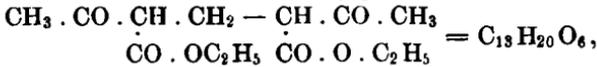


117. Johann Anton Callenbach: Ueber die Hagemann'schen Cyclomethylhexenoncarbonsäureester und ihre Umwandlung in ein Isomeres des Camphers.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig, Dissertation 1896; mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 19. März.)

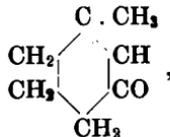
Vor einigen Jahren hatte C. Th. L. Hagemann¹⁾ im hiesigen Laboratorium durch die Einwirkung von Methylenjodid auf Natracetessigester anstatt des erwarteten Diacetylglutarsäureesters,



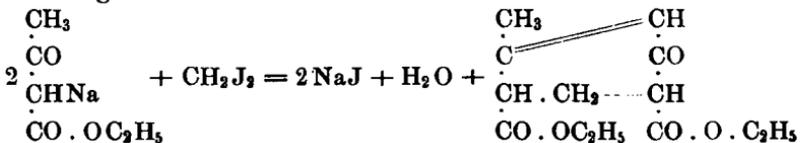
einen öligen Ester von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (Sdp. 152—155° bei 24 mm Druck) erhalten, der sich durch Behandlung mit kalter verdünnter Natronlauge in zwei Isomere zerlegen liess. Die in der alkalischen Flüssigkeit lösliche, durch Kohlensäure wieder abscheidbare »acide« Verbindung lieferte mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung und siedete ohne jede Veränderung unter 22 mm Druck bei 150—152°, wogegen das unlösliche neutrale Isomere durch Eisenchlorid nicht gefärbt wurde. Nach der Destillation bei 22 mm Druck (Sdp. 148—152°), ja selbst unter gewöhnlichem Drucke bei 265—270° waren auch hier die Eigenschaften dieselben geblieben.

Bei der Verseifung mit kalter Natronlauge wurden aus beiden Estern flüssige, äusserst unbeständige Säuren erhalten, welche sehr leicht unter Abspaltung von Kohlensäure ein und dasselbe Keton $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ vom Sdp. 200—201° lieferten. Durch Chromsäuregemisch wurde letzteres zu Essigsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure und geringen Mengen eines gelben chinonartigen Körpers, durch eine kalte Kaliumpermanganatlösung dagegen im Wesentlichen zu γ -Acetobuttersäure und Kohlensäure oxydirt.

Aus diesem Verhalten ergab sich für das Keton die Constitutionsformel

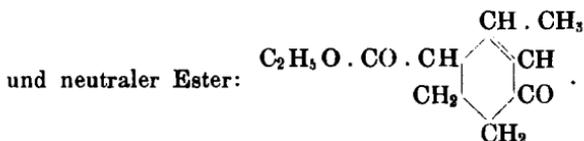
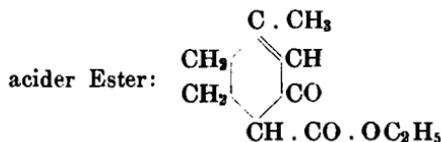


d. h. eines Cyclo-3-methyl- Δ_2 -hexenons. Hagemann schloss daraus, dass die isomeren Ester aus dem ursprünglichen, nach der Gleichung



¹⁾ Diese Berichte 26, 876.

entstandenen Reactionsproducte, dem Cyclo-3-methyl- Δ_2 -hexenon-4.6-dicarbonensäureester, durch Abspaltung von der einen oder der anderen Kohlensäuregruppe unter dem Einflusse von Wasser oder Alkali gebildet worden seien, und gab dementsprechend den isomeren Estern $C_{10}H_{14}O_3$ die Formeln:



Hagemann theilte damals mit, dass durch Einführung einer Isopropylgruppe in den ersteren und Abspalten von Kohlensäure ein Isomeres des Camphers, und aus diesem direct Menthol darzustellen versucht werden solle. Mit diesen Versuchen wurde ich nach dem Uebertritte des Hrn. Dr. Hagemann in die industrielle Praxis von Hrn. Prof. J. Wislicenus betraut.

Zur Darstellung der Ester $C_{10}H_{14}O_3$ stand mir ausser der Methode von Hagemann augenscheinlich noch ein zweiter, von Knoevenagel eröffneter Weg zu Gebote. Letzterer hatte nämlich den von Hagemann ursprünglich gesuchten Diacetglutarsäureester¹⁾ durch die Umsetzung von Formaldehyd und Acetessigester in Gegenwart kleiner Mengen von Diäthylamin oder Piperidin in guter Ausbeute als ein zwischen 190 und 200° bei 20 mm Druck theilweise unverändert destillirendes Oel erhalten, welches beim Erhitzen mit Wasserdampf »glatt« den 3-Methyl- Δ_2 -cyclohexenon-4.6-dicarbonensäureester lieferte, aus welchem sich die Hagemann'schen Ester, nach Knoevenagel's Vorgange mit dem Aethylidendiacetessigester²⁾, durch Erhitzen mit Wasser auf 140° mussten gewinnen lassen. Diese letzteren Versuche erwiesen sich als im Wesentlichen resultatlos, da der Dicarbonsäureester zum grössten Theile verharzte und nur etwa 4.5 pCt. (aus 450 g nur 20 g) eines Oeles lieferte, welches ungefähr Siedepunkt und Eigenschaften des Hagemann'schen Monocarbonsäureesters besass.

Ich arbeitete nach diesen Erfahrungen daher im Wesentlichen nach Hagemann's Vorschrift³⁾, die sich bei mannigfachen Abänderungen als nicht weiter verbesserungsfähig erwies.

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 25.

²⁾ ebenda S. 110.

³⁾ Diese Berichte 26, 879 u. 880.

Das nach vorausgegangener Destillation im Wasserdampfstrom durch entwässertes Natriumsulfat getrocknete ölförmige Estergemisch ging über unter einem Druck von:

19 mm	bei	147—148°
25 »	»	154—156° (Hagemann 24 mm bei 152—155°)
55 »	»	174—176°
100 »	»	194—196°

besass das spec. Gewicht $d_{40}^{170} = 1.0813$ (Hagemann bei 16.1° = 1.0791) und lieferte bei der Analyse die erwarteten Werthe.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$.

Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 66.09, » 7.72.

Zur Scheidung der aciden und der neutralen Modification wurde eine auf — 5° abgekühlte Lösung des Estergemisches in gleicher Menge eines Gemisches von 1 Th. Petroläther und 1 Th. Aether mit einer durch Eisstückchen stets auf 0° gehaltenen 5-procentigen Natronlauge stark durchgeschüttelt. Die nach kurzer Ruhe entstandenen Schichten wurden dann getrennt, und die stark braun gefärbte, wässrige, alkalische Schicht mit Kohlensäure gesättigt. Der gelöste Ester schied sich dabei ölförmig ab.

Das Ausschütteln der petrolätherischen Lösung mit Natronlauge wurde so oft wiederholt, bis sie durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wurde.

Die vereinigten, durch Kohlensäure ausgeschiedenen Portionen des aciden Oeles wurden mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum rectificirt, ebenso die nicht gelösten Antheile nach dem Abdestilliren des Petroläther-Aether-Gemisches.

So wurden aus je 100 g Estergemisch erhalten:

acider Ester

49 pCt. (Hagemann 18.5 pCt.) von 146—148° Sdp. bei 18 mm

neutraler Ester

19 pCt. (» 20 ») » 145—147° » » 17 »

Der Verlust wird durch Verseifung eines Theiles der Ester veranlasst.

Die specifischen Gewichte beider wurden gleich gross (1.0816 resp. 1.0817 bei 17°) gefunden.

Analysen: Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$.

Procente: C 65.93, H 7.69.

Acider Ester: Gef. » » 65.58, » 7.74.

Neutraler Ester: » » » 66.03, » 7.70.

Der acide Ester wird in alkoholischer Lösung vor und nach der Destillation durch Eisenchlorid sofort tief dunkelroth, der neutrale

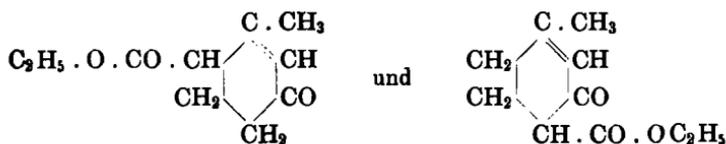
dagegen nicht gefärbt. Lässt man die letztere ungefärbte Mischung dagegen Tage lang stehen, so tritt allmählich eine grünlich-braune und später dunkelrothe Färbung ein.

Beide Ester werden, wie schon Hagemann gefunden hatte, gleich schnell verseift. Bei den ganz ebenso, nur mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge vorgenommenen Bestimmungen ergaben sich die Constanten zu 0.0111 für den aciden und 0.0108 für den neutralen Ester bei einer Temperatur von 20° .

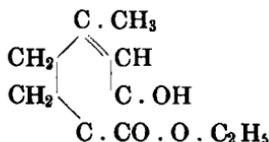
Bei einem Versuche, die beiden Isomeren durch Natriumäthylat zu trennen, stellte sich heraus, dass die ganze Menge des Gemisches in eine Natriumverbindung übergang. Als eine erkaltete Lösung von 20 g desselben in 25 g Petroläther und ebenso viel Aether auf 8 g vollkommen trockenes und feingepulvertes Natriumäthylat gegossen und einige Zeit mit demselben durchgeschüttelt wurde, verwandelte sich letzteres in eine gelbe Masse, die auf dem Filter gesammelt und mit Aether-Petroläther ausgewaschen wurde. Das Filtrat wurde nun noch einige Male mit geringeren Mengen von Natriumäthylat behandelt, bis dasselbe ungefärbt blieb. Das petrol-ätherische Filtrat hinterliess beim Abdestilliren aus dem Wasserbade fast nichts mehr, so dass also auch der neutrale Ester in eine Natriumverbindung übergegangen sein musste. Die ganze Menge der gelben festen Substanzen wurde darauf in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, getrocknet und nach Entfernung des Aethers im Vacuum rectificirt. Er ergaben sich 14 g eines unter 30 mm Druck bei 153° siedenden Oeles, welches mit Eisenchlorid eine anfangs schwärzlich-grüne, bald aber intensiv dunkelroth werdende Färbung lieferte und beim Schütteln seiner petrol-ätherischen Lösung mit 5-procentiger Natronlauge bei 0° vollständig in letztere übergang. Der neutrale Ester war also bei der Behandlung mit Natriumäthylat so gut wie vollständig in den aciden übergegangen.

Die gleiche Umwandlung trat ein, als 4 g des reinen, mit Eisenchlorid ungefärbt bleibenden neutralen Esters in eine Lösung von 0.7 g Natrium in 10 g absoluten Alkohol gebracht und 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurden. Nachdem noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde die wieder erkaltete Flüssigkeit filtrirt, die abgeschiedene gelbe, feste Natriumverbindung in Wasser gelöst, und das abgeschiedene Oel wie früher getrocknet. Es wurden 3 g öliger Ester zurück erhalten, der durch Eisenchlorid intensiv gefärbt und von kalter wässriger Natronlauge der petrol-ätherischen Lösung vollständig entzogen wurde.

Diese Ueberföhrbarkeit des neutralen Esters in den aciden macht die Annahme Hagemann's, dass den beiden Estern die Formeln:



zukommen, unhaltbar. Ohne Zweifel gehören beide Modificationen zu den in neuerer Zeit in immer grösserer Zahl entdeckten und bearbeiteten tautomeren Verbindungen. Die neutrale würde dann die der letzten vorstehender Formeln entsprechende »Ketoform«, die acide dagegen die »Enolform«



sein. Dazu stimmen auch die Molekularrefractionen; denn es ergab

	den Brechungs- exponenten	die Dichte	die Molekularrefraction gefunden	berechnet
die acide Verbindung . .	1.4859	1.0816	48.38	48.51
» neutrale Verbindung . .	1.4823	1.0817	47.95	47.54

Einen weiteren Beweis für diese Anschauung, resp. den leichten Uebergang der Ketonform in die Enolform bei Anwesenheit von Alkali liefert die Entstehung ein und desselben Isopropyl-derivates aus beiden isomeren Estern.

Der Ester der isopropylsubstituirten Säure, Cyclo-3-methyl-6-isopropyl- \mathcal{A}_2 -hexenon-6-carbonsäureäthylester aus dem aciden Ester. Zu einer Lösung von 3.2 g Natrium in 45 g absolutem Alkohol wurden nacheinander 25 g des aciden Esters und 35 g Isopropyljodür (ber. 23.4 g) hinzugegeben. Nach 2—3-stündigem Kochen am Rückflusskühler wurde der Alkohol abgedampft, das Jodnatrium des Rückstandes in Wasser gelöst, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, und die nach dem Verdunsten des Aethers gewonnene ölige Flüssigkeit bei 18 mm Druck rectificirt. Nach der zweiten Destillation ging fast alles zwischen 157 und 158° über.

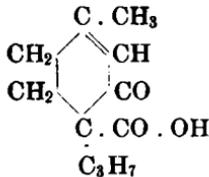
Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{O}_3 = \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$.

Procente: C 69.64, H 8.92.

Gef. » » 69.77, 69.18, » 8.76, 9.07.

Das specifische Gewicht ist 1.0646 bei 17°, der Brechungsexponent 1.48382.

Die Verseifung dieses Esters erfolgt durch etwas mehr als 1 Mol. Kalilauge in alkoholischer Lösung ziemlich glatt. Das Gemisch färbt sich dabei tief dunkelroth. Nach etwa 8-stündigem Kochen trübt sich eine Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr. Nach dem Verdunsten des Alkohols gab das rückständige, in Wasser gelöste Salz bei Schwefelsäurezusatz ein ziemlich dunkles Oel, das in Aether aufgenommen und getrocknet wurde. Beim Verdunsten des Aethers im trocknen Luftstrome blieb eine Krystallmasse zurück, welche auf poröser Thonplatte von etwas gefärbter Flüssigkeit getrennt, durch Umkrystallisiren aus Aether und Petroläther in schönen, wasserhellen Prismen erhalten wurde, deren Schmelzpunkt zwischen 119 und 120° constant wurde. Ihre Zusammensetzung entsprach der erwarteten Formel $C_{11}H_{16}O_3$ einer Cyclo-3-methyl-6-isopropyl- Δ_3 -hexenoncarbonsäure



Analyse: Ber. Procente: C 67.34, H 8.16.
 Gef. » » 67.43, » 8.22.

Die Säure ist in Wasser leicht löslich. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak fällt Silbernitrat das Silbersalz in schönen Krystallnadelchen, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können und dann lange, farblose und durchsichtige Nadeln von grosser Beständigkeit bilden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}AgO_3$.
 Procente: C 43.56, H 4.95, Ag 35.64.
 Gef. » » 43.38, » 4.69, » 35.26.

Beim Versuche, die Säure zu destilliren, wird Kohlensäure abgespalten, und es geht eine farblose, stark lichtbrechende und campherartig riechende, ölige Flüssigkeit über, deren Sdp. 217—219° ist. Sie ist mit der Formel $C_{10}H_{16}O$ dem Campher isomer.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O$.
 Procente; C 78.94, H 10.53.
 Gef. » » 78.47, 79.18, » 10.52, 10.76.

Versetzt man dieses Oel mit einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung von 3 Mol. Aetznatron und dann unter häufigem Umschütteln mit kleinen Portionen von salzsaurem Hydroxylamin, so geht es unter Verschwinden des Geruches bald in Lösung. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird durch Schütteln mit Aether leicht von geringen Mengen verunreinigender Producte befreit und lässt dann auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein festes Oxim fallen, welches

aus Petroläther in prachtvollen diamantglänzenden kurzen und derben Krystallen anschießt, die nach einer von Hrn. Dr. Walker ausgeführten Bestimmung dem monoklinen System angehören und Combinationen des Ortho-Pinakoides mit der Basisfläche und dem Klinodoma darstellen. Der Winkel, welchen die Domenflächen mit einander bilden, beträgt nahezu 82° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16} : N.OH = C_{10}H_{17}NO$.

Procente: C 71.86, H 10.18, N 8.38.

Gef. » » 71.51, » 10.16, » 8.82, 8.68.

Die Verseifung mit wässrigem Alkali liefert nur wenig Säure, dagegen durch Abspaltung von Kohlensäure viel Keton. Letzteres bildet sich in gewissen Mengen übrigens auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, und macht sich durch seinen Geruch deutlich bemerklich.

Die gleiche, isopropylsubstituirte einbasische Keton-säure entsteht auch aus dem neutralen Ketonester, wenn man diesen in oben beschriebener Weise mit Natriumäthylat und Jodisopropyl behandelt. Der isopropylirte Ester destillirte unter 16 mm Druck schon bei $154 - 155^{\circ}$, wahrscheinlich infolge einer geringen Menge etwas leichter flüchtiger Verunreinigungen, deren Existenz auch die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse anzudeuten schienen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O_3$.

Procente: C 69.64, H 8.92.

Gef. » » 68.44, 68.44, » 9.60, 8.97.

Uebrigens erhält man bei der Verseifung mit alkoholischem Kali u. s. w. die vorstehend beschriebene isopropylisirte Säure,

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_3$.

Procente: C 67.34, H 8.16,

Gef. » » 67.08, » 8.14,

welche aus Benzol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 120° krystallisirte und das gleiche, schöne, farblose, sehr beständige Nadeln bildende Silbersalz gab.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}AgO_3$.

Procente: C 43.56, H 4.95, Ag 35.64.

Gef. » » 43.58, » 5.02, » 35.30.

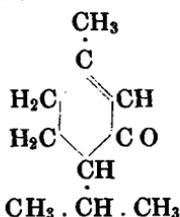
Handelt es sich um die Darstellung dieser Isopropyl-derivate, so ist es nicht nöthig, die beiden tautomeren Hagemann'schen Ester vorher zu trennen. Ein aus dem Estergemisch (25 g) hergestelltes Präparat (27 g) destillirte unter 25 mm Druck zwischen $158 - 160^{\circ}$ vollständig über und gab zur Formel $C_{13}H_{20}O_3$ passende Verbrennungszahlen.

Analyse: Ber. in Procenten: C 69.64, H 8.92

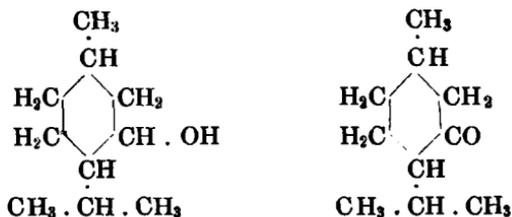
Gef. » » » 69.95, 69.94, » 8.69, 8.85.

Auch aus diesem Ester wurde die bei 120° schmelzende Säure und aus ihr das dem Campher isomere Keton dargestellt.

Dieses bei 217 — 219° siedende Keton kann nach seiner Entstehungsweise nur die Formel



haben. Es wird daher dem Menthol und Menthon



sehr nahe stehen und sich möglicherweise in diese und in Terpene verwandeln lassen. Die betreffenden Versuche sind im Gange, wie auch weitere Studien über die beiden tautomeren Hagemann'schen Ester.

118. Otto Degner und H. v. Pechmann:

Ueber das Verhalten des Diazomethans gegen Nitramine¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. März.)

Bei der Methylierung tautomerer Verbindungen, welche scheinbar nach verschiedenen Formeln reagiren, mittels Diazomethan entstehen nach den bisherigen Beobachtungen²⁾ vorwiegend die Methyl-derivate derjenigen Formen, welche den stärksten Säurecharakter besitzen. Es treten daher in der Regel O-Aether auf, und die Bildung von C- oder N-Aethern tritt zurück, oder findet überhaupt nicht statt. Schlüsse auf die Constitution können daraus im Allgemeinen nicht gezogen werden, wie z. B. aus dem Verhalten des Acetessigesters hervorgeht, welcher nur O-Aether, d. i. β -Methoxycrotonester liefert.

Zu den Verbindungen, deren Constitution in neuerer Zeit wieder lebhafter discutirt wird, gehören die Nitramine, wobei es sich bekanntlich darum handelt, ob und wie weit neben den Formeln, welche

¹⁾ 5. Mittheilung über Diazomethan.

²⁾ Diese Berichte 28, 1624.