

Aus Benzol krystallisirt die Verbindung nach Zusatz von etwas Ligroin in weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 105°.

0.1470 g Sbst.: 0.3578 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.17885 g Sbst.: 0.4367 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 717 mm).

C₁₅H₁₇N₃O₂. Ber. C 66.42, H 6.27, N 15.49.

Gef. » 66.38, 66.59, » 6.45, 6.47, » 15.45.

Kocht man das Acetylbenzamidphenylhydrazonhydrat mit 22-proc. Salzsäure kurze Zeit über freier Flamme, so erhält man als Spaltungsstücke: Essigsäure, Phenylhydrazin und Benzoësäure, welch' Letztere aus dem Benzamid durch Verseifung entstanden ist.

Es gelingt indess auch, Benzamid in Substanz aus dem Reactionsproducte abzuspalten. Zu dem Zweck trägt man das Acetylbenzamidphenylhydrazonhydrat unter Eiskühlung in concentrirte Schwefelsäure oder concentrirte Salzsäure ein, wobei Lösung erfolgt. Nach einiger Zeit erscheinen in der Flüssigkeit nun Krystalle, deren Menge allmählich zunimmt. Nach einigen Tagen trägt man den erhaltenen Krystallbrei in Eiswasser ein und kann jetzt mit Aether das entstandene Benzamid extrahiren.

Wir beabsichtigen, das Studium der beschriebenen Verbindungen fortzusetzen.

564. Alfred Einhorn und Ludwig Klages: Ueber Abkömmlinge der β -Methylpimelinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

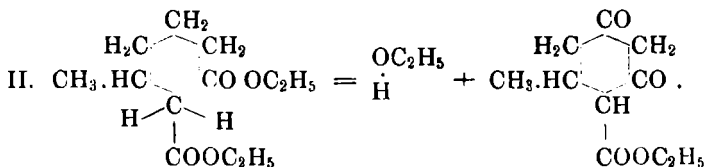
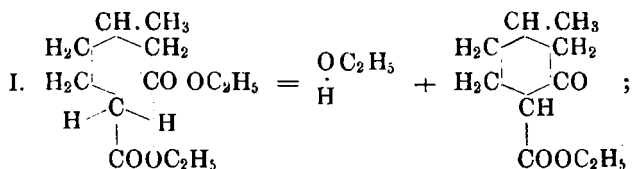
(Eingegangen am 4. Nov. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

In Gemeinschaft mit Ehret¹⁾ hat der Eine von uns früher gezeigt, dass die Dibrom-*m*-kresotinsäure bei der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol in die β -Methylpimelinsäure übergeht, eine Substanz, von der vermuthet wurde, dass sie sich zu synthetischen Versuchen in der Terpenreihe eignen möchte, was auch in der That der Fall ist. Condensirt man nämlich ihren schon beschriebenen Diäthylester nach dem eleganten Dieckmann'schen Verfahren mit Natrium, so findet unter Austritt von Alkohol ein Ringschluss statt, und es entsteht der Methyl- β -ketoexamethylencarbonsäureäthylester, der bei der Alkylierung mit Isopropyljodid in den Isopropylmethyl- β -ketoexamethylencarbonsäureester übergeht. Letzterer fällt bei der

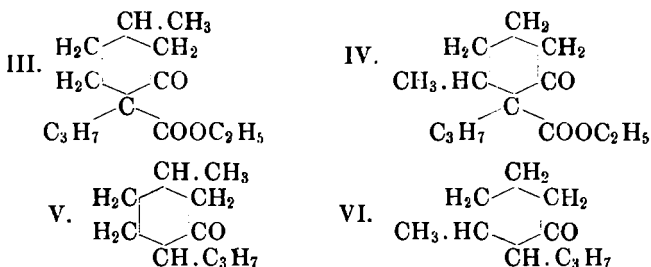
¹⁾ Ann. d. Chem. 295, 179.

Einwirkung concentrirter alkoholischer Kalilauge theilweise der Ketonspaltung anheim und geht in Isopropyl-methyl-ketohexamethylen über.

In Folge der asymmetrischen Constitution der β -Methylpimelinsäure liegt die Möglichkeit vor, dass aus ihrem Ester durch Ringschluss zwei stellungsisomere Methyl- β -ketohexamethylencarbonsäureester entstehen können. Je nachdem nämlich die in β - oder die in δ -Stellung zum Methyl befindliche Oxyäthylgruppe des β -Methylpimelinsäureesters im Verlauf der Reaction abgespalten wird, kann sich, entsprechend den folgenden Gleichungen, entweder der δ -, oder der ζ -Methyl- β -ketohexamethylencarbonsäureester bilden.



Es ist selbstverständlich, dass aus diesen beiden isomeren Estern bei der Einwirkung von Isopropyljodid auch zwei verschiedene Isopropyl-methyl- β -ketohexamethylencarbonsäureester hervorgehen würden, von welchen der eine (III) als Carbonsäureester des eigentlichen Menthons, der andere (IV) als der des *o*-Menthons anzusprechen wäre. Esterer würde bei der Ketonspaltung in Menthon (V), der andere aber in *o*-Menthon (VI) übergehen.



Dieckmann und Groeneveld¹⁾ haben nun gezeigt, dass bei der Einwirkung von Natrium auf den β -Methyladipinsäureäthylester die Reaction thatsächlich in zwei Richtungen verläuft und zu einem

¹⁾ Diese Berichte 33, 599 [1900].

Gemisch von zwei stellungsisomeren Methylketopentamethylencarbonsäureestern führt, in welchem der Ester, welcher die Methylgruppe nicht in *o*-Stellung zum COOC_2H_5 enthält, die Hauptmenge ausmacht.

Es ist daher, worauf die erwähnten Autoren schon aufmerksam gemacht haben, auch sehr wahrscheinlich, dass unser Methyl- β -ketoexamethylencarbonsäureäthylester keine einheitliche Verbindung ist, sondern aus einem Gemenge des δ - und ζ -Methyl- β -ketoexamethylencarbonsäureesters besteht, in welchem — wenn es erlaubt ist, von der Pentamethylen- auf die Hexamethylen-Reihe einen Rückschluss zu ziehen — die δ -Verbindung vorherrschen wird.

Besondere Versuche zur Zerlegung des Methyl- und des Isopropyl-methyl- β -Ketoexamethylencarbonsäureesters in die isomeren Verbindungen haben wir nicht angestellt, weil uns hauptsächlich die Menthone interessirten, deren Ueberführung in zur Trennung geeignete krystallisirende Verbindungen uns die meiste Aussicht auf Erfolg zu versprechen schien.

Es ist uns denn auch wirklich gelungen, aus unserem Isopropyl-methylketoexamethylen bei der Oximirung, neben einem flüssigen Antheil, von dem wir nur geringe Mengen unter Händen hatten, ein in schönen Nadeln krystallisirendes Oxim darzustellen, welches sich aller Wahrscheinlichkeit nach bei eingehender Prüfung als das Oxim eines inactiven Menthons der Parareihe erweisen wird.

Durch den Oximierungsversuch wird zweifellos festgestellt, dass das in experimentellen Theil beschriebene Isopropyl-methyl-ketoexamethylen aus einem Gemenge der stellungsisomeren Menthone besteht, eine Thatsache, aus welcher sich rückschliessend folgern lässt, dass auch der Isopropyl-methyl- und der Methyl- β -Ketoexamethylencarbonsäureester aus Gemengen der isomeren Ester bestehen.

Experimenteller Theil.

Methyl- β -ketoexamethylencarbonsäureäthylester.

Erhitzt man 10 g β -Methylpimelinsäureäthylester mit 2 g Natrium in Oelbade auf etwas über 100° , so findet unter Aufschäumen eine lebhaft Reaction statt, wobei die Masse theilweise oder vollständig erstarrt. Giebt man zu derselben nun ca. 5 ccm Alkohol und erhitzt nach etwa 1 Std. auf 150° , so ist die Reaction beendet. Das feste harte Reactionsproduct, welches im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Methyl- β -ketoexamethylencarbonsäureesters besteht, wird dann zerkleinert und in mit Eis versetzte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei sich der Ester abscheidet, den man in Aether aufnimmt.

Zur Entfernung zurückgebildeter β -Methylpimelinsäure schüttelt man den Aetherextract zunächst mit verdünnter Sodalösung und dunstet dann nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat das Lösungsmittel wieder ab. Bei der Destillation im Vacuum geht unter 29 mm Druck die Hauptmenge des Esters bei 145 — 150° farblos über, dann steigt die Temperatur langsamer, und bei 170—180° folgt noch ein geringer Antheil nach.

Die Hauptfraction, von welcher etwa 6 g erhalten wurden, hat uns ausschliesslich beschäftigt; sie bildet ein farbloses, nach Acetessigester riechendes Oel, welches sich in äthylalkoholischer Lösung mit wasserfreier ätherischer Eisenchloridlösung blau, mit feuchter tiefviolett und mit wässrigem Eisenchlorid roth färbt.

0.1662 g Sbst.: 0.4003 g CO₂, 0.1353 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 65.22, H 8.69.

Gef. » 65.64, » 9.04.

Auf Zusatz von Natronlauge zum Ketoester fällt das Natriumsalz, mit Barytwasser das Baryumsalz als dicker weisser Niederschlag aus. Fügt man zur alkoholischen Lösung des Esters essigsäures Kupfer und die berechnete Menge Ammoniak, so scheidet sich allmählich ein Kupfersalz als grünes Pulver ab.

Isopropyl-methyl- β -keto-hexamethylencarbonsäure-äthylester.

Zu einer Mischung von 10 g Methyl- β -keto-hexamethylencarbonsäureester und 9.23 g Isopropyljodid lässt man unter Rückfluss sehr langsam eine Lösung von 1.25 g Natrium in 20 g absolutem Alkohol, der zuvor durch Destillation über Kalk entwässert wurde, tropfen. Nach 30—40 Stdn., oft auch erst nach noch längerer Zeit, verschwindet die alkalische Reaction; man destillirt dann den Alkohol und das überschüssige Isopropyljodid ab, trägt das Reactionsproduct in Wasser ein, äthert aus und erhält beim Verdunsten des Lösungsmittels nun ein Oel, aus dem man unveränderten Methyl- β -keto-hexamethylencarbonsäureester und andere Verunreinigungen durch Schütteln mit Barytwasser beseitigt. Hierbei entsteht nicht sofort, sondern erst nach einigen Tagen ein Niederschlag, den man entfernt. Wiederholt man diese Operation einige Male, so scheidet sich schliesslich kein Baryumsalz mehr ab, man extrahirt die Flüssigkeit alsdann mit Aether, trocknet die Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und dunstet ein, wobei der Isopropylmethyl- β -keto-hexamethylencarbonsäureäthylester als Oel zurückbleibt. Unter 20 mm Druck destillirt die Hauptmenge, welche höchstens 4 g beträgt, bei 165 — 168° farblos über, während ein geringer Antheil unscharf bei höherer Temperatur übergeht.

0.1302 g Sbst.: 0.3293 g CO₂, 0.1178 g H₂O.
 C₁₃H₂₂O₃. Ber. C 69.03, H 9.73.
 Gef. » 68.94, » 10.05.

Isopropyl-methyl-ketohexamethylen.

Um den Isopropylmethyl- β -ketohexamethylencarbonsäureester der Ketonspaltung zu unterwerfen, haben wir zahlreiche Versuche angestellt, die misslungen sind; schliesslich sind wir bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben, welches jedoch auch nur 25 pCt. Ausbeute gewährt.

2 g Ester werden mit einem sehr grossen Ueberschuss concentrirter alkoholischer Kalilauge etwa 10—12 Stdn. gekocht und der Alkohol dann abdestillirt. Giebt man zum alkalischen Rückstand, welcher übrigens eine Säure enthält, die wir noch nicht untersucht haben, nun Wasser, so geht beim Extrahiren mit Aether in diesen das entstandene Isopropylmethylketohexamethylen über. Eine geringe Menge ist auch in dem abdestillirten Alkohol enthalten und lässt sich daraus leicht isoliren, wenn man ihn unter Anwendung eines Linnemann'schen Aufsatzes wiederholt vorsichtig destillirt.

Das zuvor in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknete Keton siedet unzersetzt bei 204—206° und bildet ein wasserhelles, intensiv pfefferminzartig riechendes Oel. Dasselbe ist optisch inactiv; sein spec. Gewicht beträgt nach vier, bei 18—20° angestellten Bestimmungen 0.8969.

Das von Urban und Kremers ¹⁾ bei der Reduction von Nitrosomenthen erhaltene inactive Menthon siedet ebenfalls bei 204—206°, sein spec. Gewicht beträgt bei 18° 0.9071.

Oxim. Wird 1 g Isopropylmethylketohexamethylen mit 0.6 g salzsaurem Hydroxylamin und 0.8 g Natriumcarbonat in verdünntem Sprit etwa 11 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und zur Reaktionsmasse dann Wasser gegeben, so scheidet sich ein Oel ab, welches auf der Flüssigkeit schwimmt. Nach dem Trocknen in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat erstarrt dasselbe theilweise, und es gelingt durch Aufstreichen auf eine poröse Thonplatte, das entstandene krystallisirte Oxim zu isoliren. Löst man dasselbe in möglichst wenig Sprit in der Wärme auf und fügt bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu, so scheidet es sich beim Erkalten in weissen Nadeln vom Schmp. 78—80° ab, die optisch inactiv sind und sich sowohl in verdünnter Säure als auch in Alkalilauge lösen.

0.2107 g Sbst.: 16.5 ccm N (21°, 719 mm).

C₁₉H₁₉NO. Ber. N 8.29. Gef. N 8.42.

Da Urban und Kremers den Schmelzpunkt des Oxims ihres inactiven Menthons, welches ebenfalls in Nadeln krystallisirt, bei 82°

¹⁾ Am. chem. Journ. 16, 395.

fanden, erscheint es uns nicht unwahrscheinlich, dass die vorliegende Verbindung das Oxim des synthetischen Menthons ist.

Zur Veröffentlichung dieser noch recht lückenhaften Versuche, welche schon vor einigen Jahren¹⁾ ausgeführt wurden und die nur eine Vorstudie zur Synthese des Menthons sind, veranlasst uns lediglich der Umstand, dass der Eine von uns verhindert ist, sich an der Fortsetzung der Arbeit zu beteiligen.

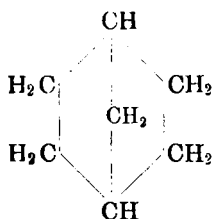
565. N. Zelinsky: Versuch einer Synthese des Campherringes, als Beitrag zur Spannungstheorie.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.)

(Eingegangen am 9. August 1901.)

Die Untersuchungen über den Campher und seine cyclischen Umwandlungsproducte führen, wie aus einer ganzen Reihe von Arbeiten allgemein bekannt ist, zu dem Schlusse, der von den meisten Forschern angenommen wird, dass die Constitutionsformel des Camphers und seiner nächsten Derivate: Borneol, Camphen, Camphersäure, Campherphoron und andere, von einem vorläufig noch unbekanntem, bicyclischen Kohlenwasserstoffe C_7H_{12} dem Norcamphan oder Bicyclo-[1.2.2]-heptan (nach der neuerdings vorgeschlagenen Nomenclatur von Baeyer²⁾ für bicyclische Kohlenwasserstoffe), der die Constitution



haben soll, abzuleiten ist.

Dieser Kohlenwasserstoff soll die Muttersubstanz für die Camphan-Gruppe sein.

Die Formel von Bredt, welche die Mehrzahl der Umwandlungen am befriedigendsten erklärt, stellt den Campher ebenfalls als Derivat eines bicyclischen Kernes dar.

Der hypothetische Kohlenwasserstoff — Norcamphan, Bicyclo-[1.2.2]-heptan — verdient wegen des Obengesagten besondere Aufmerksamkeit, und deshalb waren Versuche zu seiner synthetischen

¹⁾ Chem. Ztg. 21, 544 [1897].

²⁾ Diese Berichte 33, 377 [1900].