

der Farbe sich nicht diesen, sondern den sauerstoffärmeren Chromaten anschliesst. Die Annahme von Pyrobindungen in den blauen Perchromaten ist unzulässig, da Wiede¹⁾ für das Pyridinsalz in Benzollösung das normale, einfache Molekulargewicht CrO_5H , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ feststellte. Zur Erklärung des äusserlichen Gegensatzes zwischen Chromaten und dipersaurem Salz einerseits und den Perchromaten andererseits wird man für die Letzteren eine höhere Oxydationsstufe des Chroms mit siebenwerthigem Atom annehmen dürfen. Zum gleichen Resultate gelangt man, wie früher²⁾ auseinandergesetzt wurde, auf Grund der von Wiede bewiesenen Thatsache, dass die blaue Ueberchromsäure stets nur einbasisch wirkt.

Zum Schlusse muss noch eine Mittheilung von Harrison Eastman Patten³⁾ erwähnt werden, in der die Existenz der Ueberchromsäure bezweifelt wird, weil alle Versuche, eine solche darzustellen, bisher negativ verlaufen seien. Dass der Verfasser die schönen Arbeiten von Wiede (siehe weiter oben), die sämmtlich in diesen Berichten erschienen, ignorirt hat, ist auffallend, aber geradezu unbegreiflich sind seine Resultate: Wasserstoffsperoxyd reducirt unter Bildung höherer Oxyde des Wasserstoffs die Chromsäure zum Chromozustande! Man bedenke dabei, dass aus der mit Wasserstoffsperoxyd versetzten sauren Chromsäurelösung Sauerstoff in Menge entweicht, und dass eine (übrigens hellblau gefärbte) Chromochloridlösung sich an der Luft sofort oxydiert, ja sogar Wasser zersetzen kann; so wird man auf eine detaillirte Discussion der von Patten aufgestellten Behauptungen verzichten.

255. Paul Rabe und Karl Weilinger:
Synthesen bicyclischer Systeme mit Brückenbindung.

[II. Mittheilung.]

Ueber die Anlagerung von Acetessigester an Carvon.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. April 1904.)

In der ersten Mittheilung⁴⁾ ist gezeigt worden, dass bei der Anlagerung von Acetessigester an Carvon mittels Natriumäthylat und nachfolgender Eliminirung der Carbäthoxylgruppe ein bicyclischer Ketonalkohol entsteht. Derselbe wurde als Isopropenylmethyl-bicyclononanolon (Formel III) aufgefasst.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2186 [1897]. ²⁾ siehe weiter oben.

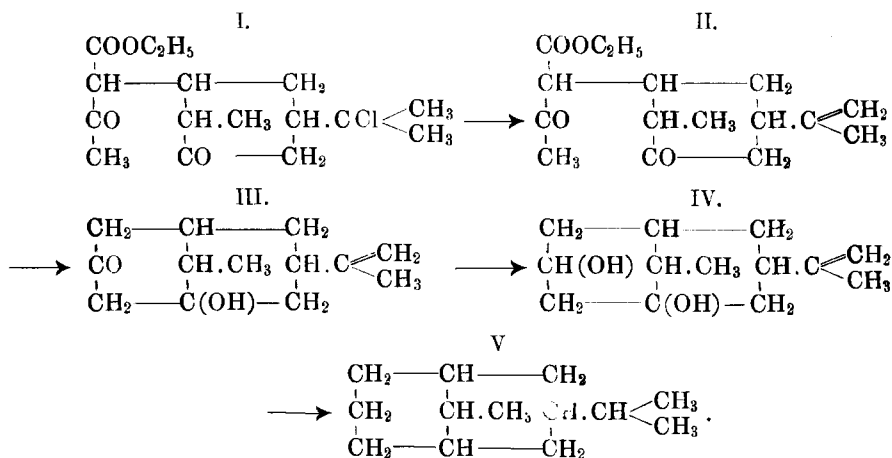
³⁾ Amer. chem. Soc. 29, 385 [1903], Madison Univ. of Wisconsin.

⁴⁾ Diese Berichte 36, 225 [1903]; man vergleiche auch ebenda Seite 227.

In der vorliegenden Mittheilung wird zunächst der Nachweis erbracht, dass sich dieselbe Verbindung aus dem Chlortetrahydrocarvonylacetestigester¹⁾ (I), dem Condensationsproduct von Acetestigester, Carvon und Salzsäure, gewinnen lässt. Die chlorhaltige Substanz geht nämlich unter Abspaltung von Salzsäure in den Dihydrocarvonylacetestigester (II) über. Dieses 1.5-Diketon liefert dann durch intramolekulare Aldolcondensation²⁾ unter gleichzeitiger Entfernung der Carbäthoxylgruppe das Isopropenylmethylbicyclonanonon (III).

Sodann ist es uns gelungen, den Ketonalkohol über die beiden früher beschriebenen, optisch isomeren Glykole³⁾ (IV) hinweg in den gesättigten bicyclischen Kohlenwasserstoff, das Isopropylmethylbicyclonanon (V), zu verwandeln. Da dieser Kohlenwasserstoff das Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 220° verträgt, so liegt in demselben eine recht beständige Ringcombination vor.

Aus folgendem Schema gehen die genetischen Beziehungen der besprochenen Verbindungen hervor:



Experimentelles.

Dihydrocarvonylacetestigester (Formel II)

[*l*-Terpen-2-on-6-yl-acetestigester].

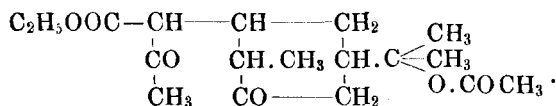
Bei der Einwirkung von Zinkstaub, Eisessig und rauchender Salzsäure auf Chlortetrahydrocarvonylacetestigester entsteht, indem theilweise Salzsäure herausgespalten, theilweise Chlor gegen den Essig-

¹⁾ Goldschmidt und Kissler, diese Berichte 20, 489 [1887], sowie Rabe und Weilinger, diese Berichte 36, 234 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. 323, 83 [1902]; 332, 1 [1904].

³⁾ Diese Berichte 36, 230 [1903].

säurerest ausgetauscht wird, ein Gemenge von Dihydrocarvonylacetestigester und dem Acetat des 8-Oxyterpan-2-on-6-yl-acetestigesters der Formel



In ein Gemisch von 31.6 g Chlortetrahydrocarvonylacetestigester, 150 g Eisessig und 60 g Zinkstaub wurden bei ca. 50° 25 ccm rauchender Salzsäure im Verlauf von zwei Stunden eingetragen. Die Reaction wurde durch weiteres Erwärmen auf 50° zu Ende geführt. Sobald eine in verdünnte Natronlauge eingetragene Probe an Aether keine chlorhaltige Substanz mehr abgab, wurde von unverändertem Zinkstaub abfiltrirt, die essigsäure Lösung in viel Wasser eingegossen und wiederholt mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Waschen mit Sodalösung und nach dem Trocknen über Natriumsulfat 20.7 g einer zähen Flüssigkeit. Aus derselben schied sich beim längeren Stehen im Eisschranke das Acetat des Oxyterpanonylacetestigesters in Form feiner Nadelchen (ca. 5.3 g) aus. Dieselben wurden durch Anreiben mit einem Gemisch von wenig Aether mit viel niedrig siedendem Ligroïn von dem öligen Dihydrocarvonylacetestigester getrennt.

Das Acetat des Oxyterpanonylacetestigesters krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form sechseckiger prismatischer Nadeln vom Schmp. 133°. Es stellt eine Ketoform dar, die sich nach der üblichen Methode über ein Natriumsalz in eine Enolform überführen lässt. Dieser Enolester giebt mit alkoholischem Eisenchlorid eine violette Färbung. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Acetats vom Schmp. 133°:

0.1763 g Sbst.: 0.4092 g CO₂, 0.1315 g H₂O. — 0.4970 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 15.28 g Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.391°.

C₁₈H₂₆O₆. Ber. C 63.53, H 8.24, M 340.

Gef. » 63.30, » 8.29, » 324.4.

Der Dihydrocarvonylacetestigester hinterblieb beim Eindampfen der oben erhaltenen Aether-Ligroïn-Lösung in Form eines dickflüssigen, schwach gelbstichigen Oeles. Ein bei 60° bis zum constanten Gewicht getrocknetes Präparat wurde analysirt.

0.1931 g Sbst.: 0.4836 g CO₂ 0.1542 g H₂O.

C₁₆H₂₄O₄. Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 68.32, » 8.87.

Die ölige Verbindung giebt mit alkoholischem Eisenchlorid eine rothviolette Färbung und entfärbt eine mit Soda versetzte Kaliumpermanganatlösung sofort.

Ueberführung des Dihydrocarvonylacetessigesters in Isopropenylmethyl-bicyclo-nonanon.

14 g Dihydrocarvonylacetessigester wurden mit einer Auflösung von 1.2 g Natrium (1 Mol. : 1 Mol.) in 60 ccm absoluten Alkohols am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten. Nach 40 Stunden wurde die Reactionsflüssigkeit mit 70 g 20-procentiger Kalilauge versetzt und noch 10 Stunden erhitzt. Die Aufarbeitung geschah in der früher¹⁾ geschilderten Weise. So wurden an Rohproduct 4.3 g eines rothbraun gefärbten Oeles gewonnen, aus dem die bei 175—185° und 15 mm Druck siedenden Antheile herausfractionirt wurden. Dieselben dienten zur folgenden Analyse:

0.2192 g Sbst.: 0.5992 g CO₂, 0.1880 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₃. Ber. C 75.00, H 9.62.

Gef. » 74.55, » 9.53.

Es liegt also Isopropenylmethyl-bicyclo-nonanon vor. Zur weiteren Identificirung wurde der bicyclische Ketonalkohol durch Reduction mittels Natrium und Alkohol in das feste Glykol²⁾ vom Schmp. 172—173° verwandelt.

3-Isopropyl-9-methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan (Formel V).

Dieser bicyclische Kohlenwasserstoff lässt sich durch Reduction der beiden optisch isomeren Isopropenylmethyl-bicyclo-nonandiole mittels Jodwasserstoff in ziemlich guter Ausbeute gewinnen.

Es wurden je 3 g des flüssigen, bezw. des festen Glykols³⁾ mit 22 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.9 und 1 g rother Phosphor in mit Kohlensäure gefüllten⁴⁾ Röhren 24 Stunden auf ca. 220° erhitzt. Der gebildete Kohlenwasserstoff wurde mit Aether gesammelt, die ätherische Lösung mit Natronlauge und mit Natriumthiosulfatlösung zur Entfernung des gelösten Jodes geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

I. 0.2192 g Sbst. aus flüssigem Glykol: 0.6951 g CO₂, 0.2620 g H₂O.

II. 0.1742 g Sbst. aus festem Glykol: 0.5529 g CO₂, 0.2056 g H₂O.

C₁₃H₂₄. Ber. C 86.66, H 13.33,

Gef. » 86.48, 86.56, » 13.28, 13.15.

Zur Bestimmung der physikalischen Constanten diente ein Präparat, welches aus flüssigem Glykol erhalten war und bei 127—137° und 28 mm Druck überging.

Volumgewicht d_4^{20}	0.8643
Brechungsindex n_D^{20}	1.4660
Molekularrefraction M_{Na} gefunden	57.677
berechnet für C ₁₃ H ₂₄	57.737

1) Diese Berichte 36, 229 [1903]. 2) ebenda 229. 3) ebenda 229.

4) Diese Berichte 34, 3499 Fussnote [1901].

Isopropylmethyl-bicyclo-nonan stellt eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit dar und besitzt einen charakteristischen terpenartigen Geruch. Es siedet unter 755 mm Druck bei 232—233° [F. g. i. D.] und unter 28 mm Druck bei 132° [F. g. i. D.] Der Kohlenwasserstoff ist optisch inactiv; es hat demnach bei der Reduction der optisch activen Glykole Racemisirung stattgefunden, was bei den energischen Reactionsbedingungen nicht verwundern kann.

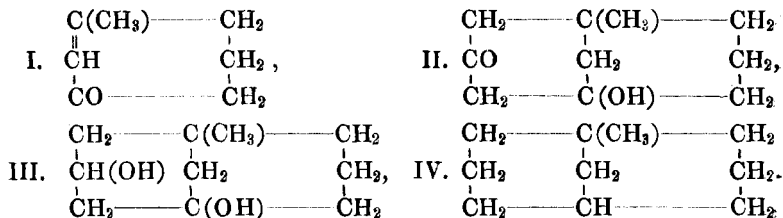
256. Paul Rabe: Synthesen bicyclischer Systeme mit Brückenbindung. III. Mittheilung: Ueber die Anlagerung von Acetessigester an Methyl-cyclohexenon.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. April 1904.)

In den beiden ersten Mittheilungen¹⁾ ist eine Methode zur Gewinnung von bicyclischen Systemen mit Brückenbindung durch Anlagerung von Acetessigester an α, β -ungesättigte Ketone der alicyclischen Reihe beschrieben worden. Es erschien mir wünschenswerth, das zum Aufbau verwandte Carvon, welches ausser der in Nachbarstellung zum Carbonyl befindlichen doppelten Bindung noch eine zweite in der Seitenkette enthält, durch ein einfacher gebautes Keton zu ersetzen, um an einem durchsichtigeren Beispiele die Brauchbarkeit der synthetischen Methode darzuthun. Hierzu diente das Methyl-cyclohexenon.

Wird Methylcyclohexenon (I) ganz in der gleichen Weise, wie früher beim Carvon angegeben wurde, mit Acetessigester behandelt, so entsteht Methyl-bicyclo-nananolon (II). Dieser bicyclische Ketonalkohol geht bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in den zweiwerthigen Alkohol Methyl-bicyclo-nonandiol (III) und bei weiterer Reduction mit Jodwasserstoff in den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff Methyl-bicyclo-nonan (IV) über.



¹⁾ Diese Berichte 36, 225 [1903] und die voraufgehende Mittheilung.