

74. O. Wallach: Ueber Verbindungen der Thujonreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Febrnar.)

Um die Frage nach der Constitution der Verbindungen der Thujonreihe ihrer Lösung näher zu bringen, sind in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium früher begonnene Versuche weitergeführt. Da nun die HHrn. Tiemann und Semmler die Freundlichkeit hatten, mir Mittheilung davon zu machen, dass sie nach ähnlicher Richtung gearbeitet haben, so möchte ich, obgleich meine Versuche noch nicht abgeschlossen sind, einige der erhaltenen Resultate mittheilen, da es im Interesse der Sache erwünscht ist, wenn ein möglichst vielseitiges Beobachtungsmaterial vorliegt.

Durch Oxydation des Thujon $C_{10}H_{16}O$ (Tanaceton) entstehen zwei Ketonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$, die ich als α - und β -Thujaketonsäure unterschieden habe¹⁾. Diese Säuren hatte ich im Gegensatz zu Semmler²⁾ als ungesättigte Verbindungen aufgefasst³⁾, weil sie bei der trockenen Destillation ein ungesättigtes Keton $C_9H_{15}O$ liefern. Dieser Auffassung stand die Beobachtung von Semmler entgegen, dass bei weiterer Oxydation der Säuren mit Natriumhypobromit eine gesättigte, bei 141.5^o schmelzende zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$ entstehen sollte.

Um nun in diese Verhältnisse Klarheit zu bringen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Hr. Lazell hat auf meine Veranlassung Halogenwasserstoff-Additionsproducte der Thujaketonsäuren zu bereiten gesucht. In der That wurden durch Sättigung methylalkoholischer Lösungen sowohl der α - als auch der β -Thujaketonsäure mit Salzsäuregas flüssige gechlorte Ester der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}ClO_3CH_3$ erhalten, die aber schwer ganz rein darzustellen waren. Leichter zu reinigen waren die krystallisirbaren Halogenwasserstoff-Additionsproducte der Thujaketoximsäuren⁴⁾.

Aus der bei 168^o schmelzenden α -Thujaketoximsäure wurden die Verbindungen:



erhalten.

Die Fähigkeit der Ketonsäuren, Salzsäure zu addiren, war ein Beweis dafür, dass die Säuren entweder eine Aethylenbindung oder sonst eine sehr leicht lösliche Bindung enthalten mussten, ähnlich wie

¹⁾ Ann. d. Chem. **272**, 113.

²⁾ Diese Berichte **25**, 3343.

³⁾ Ann. d. Chem. **275**, 176.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **272**, 115, 116.

ich das von Anbeginn für das Pinen vorausgesetzt habe¹⁾. Nach neueren Untersuchungen kann z. B. eine leichte Sprengbarkeit des Tetramethylenrings, wie ich ihn im Pinen annahm, als bewiesen gelten.

Weiter wurden aber folgende Beobachtungen gemacht. Die α - und die β -Thujaketonsäure verhalten sich gegen Natriumhypobromit nicht vollkommen gleich. Während man aus der ganz reinen α -Säure meist sofort die Semmler'sche bei 141.5° schmelzende Bicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ erhält, die den Charakter einer gesättigten, gegen Permanganat beständigen Säure besitzt, werden die Producte der Oxydation aus der β -Ketonsäure viel schwerer fest, und in letzter Zeit ist es Hrn. Dr. M. Hertz gelungen, aus β -Thujaketonsäure in guter Ausbeute eine neue, bei 113 — 114° schmelzende Säure zu erhalten, die in Wasser viel leichter löslich ist als die Ausgangsverbindung.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_4$.

Procente: C 58.36, H 7.78.

Gef. » » 58.07, » 7.53.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für $C_9H_{12}O_4Ag_2$.

Procente: Ag 26.92.

Gef. » » 27.09.

Diese Säure ist also mit der Semmler'schen Säure isomer und zwar nicht bloss physikalisch isomer, denn sie verhält sich gegen Kaliumpermanganat [und gegen Brom] wie eine ungesättigte Verbindung.

Wenn nun aus der β -Thujaketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ durch Aboxydation eine ungesättigte Säure $C_9H_{14}O_4$ entstehen kann, so muss die Ausgangs-Säure selbst ungesättigt sein und die Richtigkeit meiner ursprünglichen Annahme, welche sich bis dahin wesentlich auf die Entstehung des ungesättigten Ketons $C_9H_{16}O$ aus der Säure stützte, ist für die β -Säure bewiesen.

Gleichzeitig erscheinen aber die Beziehungen zwischen der α - und der β -Säure in einem neuen Licht. Man muss sich der von mir früher mitgetheilten Beobachtung erinnern, dass zwar sowohl die α - als auch die β -Thujaketonsäure bei der trockenen Destillation dasselbe Keton $C_9H_{16}O$ geben, die α -Säure aber unvollständiger, und dass sich die α -Säure, soweit sie sich nicht zerlegt, bei der Destillation in die β -Säure verwandelt²⁾. Ferner ist bemerkenswerth, dass wenn man Thujon bei 0° oxydirt, fast reine α -Säure entsteht, wenn man aber unter Anwendung von Wärme oxydirt, vorwiegend β -Säure.

Da nun, wie Semmler s. Z. nachgewiesen hat, die aus der α -Säure bei der Oxydation entstehende Säure eine gesättigte Bicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ ist, so darf angenommen werden, dass die selbst noch

¹⁾ Ann. d. Chem. **239**, 50; **286**, 118. Diese Berichte **24**, 1541.

²⁾ Ann. d. Chem. **275**, 166.

gesättigte α -Säure eine leicht lösliche und verschiebbare Bindung enthält¹⁾, und dass diese durch Säuren und bei höherer Temperatur (ganz analog wie bei der Verschiebung von Pinen in Dipenten) in eine Aethylenbindung sich verwandelt. Ebenso verhält sich aber das Thujon selbst.

Die bis dahin aus Semmler's und meinen Beobachtungen sich ergebenden Widersprüche sind somit jetzt gehoben. Auch das Verhalten der α - und β -Säure gegen Permanganat stimmt zu der neuen Auffassung.

Ich möchte ferner Einiges über das Verhalten des Ketons $C_9H_{16}O$ mittheilen, das bei der trockenen Destillation der Thujaketonsäuren entsteht und welches, wie ich früher nachwies, durch Wassereutziehung in Bihydroseudocumol verwandelt werden kann²⁾.

Das Semicarbazon des Ketons schmilzt bei 143° und eignet sich sehr gut zur Reindarstellung der Verbindung.

Um festzustellen, ob das Keton dem Carbonyl benachbart eine Methylengruppe enthält, wurde es bei Gegenwart von Natriummethylat mit Benzaldehyd condensirt. Es entsteht sofort eine in Alkohol schwer, in Chloroform leicht lösliche, in weissen, voluminösen Nadeln krystallisirende, bei 170° schmelzende Monobenzyliden-Verbindung, welche sich für die Charakterisirung des Ketons vorzüglich eignet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O:CHC_6H_5$.

Procente: C 84.21, H 8.73.

Gef. » » 84.19, » 8.91.

Auffallend ist die weisse Farbe der Verbindung³⁾.

Das Keton $C_9H_{16}O$ giebt nach meinen früheren Feststellungen⁴⁾ bei der Reduction einen ungesättigten Alkohol $C_9H_{17}OH$, der durch die Leichtigkeit ausgezeichnet ist, mit der er sich in ein isomeres gesättigtes Oxyd überführen lässt⁵⁾.

Nach Versuchen, die ich gleichfalls in Gemeinschaft mit Herrn Lazell ausgeführt habe, geht der Alkohol $C_9H_{17}OH$ bei der Oxydation mit Permanganat in das Glycerin $C_9H_{17}(OH)_3$ über, eine bei 10 mm zwischen 160 — 165° siedende in Wasser lösliche syrupöse Flüssigkeit.

Analyse: Ber. für $C_9H_{20}O_3$.

Procente: C 61.36, H 11.36.

Gef. » » 61.76, » 11.11.

Erwärmt man das Glycerin mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht u. a. ein Pinol-artig riechendes Oel, dessen Hauptmenge bei

¹⁾ Nachr. d. kg. d. W. Gött. 1896, S. 69. Chem. Centralbl. 1896, 856.

²⁾ Annal. d. Chem. 272, 116; 275, 166.

³⁾ Vergl. Chem. Centr. 1897, 374.

⁴⁾ Annal. d. Chem. 275, 169.

⁵⁾ Annal. d. Chem. 275, 170.

160—165° siedete und dessen Analyse auf die Zusammensetzung $C_9H_{16}O$ hinwies.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}O$.

Procente: C 77.14, H 11.43.

Gef. » » 76.72, 76.61, » 11.28, 11.23.

In der Voraussetzung, dass hier ein ungesättigtes Oxyd von Pinol-ähnlicher Natur vorliegen könne, wurde die Verbindung in Eisessig-lösung bromirt, bis die Farbe des Broms bestehen blieb. Es entstand dabei neben öligen Producten ein aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirendes, bei 124.5° schmelzendes Bromid, dessen Analyse aber ganz unerwartete Werthe liefert:

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}BrO_2$.

Procente: C 45.95, H 6.38, Br 34.04.

Gef. » » 45.28, 45.14, » 6.24, 6.53, » 33.44, 33.26.

Augenscheinlich verdankt das Bromid seine Entstehung keiner einfachen Reaction, und es ist nothwendig, die Spaltungsproducte des Glycerins $C_9H_{20}O_3$ noch näher zu studiren, wenn man aus ihnen Rückschlüsse auf die Constitution des Ausgangskörpers machen will.

Parallel mit den oben erwähnten Versuchen über die Oxydationsproducte des Thujons wurden solche über das Isothujon angestellt.

Isothujon entsteht bekanntlich durch Erwärmen von Thujon und verdünnter Schwefelsäure¹⁾.

Isothujon ist zweifellos eine ungesättigte Verbindung und wird von Kaliumpermanganat in der Kälte leichter angegriffen als Thujon. Bei vorsichtiger Oxydation erhält man als erstes Oxydationsproduct von saurer Beschaffenheit die

Isothujaketonsäure. $C_{10}H_{16}O_3$.

Die Säure ist flüssig, siedet bei 12 mm bei 142—143°, bei gewöhnlichem Druck bei 271—273° fast ohne Zersetzung und zeigt die Eigenschaften einer gesättigten Säure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$.

Procente: C 65.20, H 8.71.

Gef. » » 64.90, » 8.44.

Während das Semicarbazon der α -Thujaketonsäure bei 182—183° schmilzt, das der β -Thujaketonsäure bei 190°, schmilzt das Semicarbazon der Isothujaketonsäure bei 193°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}O_3N_3$.

Procente: C 54.74, H 7.88.

Gef. » » 54.41, » 7.66.

Die Isothujaketoximsäure ist ein fester, bei 153° schmelzender Körper.

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 101; diese Berichte 28, 1958.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$ (NOH).

Procente: C 60.27, H 8.53.

Gef. » » 59.86, » 8.66.

Die Isothujaketonssäure zerfällt bei der Behandlung mit Natriumhypobromit unter Abspaltung von Bromoform und Bromkohlenstoff in Isopropylbernsteinsäure vom Schmp. 115—116°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_4$.

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.00, » 8.12.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für $C_7H_{10}O_4Ag_2$.

Procente: C 22.46, H 2.67, Ag 57.75.

Gef. » 22.69, » 2.96, » 57.60.

Bei der Reduction von Isothujon entsteht das Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$. Früher habe ich gezeigt, dass diese Verbindung mehr dem Menthon als dem isomeren Tetrahydrocarvon gleicht¹⁾, von beiden Verbindungen aber sicher verschieden ist. Dass hier keine physikalische, sondern chemische Isomerie vorliegt, wurde jetzt durch das Verhalten des Ketons bei der Oxydation dargethan. Es wurden Verbindungen erhalten, deren Auftreten bisher weder aus dem Menthon noch aus dem Tetrahydrocarvon beobachtet worden ist.

In der Kälte wird das Thujamenthon von Kaliumpermanganat nicht verändert, in der Wärme geht die Oxydation leicht zu weit. Günstigere Resultate giebt die Oxydation mit Chromsäure. Es wurde dabei u. A. eine Ketonsäure, $C_{10}H_{18}O_3$, erhalten, deren Semicarbazon bei 174.5° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{21}N_3O_3$.

Procente: C 54.22, H 8.70.

Gef. » » 53.94, » 8.65.

Natriumhypobromit greift die Ketonsäure unter Abscheidung von Tetrabromkohlenstoff schnell an. Es bildet sich daneben eine bei 134.5° schmelzende zweibasische Säure, $C_9H_{16}O_4$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}O_4$.

Procente: C 57.44, H 8.53.

Gef. » » 57.44, » 8.59.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für $C_9H_{14}O_4Ag_2$.

Procente: C 26.74, H 3.97, Ag 53.44.

Gef. » » 27.09, » 3.59, » 53.34.

Unter den Producten der Oxydation des Thujamenthons mit Chromsäure wurde ausserdem eine gut krystallisirende, bei 41° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ und dem Verhalten eines Ketolactons aufgefunden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$.

Procente: C 65.22, H 8.70.

Gef. » » 65.30, 65.10, » 8.94, 8.81.

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 105; diese Berichte 28, 1958.

Das Oxim dieser Verbindung schmilzt bei 156°.

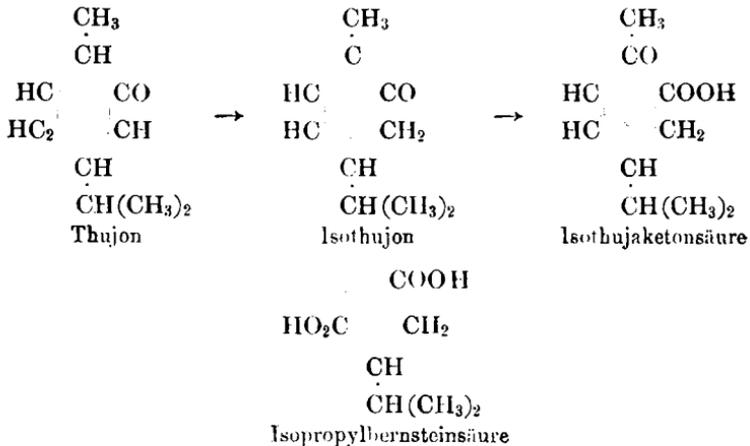
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_2(NOH)$.

Procente: C 60.27, H 8.58.

Gef. „ „ 59.70, „ 8.59.

Eine nähere Untersuchung all' dieser Verbindungen steht noch aus. Der Nachweis ihrer Entstehung genügt aber schon, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass das Thujamenthon ein von den bekannten Isomeren sich unterscheidender Körper ist. Um diese Verschiedenheit zu erklären, bleibt aber vorläufig die einzige Annahme möglich, dass das Thujamenthon (bezw. das Tetrahydrocarvon) einem anderen Ringsystem angehört als das Menthon.

Legt man dem Thujon die zuletzt von Semmler vorgeschlagene Formel bei, so kann man die Entstehung der α - und β -Thujaketon-säuren leicht deuten. Ebenso den Uebergang von Thujon in Isothujon und die Bildung der erst beschriebenen Abbauproducte des Isothujons, wie die folgenden Formelbilder zeigen:



Bei dieser Formulirung bleibt aber u. A. unerklärt, warum das Reductionsproduct des Thujamenthons verschieden ist vom Tetrahydrocarvon, falls die bisherige Auffassung der Constitution der letzteren Verbindung nicht ganz irrthümlich ist.

Aehnliche Schwierigkeiten für die Interpretation ergeben sich auch bei Zugrundelegung anderer Formeln für das Thujon. In erster Linie muss also immer noch durch Förderung des experimentellen Materials an der Aufklärung dieser Widersprüche gearbeitet werden.