

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.

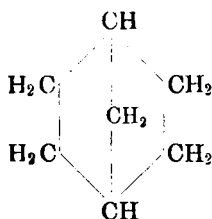
565. N. Zelinsky: Versuch einer Synthese des Campherringes, als Beitrag zur Spannungstheorie.

[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.

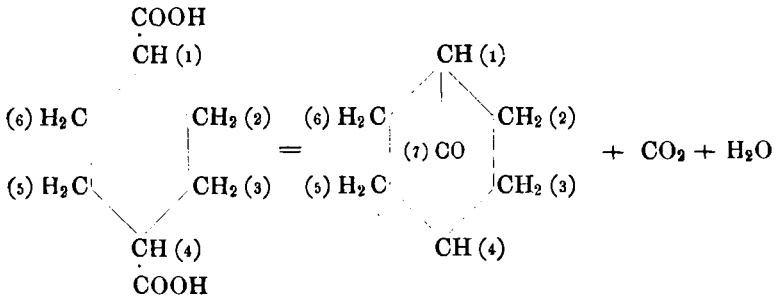
Der hypothetische Kohlenwasserstoff — Norcamphan, Bicyclo-[1.2.2]-heptan — verdient wegen des Obengesagten besondere Aufmerksamkeit, und deshalb waren Versuche zu seiner synthetischen

¹⁾ Chem. Ztg. 21, 544 [1897].

²⁾ Diese Berichte 33, 377 [1900].

Darstellung besonders wünschenswerth. Schon seit langer Zeit versuchte ich, die Synthese dieses interessanten Kohlenwasserstoffs zu Stande zu bringen, stiess aber dabei auf ganz besondere, im Anfang der Arbeit sogar unerwartete Schwierigkeiten.

Als Ausgangsmaterial zur Ausführung der oben genannten Synthese diente mir Hexahydroterephtalsäure. Ihrer Constitutionsformel zufolge

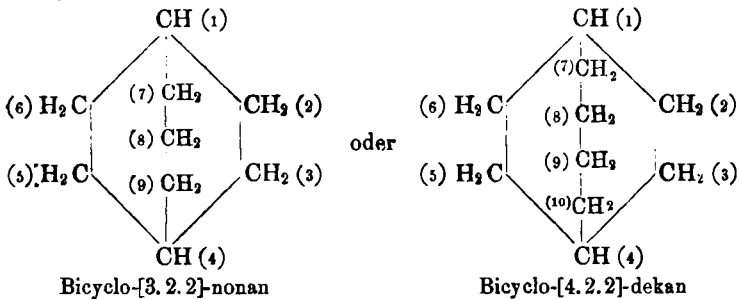


schien sie die günstigsten Bedingungen darzubieten, um die beiden Kohlenstoffatome, welche in der Para-Stellung sich befinden, durch eine Carbonyl-Brücke zu verbinden. Ihre Structur ist derjenigen der Adipinsäure ähnlich; von dieser Säure aber ist der Uebergang zu Cyclopentanon zum ersten Mal durch die erfolgreiche Arbeit von J. Wislicenus bewiesen und theoretisch begründet worden.

Wenn man jedoch die stereometrische Lagerung der Kohlenstoffatome im Molekül der Hexahydroterephtalsäure berücksichtigt, so ist man gezwungen, den Schluss zu ziehen, dass die Carboxylgruppen in dieser Verbindung eine für die intramolekulare gegenseitige Einwirkung durchaus nicht günstige Lage einnehmen. Somit giebt die räumliche Formel der Hexahydroterephtalsäure wenig Hoffnung, von dieser Säure zum Bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(7) zu gelangen.

Es treten jedoch andere Bedingungen auf, wenn an der Bildung einer solchen Para-Brücke eine Kette von 3 oder 4 Kohlenstoffatomen theilnimmt.

Systeme von bicyclischen Molekülen mit der Constitution:



müssen vom theoretischen Standpunkte aus, in annähernd demselben Grade beständig sein, wie dies für Cyclopentan und Cyclohexan beobachtet wird.

Experimentelles.

Nach den Angaben von Baeyer¹⁾ wurde aus Terephtalsäure Tetrahydroterephtalsäure und aus dieser durch Reduction mit Jodwasserstoff bei 240° Hexahydroterephtalsäure dargestellt. Die auf solche Weise erhaltene Hexahydrosäure, der *trans*-Form entsprechend, erwies sich als vollkommen indifferent alkalischer Permanganatlösung gegenüber und stellte folglich ein Präparat dar, das vollständig von ungesättigten Verbindungen frei war.

Mir standen 140 g Hexahydroterephtalsäure zur Verfügung²⁾. Ihre Umwandlung in das bicyclische Keton geht sehr schwer vor sich, und die Anwendung von verschiedenen Bedingungen der trocknen Destillation bringt sehr wenig Erleichterung in die Sache. Ein verhältnissmäßig besseres Resultat erhielt ich bei der vorsichtigen Destillation eines Gemisches (gleiche Theile) von dem Baryumsalze der Hexahydroterephtalsäure mit Calciumcarbonat, jedoch wird dabei, wie auch bei der Destillation mit einem Ueberschusse von Kalk, immer übermässige Entwicklung von gasförmigen Producten, hauptsächlich von Wasserstoff, bemerkt; als flüssiges Destillat erscheint in vorwiegender Menge ein Kohlenwasserstoff und in viel geringerer Menge eine ketonartige Substanz. Dieses flüssige Destillat wurde bei der ersten Fractionirung in zwei Theile zergliedert:

I. 80—110° und II. 150—180°.

Die erste Fraction, deren Hauptmenge bei 80—90° überging, wurde in zugeschmolzener Röhre bei 100° mit Natrium behandelt und dann destillirt; als einziges Destillationsproduct erschien ein Kohlenwasserstoff, der stark an Benzol erinnerte, mit sehr schwach ausgeprägtem ungesättigtem Charakter und mit dem Sdp. 80—82°. Seine Analyse führte zu folgendem Resultate:

0.1567 g Sbst.:	0.5267 g CO ₂ ,	0.1199 g H ₂ O.
	C ₆ H ₆ .	Ber. C 92.30, H 7.69.
	C ₆ H ₈ .	» » 90.00, » 10.00.
	Gef. » 91.66,	» 8.50.

Daraus ist zu ersehen, dass der entstandene Kohlenwasserstoff hauptsächlich aus Benzol und nur in geringer Menge aus Dihydro- oder Tetrahydro-Benzol besteht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 159. Diese Berichte 29, 1806 [1896].

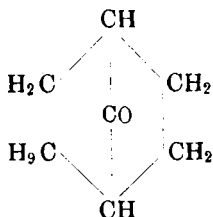
²⁾ Dem Hrn. stud. J. Franzmann, der mir bei der Darstellung der Hexahydroterephtalsäure behülflich war, spreche ich meinen besten Dank aus.

Die Fraction 150—180° wies einen charakteristischen und ziemlich angenehmen Geruch von cyclischen Ketonen auf; deshalb wurde sie mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und essigsäurem Kalium behandelt. Sofort bildete sich ein krystallinisches Condensationsproduct. Durch Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol wurden silberweisse Schuppen eines Semicarbazons vom Schmp. 209—210° erhalten.

0.165 g Sbst.: 36.6 ccm N (20°, 754 mm).

$C_8H_{13}N_3O$. Ber. N 25.15. Gef. N 25.17.

Dies Semicarbazon muss dem Keton



Bicyclo-[1.2.2]-heptanon

entsprechen.

Der Umstand, dass die Darstellung des erwähnten Ketons aus Hexahydroterephthalsäure mit solchen Schwierigkeiten verbunden ist, widerspricht durchaus nicht den theoretischen Vorstellungen über die Spannung in bicyclischen Molekülen mit derartiger Structur. Was die durch den oben beschriebenen Versuch nachgewiesene Bildung von Benzol aus Hexahydroterephthalsäure anbetrifft, so erschien sie für mich ganz unerwartet; als normales Zersetzungsproduct sollte Hexamethylen auftreten, und doch ist dieses garnicht zu entdecken.

Als Resultat der trocknen Destillation der Hexahydroterephthalsäure beobachten wir Abspaltung von Wasserstoff — Dehydrogenisation — und Bildung von Benzol, welch' Letzteres eine beständigere Substanz als Hexamethylen ist.

Möglicherweise wird die *cis*-Hexahydroterephthalsäure bessere Ausbeuten an dem gesuchten Keton liefern; es werden Versuche in dieser Richtung angestellt werden.