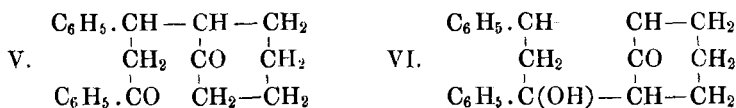


Verbindung $C_{13}H_{20}O_2$ vorläufig als ein Bicyclononanderivat, entsprechend der Formulierung III, bezeichnet werden.

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.



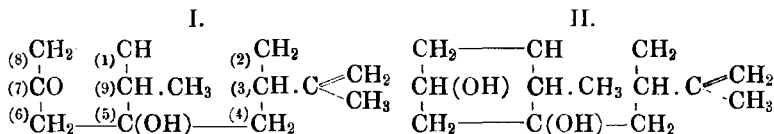
Es kann aber kein Zweifel bestehen, dass sich das Stobbe'sche 1.5-Diketon nach meiner Methode in ein bicyclisches System (Formel VI) wird verwandeln lassen.

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].

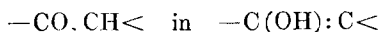
Die Darstellung des Ketonalkohols ist sehr einfach und ergiebig. *d*-Carvon wird mit Natriumacetessigester in absolut-alkoholischer Lösung erhitzt und aus dem gebildeten Carbonsäureester die Carbäthoxylgruppe durch Kochen mit einer wässrig-alkoholischen Auflösung von Aetznatron abgespalten. So resultirt in einer Ausbeute von ca. 54 pCt. das bicyclische Nonanolonderivat.

Die Verbindung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, ist nach ihrem Verhalten gegenüber Kaliumpermanganat und Brom ungesättigt und liefert bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Monoacetat, welches bei der Verseifung wieder in seine Componenten zerlegt wird.

Das Oel $C_{13}H_{20}O_2$ lagert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol 2 Atome Wasserstoff unter Bildung eines zweiwerthigen Alkohols, des 3-Isopropenyl-9-methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan-5.7-diols (II), an. Dabei entsteht ein Gemisch von zwei isomeren optisch activen Glykolen, einer festen Substanz und einer äusserst zähen Flüssigkeit.

Beide Glykole entfärben eine mit Soda versetzte Kaliumpermanganatlösung sofort, werden durch Hydroxylamin nicht angegriffen und gehen leicht in Diacetate über.

Merkwürdig ist das Verhalten des Ketonalkohols wie der beiden Glykole gegenüber Phenylisocyanat. Der Ketonalkohol nämlich wurde unverändert zurückgewonnen und von den Glykolen konnten nur Monocarbanilsäureester erhalten werden. Dieser auffallende Unterschied bei der Einwirkung von Phenylisocyanat und Essigsäureanhydrid liesse sich durch die Annahme erklären, dass der Acetylirung die Umlagerung eines Restes



voraufginge, eine Annahme, welche durch den Vergleich der beiden wasserstoffreicheren Verbindungen mit den zugehörigen Diacetaten in ihrem Verhalten gegenüber Brom widerlegt wird.

Alle vier Verbindungen enthalten nur eine doppelte Bindung, welche aus dem Isopropenylrest des Carvons her stammt.

Damit ist von neuem ¹⁾ die Unzuverlässigkeit des Phenylisocyanats als ein Reagens auf tertiär gebundene Hydroxylgruppen festgestellt.

Experimentelles.

3-Isopropenyl-9-methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan-5-ol-7-on.

Zur Darstellung dieses bicyclischen Ketonalkohols hat es sich als zweckmässig erwiesen, auf 1 Mol. Carvon mehr als 2 Mol. Acet-

¹⁾ Man vergleiche das Verhalten des Triphenylcarbinols gegenüber Phenylisocyanat (Ann. d. Chem. 297, 148 [1897]).

essigester einwirken zu lassen. Nach einer Reihe vergleichender Versuche blieben wir bei folgendem Verfahren stehen. Eine Auflösung von 11.5 g Natrium, 150 g Acetessigester und 75 g *d*-Carvon in 550 ccm über Natrium destillirten Alkohols wurde im schwachen Sieden erhalten. Dabei trat Geruch nach Essigester auf, und es schieden sich reichliche Mengen von Natriumcarbonat und Natriumacetat aus. Nach 48 Stunden wurde eine Auflösung von 140 g Aetzkali in 700 ccm Wasser zugefügt und die Mischung noch 18 Stunden erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde nunmehr von dem grössten Theil des Alkohols befreit, der Rückstand in viel Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat ein rothbraun gefärbtes Oel (ca. 90–95 g), welches bei ca. 15 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Der Vorlauf enthielt unverändertes Carvon. Die Hauptmenge (ca. 57 g) ging bei 175–193° über. Der Rückstand erstarrte zu einer glasigen Masse.

Das Destillat vom Sdp. 175–193° wurde abermals destillirt. Die bei 182–183° (F. g. i. D.) und 12–15 mm Druck übergehenden Antheile wurden zur Analyse und zur Bestimmung der physikalischen Constanten benutzt.

0.1754 g Sbst.: 0.4844 g CO₂, 0.1517 g H₂O. — 0.2386 g Sbst.: 0.6562 g CO₂, 0.2066 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₂. Ber. C 75.00, H 9.62.
Gef. » 75.32, 74.94, » 9.61, 9.61.

Volumgewicht d_4^{20}	1.0255
Brechungsindex n_D^{20}	1.4992
Molekularrefraction M_{Na} gefunden	59.58
berechnet für C ₁₃ H ₁₉ O.OH	59.05

Specifisches Drehungsvermögen in 99-procentigem Alkohol (c = 7.0740)
[α]_D¹⁵ = + 18.8°.

Das Isopropenylmethylbicyclononanolon stellt in reinem Zustande ein farbloses, dickflüssiges Oel dar und erinnert in seinem Geruch an Carvon. Es mischt sich mit den gebräuchlichen organischen Solventien in jedem Verhältnisse mit Ausnahme von Lignoïn, in welchem es nur schwer löslich ist; in Wasser ist es so gut wie unlöslich. Die alkoholische Lösung zeigt gegenüber Eisenchlorid keine Farbreaction. Die Suspension des Ketonalkohols in Sodalösung entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort.

Verhalten des Bicyclononanolons gegen Brom. Bei der Einwirkung von Brom auf den Ketonalkohol wird zunächst 1 Mol. Brom addirt, dann tritt Substitution ein, wie folgender Versuch lehrt.

0.5742 g Ketonalkohol, in 10 ccm Chloroform gelöst, wurden allmählich mit einer Brom-Chloroform-Lösung, von der je 11.4 ccm 1 Mol. Brom auf 1 Mol.

Ketonalkohol enthielten, versetzt. Die ersten 11.4 ccm wurden sofort entfärbt, ebenso die zweiten unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff. Das dritte Molekül Brom wurde etwas langsamer verbraucht; so verschwand die Farbe der beiden letzten ccm erst im Verlauf von 10 Minuten. Das vierte Molekül wurde erst nach mehreren Stunden entfärbt.

Acetat des Isopropenyl-methyl-bicyclononanolons. 6.2 g des Ketonalkohols wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid ca. 20 Stunden auf 135 — 140° erhitzt. Das unverbrauchte Anhydrid wurde durch wiederholtes Eindampfen mit absolutem Alkohol entfernt und der Rückstand schliesslich eine Stunde auf 110° erhitzt. So resultirte das Acetat, $C_{13}H_{19}O.O.COCH_3$, in Form eines schwach bräunlich gefärbten Oeles, welches bei der Analyse folgende Werthe lieferte.

0.1766 g Sbst.. 0.4685 g CO_2 , 0.1409 g H_2O .

$C_{13}H_{22}O_3$. Ber. C 72.00, H 8.80.

Gef. » 72.35, » 8.87.

Das Acetat geht bei 178 — 182° und 15 mm Druck als ein fast farbloses Oel über. Dabei tritt, wie die schwach saure Reaction auf Lakmus nach der Destillation zeigt, geringe Zersetzung ein. Gegenüber Kaliumpermanganat und Brom verhält es sich wie seine Muttersubstanz. Bei der Verseifung mit verdünnt-alkoholischem Kali wird das Acetat wieder in seine Componenten gespalten. Das so gewonnene Nonanolon siedete bei 185° und 17 mm Druck und gab bei der Analyse auf die Formel $C_{13}H_{20}O_2$ stimmende Zahlen; die Essigsäure wurde in Form ihres Silbersalzes zur Analyse gebracht.

Gegenüber Phenylisocyanat verhält sich das Isopropenylmethylbicyclononanolon völlig indifferent.

Das Gemisch von 6.2 g Ketonalkohol und 3.6 g Phenylisocyanat wurde im Einschlussrohr erst $\frac{1}{2}$ Stunde auf 80° erwärmt und blieb dann 1 Monat bei Zimmertemperatur stehen. Aus dem Gemisch konnte der grösste Theil des Nonanolons in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Ligroin unverändert zurückgewonnen werden.

3-Isopropenyl-9-methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan-5.7-diol.

Das Bicyclononanolon nimmt bei der Reduction mit Natrium und Alkohol 2 Atome Wasserstoff auf und geht dabei in ein Gemisch von 2 optisch isomeren Glykolen über.

In eine siedende Lösung von 31.2 g Ketonalkohol in 800 ccm absolutem Alkohol wurden 69 g Natrium eingetragen. Nach beendeter Reaction wurde der grösste Theil des Alkohols mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel in viel Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach kurzem Trocknen mit Kaliumcarbonat ein zähflüssiges Oel, aus dem allmählich feine Blättchen, besonders auf Zusatz von Benzol, auskrystallisirten. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank hatten

sich 6 g festes Glykol abgeschieden. Beim Eindunsten der benzolischen Mutterlauge hinterblieb das flüssige Glykol, welches bei starkem Minderdrucke der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Die bei 195—203° (F. g. i. D.) und 15 mm Druck übergelassenen Antheile wurden getrennt aufgefangen. So wurden 17 g analysenreines flüssiges Glykol erhalten.

A. Festes Glykol.

Das feste Glykol ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, Chloroform und Benzol. Am besten wird es aus Benzol umkrystallisirt, aus dem es sich in feinen, rhombischen Krystallblättchen vom Schmp. 172—173° abscheidet.

0.1504 g Sbst.: 0.4094 g CO₂, 0.1384 g H₂O. — 0.2531 g bezw. 0.4661 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 15.43 g Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.283° bezw. 0.534°.

C₁₃H₂₂O₂. Ber. C 74.29, H 10.48, M 210.

Gef. » 74.24, » 10.23, » 226.0, 220.6.

Specifisches Drehungsvermögen in 99-procentigem Alkohol (c = 7.88)
 $[\alpha]_D^{15} = -19.35^\circ$.

Das Glykol ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, aber durch ein grosses Sublimationsvermögen ausgezeichnet. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an und verdichten sich zu zarten, prachtvoll schillernden Blättchen. Gegen Kaliumpermanganat erweist sich das Glykol als eine ungesättigte Verbindung.

Das Dibromid des festen Glykols lässt sich leicht in fester Form gewinnen. Es krystallisirt aus 40-procentigem Alkohol in weissen Blättchen, die bei 161° unter Schwärzung und Gasentwicklung schmelzen.

0.2034 g Sbst.: 0.2060 g AgBr.

C₁₃H₂₂O₂Br₂. Ber. Br 43.2. Gef. Br 43.1.

1.5582 g Substanz, in Chloroform gelöst, verbrauchten 13.9 ccm einer Brom-Chloroform-Lösung (enthaltend in 100 ccm 10.242 g Brom), während einer Addition von 2 Atomen Brom 13.8 ccm entsprechen würden. Auf Zusatz von Lignoïn schied sich ein rasch erstarrendes Oel ab.

Das Diacetat des festen Glykols erhält man beim Erhitzen desselben mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in der oben beschriebenen Weise. Das Rohproduct, ein bräunlich gefärbtes Oel, siedet bei 193—196° und 13 mm Druck (F. bis 100° i. D.). Das Diacetat enthält eine doppelte Bindung.

0.1521 g Sbst.: 0.3853 g CO₂, 0.1197 g H₂O.

C₁₇H₂₆O₄. Ber. C 69.39, H 8.84.

Gef. » 69.09, » 8.75.

0.6270 g Diacetat, in Chloroform gelöst, entfärbten 11.1 einer Brom-Chloroform-Lösung, enthaltend 3.0624 g Brom in 100 ccm, während sich auf eine Addition von 2 Atomen Brom 11.1 ccm berechnen. Auf weiteren Zusatz von Brom trat, selbst nach mehrstündigem Stehen, keine Entfärbung mehr ein.

Monocarbanilsäureester des festen Glykols. Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, lagert das Glykol nur ein Molekül Phenylisocyanat an, und zwar muss, da der Ketonalkohol sich gegenüber Cyanat als indifferent erweist, die secundäre Alkoholgruppe des Glykols an der Bildung des Carbanilsäureesters theilnehmend sein.

2.1 g festes Glykol (1 Mol.), 2.4 g Phenylisocyanat (2 Mol.) und 10 ccm Benzol wurden im Einschmelzrohr eine halbe Stunde auf 80° erwärmt. Dabei ging das Glykol in Lösung. Nach 14-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch, welches stark nach Phenylisocyanat roch, in viel niedrig siedendes Ligroin eingegossen. Es schied sich ein zähes Oel aus, das beim Reiben allmählich zu einer amorphen Masse erstarrte. Dieselbe besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sintert bei 55—65° zu einer zähen Flüssigkeit zusammen.

0.2448 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{20}H_{27}O_3N$. Ber. N 4.25. Gef. N 4.60.

Durch freies Hydroxylamin wird das feste Glykol nicht verändert. Das angewandte Glykol wurde quantitativ in Form rhombischer Blättchen vom Schmp. 172—173° zurückgewonnen.

B. Flüssiges Glykol.

Bei der Reduction des Bicyclononanolons entsteht neben dem festen Glykol vom Schmp. 172—173° als Hauptproduct ein äusserst zähes, bei Zimmertemperatur fast glasig erstarrendes Oel, welches in seinem chemischen Verhalten vollständig dem festen Isomeren gleicht. Es siedet bei 198° (F. g. i. D.) und 15 mm Druck.

0.2676 g Sbst.: 0.7263 g CO₂, 0.2516 g H₂O.

$C_{13}H_{22}O_2$. Ber. C 74.29, H 10.48.

Gef. » 74.02, » 10.45.

Specifisches Drehungsvermögen in 99-procentigem Alkohol (c = 7.425)

$[\alpha]_D^{15} = + 11.75^\circ$.

Die Verbindung löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser nur spurenweise. In verdünnter Sodalösung suspendirt, entfärbt sie Kaliumpermanganat sofort.

Das flüssige Glykol gleicht in seinem Verhalten gegen Brom dem festen: es vermag nur 2 Atome Brom zu addiren. Bei weiterem Zusatz von Brom tritt keine Entfärbung mehr ein. Das resultirende

Dibromid konnte bisher nur als ein nicht erstarrendes Oel gewonnen werden.

1.8582 g Sbst. brauchten 15.3 ccm einer Brom-Chloroform-Lösung (enthaltend in 100 ccm 10.242 g Brom) statt berechnet 15.2 ccm.

Beim Erhitzen des flüssigen Bicyclononandiols mit Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht ein öliges Diacetat, welches bei 194—196° (F. bis 100° i. D.) und 15 mm Druck destillirte. Es enthält eine doppelte Bindung.

0.2037 g Sbst.: 0.5212 g CO₂, 0.1637 g H₂O.

C₁₇H₂₆O₄. Ber. C 69.39, H 8.84.

Gef. » 69.79, » 8.93.

0.6776 g Substanz gebrauchten zur Sättigung 12.0 ccm einer Brom-Chloroform-Lösung (enthaltend in 100 ccm 3.0624 g Brom); berechnet 12.0 ccm.

Der Monocarbanilsäureester des flüssigen Glykols wurde in folgender Weise erhalten.

2.1 g flüssiges Glykol (1 Mol.), 2.5 g Phenylisocyanat (etwas mehr als 2 Mol.), in 50 ccm Benzol gelöst, blieben gut verschlossen 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Es hatten sich 0.15 g Diphenylharnstoff vom Schmp. 235° abgeschieden. Aus der Mutterlauge wurde nach dem Einengen durch Ligroin ein dickes Oel gefällt. Dasselbe ging bei längerem Reiben in eine feste Masse über, welche von 58° an sinterte und sich bei 80° unter Gasentwicklung zersetzte. Die Analyse zeigte, dass der Monocarbanilsäureester vorlag.

0.1896 g Sbst.: 0.5090 g CO₂, 0.1385 g H₂O. — 0.4455 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 748 mm).

C₂₀H₂₇O₃N. Ber. C 72.95, H 8.20, N 4.25.

Gef. » 73.22, » 8.12, » 4.49.

Wie das feste, so wird auch das flüssige Glykol von freiem Hydroxylamin nicht angegriffen.

4.2 g flüssiges Glykol blieben in verdünnt-alkoholischer Lösung mit freiem Hydroxylamin (1 Mol.: 1 Mol.) bei Zimmertemperatur stehen. Nach 5 Tagen wurde der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene, zähflüssige Oel mittels Aether extrahirt. So wurden 3.4 g Oel erhalten, welches der Analyse zufolge keinen Stickstoff enthielt.