

50. Paul Rabe: Ueber die Synthese eines bicyclischen Systems mit Brückenbindung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

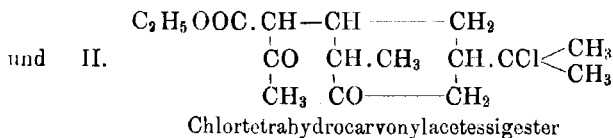
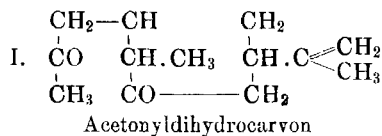
(Eingegangen am 3. Januar 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Wie ich im Jahre 1898 gezeigt habe, gewinnt man durch Anlagerung von Acetessigester an Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäureester einen δ -Ketonsäureester, welcher leicht in hydrirte Phenanthrenderivate übergeführt werden kann¹⁾.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen über die Addition von Acetessigester an α, β -ungesättigte Säureester, Ketone oder Ketonsäureester der alicyclischen Reihe erhielt ich schon damals durch Anlagerung von Acetessigester an Carvon und durch darauffolgende Eliminirung der Carbäthoxylgruppe ein Product von der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O_2$.

Eine damit verwandte, aber chlorhaltige Substanz $C_{16}H_{25}O_4Cl$ haben H. Goldschmidt und E. Kisser im Jahre 1887 beschrieben²⁾. Dieselbe bildet sich aus Acetessigester und Carvon unter dem Einflusse von Salzsäure.

Nach dem damaligen Stande unserer Kenntnisse über den Verlauf derartiger Synthesen mussten die beiden Verbindungen als 1.5-Diketone der Formeln:



aufgefasst werden.

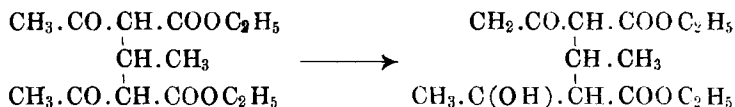
Inzwischen haben die Untersuchungen³⁾, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Elze ausgeführt habe, ergeben, dass solche 1.5-Diketone unter der Einwirkung basischer Substanzen in cyclische Ketonalkohole umgelagert werden.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1896 [1898].

²⁾ Goldschmidt und Kisser, diese Berichte **20**, 489 [1887]. Siehe auch Rabe, diese Berichte **32**, 88 [1899].

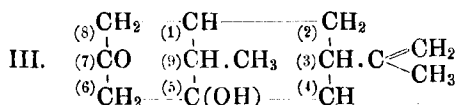
³⁾ Ann. d. Chem. **323**, 83 [1902].

So z. B. geht der Aethylidenbisacetessigester bei Gegenwart von Piperidin in den 3.5-Dimethylcyclohexan-3-ol-1-on-4.6-dicarbon- säureester:

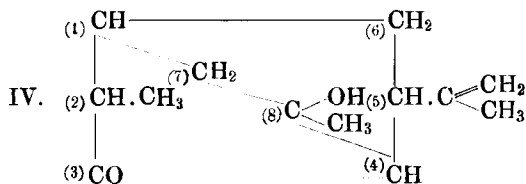


über¹⁾. Der Uebergang vollzieht sich so leicht, dass Knoevenagel bei der Condensation von Acetessigester mit Acetaldehyd an Stelle des Aethylidenbisacetessigesters nur dessen Umwandlungsproduct, welches er irrthümlicher Weise für ein 1.5-Diketon hielt, fassen konnte.

Diese Erfahrungen liessen es zweifelhaft erscheinen, ob die aus Carvon und Acetessigester erhaltene Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ das 1.5-Diketon (I) oder einen der beiden theoretisch möglichen Keton-alkohole (III oder IV) darstellt.



3-Isopropenyl-9-methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan-5-ol-7-on³⁾



2.8-Dimethyl-5-isopropenyl-bicyclo-[2.2.2]-octan-8-ol-3-on.

Die genauere, gemeinsam mit Hrn. Karl Weilingen angestellte Untersuchung³⁾ hat nun gezeigt, dass in jener Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ in der That ein bicyclisches System mit Brückenbindung vorliegt, während das von Goldschmidt und Kisser entdeckte chlorhaltige Product $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}$ noch die Constitution eines 1.5-Diketons (Formel II) besitzt.

Die Entscheidung zwischen den beiden Strukturformeln (III und IV) hat noch nicht getroffen werden können. Es soll deshalb die

¹⁾ Ann. d. Chem. 323, 87 [1902].

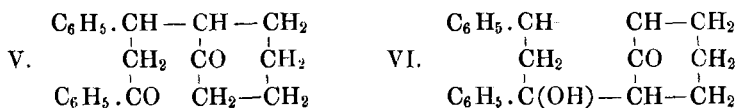
²⁾ Ueber die Benennung derartiger bicyclischer Verbindungen siehe v. Baeyer, diese Berichte 33, 3771 [1900].

³⁾ Siehe die beiden nachstehenden Abhandlungen und K. Weilingen, Inaug.-Dissert., Jena 1902.

Verbindung $C_{13}H_{20}O_2$ vorläufig als ein Bicyclononanderivat, entsprechend der Formulierung III, bezeichnet werden.

Die Publication der von Hrn. Weilinger und mir angestellten Versuche hätte ich gern bis zur endgültigen Aufklärung der Constitutionsfrage hinausgeschoben. Aber kürzlich hat H. Stobbe¹⁾ eine Synthese von 1.5-Diketonen, welche ebenfalls das eine Carbonyl im Ringe, das zweite in der Seitenkette enthalten, beschrieben. Ich halte es daher für geboten, die bisher gewonnenen Resultate mitzuthemen.

Stobbe hat nämlich gefunden, dass sich Ringketone an α, β -ungesättigte Ketone der Fettreihe anlagern. So erhielt er aus Cyclopentanon und Benzylidenacetophenon ein Product, dem nach seinen Beobachtungen bestimmt die Constitution eines 1.5-Diketons (Formel V) zukommt.



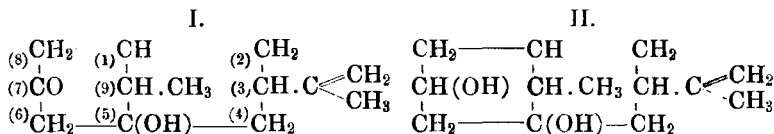
Es kann aber kein Zweifel bestehen, dass sich das Stobbe'sche 1.5-Diketon nach meiner Methode in ein bicyclisches System (Formel VI) wird verwandeln lassen.

51. Paul Rabe und Karl Weilinger: Ueber die Anlagerung von Acetessigester an Carvon mittelst Natriumäthylat.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 3. Januar 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Wie in der vorausgehenden Mittheilung ausgeführt wurde, erhält man durch Anlagerung von Acetessigester an Carvon und darauf folgende Abspaltung der Carbäthoxylgruppe ein Oel von der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O_2$, welches als 3-Isopropenyl-9-methylbicyclo-[1.3.3]-nonan-5-ol-7-on (I) bezeichnet werden soll.



¹⁾ Stobbe, diese Berichte 35, 1445; Stobbe und Volland, ebenda S. 3973; Stobbe, ebenda S. 3978 [1902].