

39. F. W. Semmler: Ueber Menthon, Campherphoron und Pinophoron.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Da in dem Menthonmolekül zweifellos eine Methylengruppe neben CO steht, wie aus meiner Aboxydation des Pulegons zur β -Methyl-Adipinsäure folgt, so muss Benzaldehyd mit dem Menthon auch unter Wasserabspaltung reagiren und Benzyliden-Menthon entstehen. Arbeitet man in alkalischer Lösung, so dürfte dem Letzteren zweifellos folgende

Constitution zukommen:
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \text{ > CH. C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \\ \text{CO} \quad \text{C:CH. C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
; condensirt man

dagegen in saurer Lösung, so kann die doppelte Bindung auch an anderer Stelle stehen, indem die Salzsäure-Abspaltung nicht nach der Phenylgruppe zu gehen braucht. C. Martine¹⁾ hat zwei Benzylidenmenthone dargestellt vom Schmp. 51° und 47°; Wallach²⁾ hat schon früher Benzylidenmenthon erhalten, sowohl bei alkalischer als auch saurer Condensation. Beide Forscher geben die Bildung von Oximen an, Wallach vom Schmp. 161°, Martine zwei Oxime vom Schmp. 172° und 153°, indem Letzterer hinzufügt, dass vorzüglich das Erstere gebildet wird. Ich fand, dass bei alkalischer Condensation in der Kälte (um event. Umlagerungen zu vermeiden) ein Benzylidenmenthon entsteht, welches mit Hydroxylamin reagirt unter Bildung eines Productes vom Schmp. 162°. Bei beiden Forschern habe ich eine Analysenangabe nicht finden können. Infolge der Erfahrungen, die ich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzyliden-Tanacetone³⁾ machte, zog ich obige Einwirkungsproducte von Hydroxylamin auf Benzyliden-Menthon in den Kreis meiner Untersuchungen. Es hatte sich beim Benzyliden-Tanacetone herausgestellt, dass in der Hauptsache ein Anlagerungsproduct, ein Hydroxylamin Benzyliden-Tanacetone gebildet wird.

Benzyliden-Menthon-Hydroxylamin.

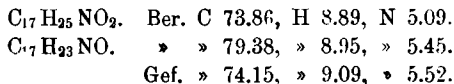
Condensirt man Menthon mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung, so erhält man ein Product, welches unter 15 mm Druck bei 193° siedet. Volumgewicht 1.0145, $n_D = 1.549$. Im Wesentlichen ist das Oel, welches Neigung zum Krystallisiren besitzt, einheitlich. Lässt man

¹⁾ Chem. Centralblatt 1901 II, 416, und 1902 II, 280.

²⁾ Diese Berichte 29, 1595 [1896]; Ann. d. Chem. 305, 261.

³⁾ Diese Berichte 36, 4367 1903.

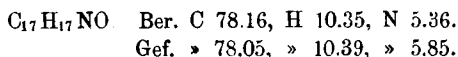
auf dieses Benzyliden-Menthon (18 g) salzsaures Hydroxylamin (5.5 g und 8 g HNaCO_3) einwirken, so erhält man nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen ein alsbald zu Nadeln erstarrendes Product vom Schmp. 162°; um krystallisirt wurde aus Petroläther.



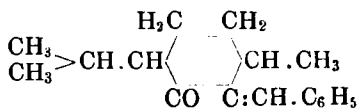
Demnach liegt kein Oxim vor, sondern ein Hydroxylamin-Anlagerungsproduct; dasselbe löst sich demnach auch in Säuren und kann durch Alkalien wieder ausgefällt werden. Zur weiteren Aufklärung wurde der Körper reducirt mit Natrium und Alkohol (cf. Wallach l. c.); es wurde eine Base erhalten, welche folgende Eigenschaften aufwies.

Dihydro-Benzyliden-Menthol-Amin (α -Aminobenzyl-Menthol).

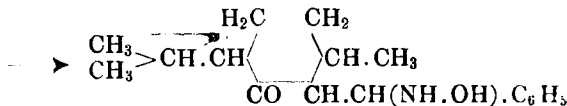
Sdp.₁₅ 202—206°, Volumgewicht₂₀ = 1.013, $n_D = 1.5255$.



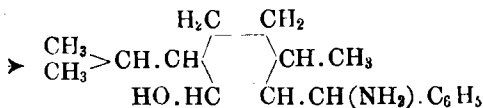
Wäre das Ausgangsmaterial ein Oxim gewesen, so dürfte das Reductionsproduct keinen Sauerstoff mehr enthalten; folgende Constitutionsformeln geben den Uebergang an:



Benzylidenmenthon



Benzyliden-Menthon-Hydroxylamin

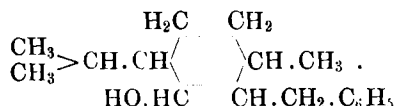


Dihydro-Benzyliden-Menthol-Amin

Dihydro-Benzyliden-Menthol (Benzyl-menthol).

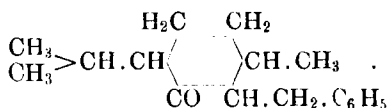
Reducirt man Benzyliden-Menthon in bekannter Weise mit Natrium und Alkohol, so erhält man ein Oel, welches theilweise erstarrt.

Sdp.₉ 179—180°, Volumgewicht₂₀ = 0.9904, n_D = 1.5255.



Dihydro-Benzyliden-Menthon (Benzyl-menthon).

Oxydirt man Dihydro-Benzyliden-Menthol in Eisessig mit Chromsäure, so erhält man das Dihydro Benziliden-Menthon,



C₁₇H₂₄O. Ber. C 83.60, H 9.84.

Gef. » 83.51, » 9.91.

Sdp.₁₀ 175—178°, Volumgewicht₂₀ = 0.981, n_D = 1.515.

Molekularrefraction. Ber. C₁₇H₂₄O($\frac{17}{100}$) = 75.1. Gef. 75.1.

Hieraus ein Oxim herzustellen, ist mir bisher nicht gelungen; es ist sehr gut möglich, dass die vielen benachbarten substituirt Kohlenstoffatome eine räumliche Behinderung ausüben; auch ein Semicarbazon liess sich bisher nicht erhalten.

Die Versuche werden nach sämtlichen Richtungen fortgesetzt.

Dihydro-Camphorylalkohol, C₉H₁₈O.

Vor zwei Jahren¹⁾ erwähnte ich in einer Notiz über Campherphoron, dass die von mir früher aufgestellte Formel durch neue Untersuchungen zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Schoeller²⁾ von neuem bestätigt worden ist. Da inzwischen auch von Wallach bei Derivaten des Pulegons vielleicht identische Verbindungen erhalten wurden³⁾, soll in Folgendem über die seiner Zeit erhaltenen Resultate berichtet werden.

Reducirt man das Campherphoron in bekannter Weise mit Natrium und Aethylalkohol, so erhält man nach weiterem Verarbeiten einen Alkohol von folgenden Eigenschaften:

¹⁾ Diese Berichte 25, 1021 [1892].

²⁾ Vergl. W. Schoeller, Dissertation, Greifswald 1902.

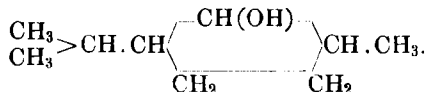
³⁾ Ann. d. Chem. 326, 125.

$C_9H_{16}O$. Ber. C 77.14, H 11.43.

$C_9H_{16}O$. » » 76.06, » 12.67.

Gef. » 76.13, » 12.77.

Hieraus folgt, dass bei gleichzeitiger Reduction der Ketogruppe zur Alkoholgruppe eine benachbart stehende doppelte Bindung reducirt wurde; unter Zugrundelegung meiner Campherphoronformel muss diesem Alkohol folgende Constitution zukommen:



Sdp. 185—192; spec. Gewicht bei 20° = 0.899; $n_D = 1.4604$.

Der Geruch des Alkohols erinnert an Menthol.

Das Phenylurethan, in bekannter Weise dargestellt, schmilzt bei 82° und kann aus Methylalkohol in feinen Nadeln erhalten werden.

Das Acetat wurde aus dem Alkohol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (1 Stde. am Rückflusskühler) erhalten; der Siedepunkt lag nach wiederholtem Fractioniren unter 14 mm Druck bei 92—94°; spec. Gewicht = 0.930; $n_D = 1.432$.

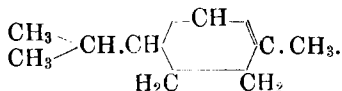
$C_9H_{12}O \cdot C_2H_3O$. Ber. C 71.73, H 10.87.

Gef. » 71.52, » 10.85.

Anhydro-Camphorylalkohol, C_9H_{14} , wird erhalten, wenn man den Alkohol mit der ca. 4-fachen Menge wasserfreier Oxalsäure ca. 5 Minuten im Luftbade zum Sieden erhitzt; man äthert das Destillat aus, entfernt den Aether und muss nunmehr wiederholt über Natrium destilliren.

Sdp. ca. 144—146°; $n_D = 1.4478$; spec. Gewicht bei 20° = 0.801.

Der Kohlenwasserstoff ist ungesättigt, denn er entfärbt sofort Kaliumpermanganat; ebenso werden 2 Atome Brom aufgenommen unter Bildung eines öligen Dibromids; dem Kohlenwasserstoff kommt wahrscheinlich folgende Constitution zu:



Dihydro-Camphoron, $C_9H_{16}O$.

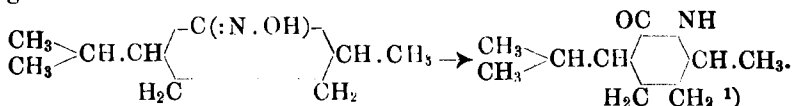
Ist die obige Constitution für den Dihydro-Camphorylalkohol die richtige, dann muss er, mit Chromsäure oxydirt, ein Keton liefern. 10 g von diesem Alkohol wurden in Eisessig gelöst und mit ca. 6 g Chromsäure unter guter Kühlung oxydirt; am Schluss wird ca. 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; man neutralisirt mit Soda, destillirt mit Wasserdämpfen ab und äthert das Destillat aus. Nach Entfer-

nung des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches bei ungefähr 184—185° siedet.

Spec. Gewicht = 0.887; $n_D = 1.4389$.

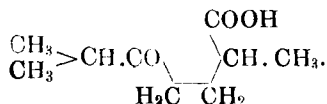
Der Körper ist ein Keton, da er mit Semicarbazid glatt ein Semicarbazon liefert. Schmelzpunkt des Semicarbazons bei 196—197°; aus diesem Semicarbazon lässt sich das Keton mit obigen physikalischen Daten regenerieren.

Mit Hydroxylamin reagirt das Keton ebenfalls, wenn auch nur langsam; man muss bei dem Isoliren sorgsam jede freie Mineralsäure vermeiden, weil sonst sofort die Umlagerung in das isomere Piperidon stattfindet und dieses sich schwer trennen lässt vom Oxim. Schmelzpunkt des Oxims bei ca. 79°. Die Umlagerung in das isomere Piperidon erfolgt schon beim Stehen mit verdünnter Schwefelsäure; wahrscheinlich haben wir es dabei mit folgenden Umsetzungen zu thun:



Zur weiteren Aufklärung der Constitution des Ketons wurde dasselbe mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydirt; nach dem Abdstilliren mit Wasserdämpfen wurde vom Manganniederschlag abfiltrirt, angesäuert und ausgeäthert. Der Aether nahm 2 Säuren auf, welche durch die Semicarbazone getrennt werden konnten; es entstand nämlich bei der Behandlung mit Semicarbazid eine höher schmelzende Semicarbazonsäure, Schmp. 167—168°, und daneben in geringer Menge eine Semicarbazonsäure vom Schmp. 140°. Den beiden Semicarbazonsäuren, die dieselbe Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ besitzen, entsprechen zwei Ketosäuren $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$.

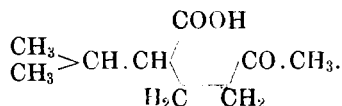
I. Ketosäure aus dem Semicarbazon vom Schmp. 167—168°. Dieselbe stimmt in jeder Weise überein mit der von mir aus dem Carvenon erhaltenen Ketosäure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$; sie giebt eine Oximsäure vom Schmp. 75°; der Säure, welche bei weiterer Oxydation α -Methylglutarsäure, Schmp. 77°, liefert, kommt daher folgende Constitution zu:



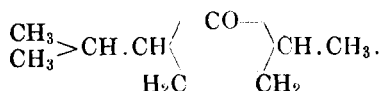
Sdp.₁₄ 166—168°; spec. Gewicht = 1.0214; $n_D = 1.4488$.

¹⁾ Die Reaction ist analog der von F. St. Kipping beim α -Hydrindonoxim (diese Berichte 27, Ref. 598) beobachteten und später von Wallach bei vielen Ketoximen der Terpenreihe bestätigten Umsetzung (Ann. d. Chem. 312, 173).

II. Ketosäure, aus dem Semicarbazon vom Schmp. 140° Sdp. 156° bei 14 mm Druck; diese Säure reagirt mit unterbromigsaurem Natron unter Erzeugung einer Dicarbonsäure vom Schmp. 95° und der Bruttoformel $C_8H_{14}O_4$; da die Ketosäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat auch Isopropylbernsteinsäure vom Schmp. 117° liefert, welche durch ihr Calciumsalz isolirt werden kann, so kann obige Säure, Schmp. 95°, nur α -Isopropyl-glufarsäure sein; der Ketosäure II muss demnach folgende Constitution eigen sein:



Aus diesen glatten und nur eindeutigen Aboxydationsversuchen ergibt sich demnach wiederum nur eine einzige eindeutige Constitutionsformel für das Dihydro-camphoron:



Pinophoron, $C_9H_{14}O$.

Um einen weiteren Beitrag zur Constitution der Pinonsäure zu liefern und um die Reactionen kennen zu lernen, welche bei der trocknen Destillation der Calciumsalze von höher molekularen Ketonsäuren eintreten, veranlasste ich Hrn. Hoffmann¹⁾, das Calciumsalz der Pinonsäure zu destilliren.

Die Pinonsäure wurde nach meinem Verfahren²⁾ dargestellt; es war nicht nöthig, die feste α -Modification, Schmp. 103°, zu isoliren. Die Destillation des Calciumsalzes wurde analog der Destillation des camphersauren Calciumsalzes vorgenommen. Die indifferenten Producte gingen mit der durchgeleiteten Kohlensäure über. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, ergaben sie im wesentlichen 3 Hauptfractionen:

1. Sdp. 56—120°, 2. Sdp. 120—175°, 3. Sdp. 175—225°.

In der ersten Fraction konnte Aceton nachgewiesen werden durch die Darstellung des Acetoxims, Schmp. 59—60°.

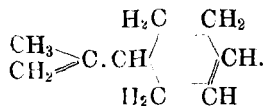
Die zweite Fraction enthält im wesentlichen einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} ; man erhält ihn, indem man die zweite Fraction wiederholt über Natrium siedet.

Spec. Gewicht bei 20° = 0.8142, $n_D = 1.4628$, Molekularrefraction = 40.16, berechnet für $C_9H_{14} \frac{1}{2} = 40.61$, Sdp. 140°.

¹⁾ Vergl. Hoffmann, Inaug.-Dissertation, Greifswald 1902.

²⁾ Diese Berichte 28, 1344 [1895].

Von Brom nimmt der Kohlenwasserstoff annähernd 4 Atome auf. Kaliumpermanganat oxydirt den Kohlenwasserstoff leicht; es entsteht dabei eine Dicarbonsäure, welche, mit Bichromat und Schwefelsäure weiter oxydirt, eine Ketosäure liefert, da aus ihr ein Semicarbazon entsteht. Alle diese Reactionen weisen darauf hin, dass dem Kohlenwasserstoff wahrscheinlich folgende Constitution zukommt:



Die dritte Fraction ist die Hauptfraction; nach wiederholtem Fractioniren geht die Hauptmenge bei 203—205° über.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 78.26, H 10.15.

Gef. » 78.43, » 10.04.

Spec. Gewicht = 0.9284, $n_D = 1.4805$.

Semicarbazon, Schmp. 157—158°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 61.54, H 8.66, N 22.53.

Gef. » 61.76 » 8.64, » 22.13.

Aus dem Semicarbazon lässt sich das Keton nicht glatt regeneriren, da theilweise ein Kohlenwasserstoff dabei entsteht, wie ich es auch beim Sabinenketon seiner Zeit nachwies.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Keton bildete sich ein Oxim, welches sich nicht in festem Zustande wieder abscheiden liess, da dasselbe sich in Berührung mit Mineralsäuren sofort in das Piperidon umsetzte. Das Piperidon $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ siedete unter 14 mm Druck bei 136—140°.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$. Ber. C 70.59, H 9.80, N 9.15.

Gef. » 70.49, » 10.04, » 9.23.

Mit den meisten Alkaloidreagentien entstanden starke Fällungen.

Spec. Gewicht = 0.9904, $n_D = 1.5014$.

Dieses Piperidon lässt sich aufspalten zur Amidosäure $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2$ vom Schmp. 204—206°.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.18.

Aus allen diesen Reactionen folgt nun, dass die Ketogruppe des Ketons $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ im Kern stehen muss; das Keton ist ausserdem ungesättigt, da es leicht Brom aufnimmt und sich sofort von Kaliumpermanganat oxydiren lässt. Um nun zu entscheiden, ob die doppelte Bindung der Ketogruppe benachbart steht, wurde das Keton mit Natrium und Alkohol in bekannter Weise reducirt.

Pinocamphorylalkohol, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$.

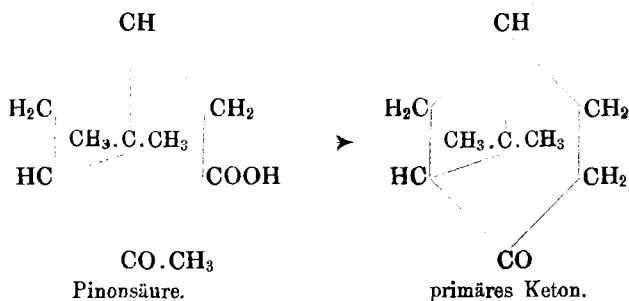
$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 77.15, H 11.43.

Gef. » 76.90, » 11.57.

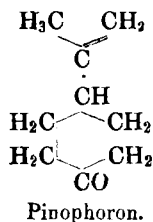
Sdp. ca. 203°, spec. Gewicht bei 20° = 0.921, $n_D = 1.433$.

Demnach ist die doppelte Bindung noch erhalten.

Was die Constitution des Pinophorons anlangt, so muss dasselbe ein Keton sein; die Ketogruppe muss im Kern stehen und die doppelte Bindung muss in der Seitenkette stehen, da wir bei der Oxydation eine Keto-dicarbonssäure erhalten. Aus der Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ müssen demnach CO und H_2O abgespalten sein im Gegensatz zur Campher-säure, wo bei der Bildung des Campherphorons CO_2 und H_2O abgespalten werden; hieraus folgt aber, dass bei dem Ringschluss die CO-Gruppe der Pinonsäure intact geblieben sein muss und auch die Keto-Gruppe des Pinophorons liefert; ferner folgt, dass die Hydroxylgruppe des Wassers hergenommen sein muss aus der Carboxylgruppe der Pinensäure, sodass wir folgenden Vorgang haben:



Dieses Keton ist aber nicht beständig, sondern der Vierring geht bei der hohen Temperatur auf, und es bildet sich die doppelte Bindung wie bei der Dipentenbildung aus Pinen bei höherer Temperatur nach der Seitenkette hin:



Mit dieser Formel lassen sich alle Reactionen des Pinophorons gut vereinigen; dass die CH_3 -Gruppe das H-Atom bei der Wasserabspaltung hergiebt, ist ohne weiteres verständlich wegen der benachbarten CO-Gruppe. Andere Ketosäuren sollen analog behandelt werden.

Greifswald, im Januar 1904.