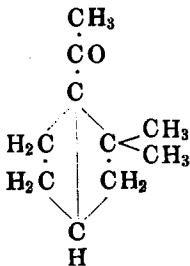
Menthon



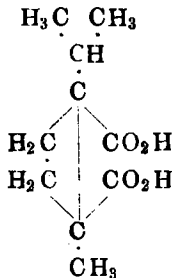
Pulegon



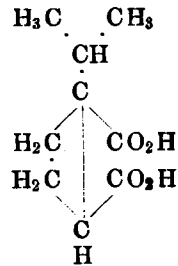
Laurineencampher



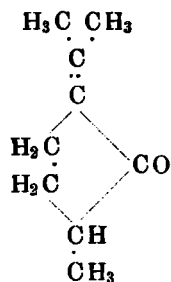
Tanaceton



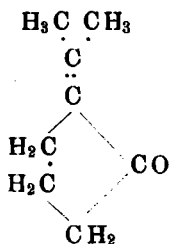
Camphersäure



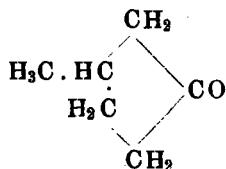
Tanacetogendicarbonsäure



Campherphoron



Tanacetophoron

 $\beta$ -Methylketopentamethylen.

Wie ich glaube, stehen diese Formeln mit den bis jetzt bekannten Umsetzungen der genannten Verbindungen am besten im Einklang. So sind z. B. unter Zugrundelegung der obigen Formel für das Campherphoron die von Königs und Eppens<sup>1)</sup> bei dem Studium dieser Verbindung erhaltenen Resultate und darunter besonders das Entstehen von  $\alpha$ -Methylglutarsäure bei der Oxydation des Campherphorons in ungezwungenster Weise zu deuten; die von M. G. Arth<sup>2)</sup> bei der Oxydation von Menthol zuerst erhaltene, Oxymethylsäure genannte Säure von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  ist voraussichtlich  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -methylvaleriansäure, welche bei weiterer Oxydation die oben beschriebene  $\beta$ -Methyladipinsäure (Arth giebt als Schmelzpunkt 86–87.5 an, während ich 84.5<sup>0</sup> (uncorr.) beobachtet habe) liefert.

Weitere Versuche werden zeigen, ob die vorstehend erläuterte Auffassung der obigen Verbindungen völlig zutrifft; namentlich ist zu prüfen, ob sich die Bildung der zahlreichen Derivate des gewöhnlichen Camphers ungezwungen in analoger Weise erklären lässt.

Aus dem chemischen Laboratorium der Fabrik Haarmann & Reimer in Holzminden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 260.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX c, 436.