

Das

Diacetat des Methyl-bicyclo-nonandiols,  $C_{10}H_{16}(O.COCH_3)_2$ , bildet sich leicht beim Erhitzen des Glykols mit Essigsäureanhydrid. Das Rohproduct, ein dickes, bräunlich gefärbtes Oel, wurde direct zur Analyse verwandt.

0.1900 g Sbst.: 0.4581 g  $CO_2$ , 0.1481 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{22}O_4$ . Ber. C 66.14, H 8.66.

Gef. » 65.76, » 8.66.

#### 1-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan (Formel IV).

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurden 4 g Glykol, 1.7 g amorpher Phosphor und 29 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.9 in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohre 24 Stunden auf  $195^{\circ}$  erhitzt. Die ätherische Lösung des gebildeten Kohlenwasserstoffs wurde nach dem Behandeln mit Natronlauge und mit Natriumthio-sulfatlösung über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. 8 g Glykol lieferten 2 g reines Methyl-bicyclo-nonan.

0.1666 g Sbst.: 0.5290 g  $CO_2$ , 0.1984 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}$ . Ber. C 86.95, H 13.04.

Gef. » 86.60, » 13.23.

Volumgewicht  $d_4^{20}$  . . . . . 0.8416

Brechungsindex  $n_D^{20}$  . . . . . 1.4519

Molekularrefraction  $M_{Na}$ . Ber.  $C_{10}H_{18}$  . . . . . 44.928

Gef. » . . . . . 44.315

Die Verbindung stellt eine farblose, sehr flüchtige, terpenartig riechende Flüssigkeit dar. Ihr Siedepunkt liegt bei  $176-178^{\circ}$  (F. g. i. D.) und 751 mm Druck.

Bei Ausführung obiger Versuche bin ich von den Herren W. Denham und Dr. K. Weilinger in dankenswerther Weise unterstützt worden.

#### 257. Paul Rabe und William Denham:

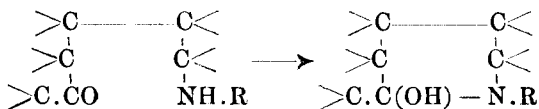
##### Notiz über eine Jodmethylatspaltung in saurer Lösung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. April 1904.)

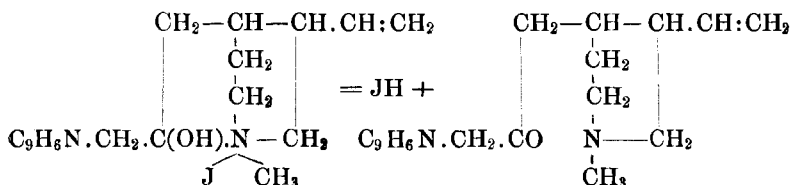
Die Untersuchungen des Einen von uns haben gelehrt, dass sich gewisse 1.5-Diketone unter dem Einflusse basischer Substanzen in cyclische Ketonalkohole umlagern. Es liegt nahe, zu versuchen, ob die ähnlich gebauten 1.5-Aminoketone, zu denen mit grösster Wahrscheinlichkeit die von den Chinaalkaloiden abstammenden

»Toxine« gehören, in cyclische Hydramine entsprechend dem Schema



überföhrbar sind.

Die bisher angestellten Versuche haben noch kein positives Resultat ergeben. Dagegen haben wir einen in umgekehrter Richtung sich abspielenden Vorgang beobachtet. Erhitzt man nämlich das Jodmethylat des Cinchonins in verdünnter essigsaurer Lösung, so bildet sich Methylcinchotoxin im Sinne folgender Gleichung:



Es vollzieht sich daher die Aufspaltung des Cinchoninjodmethylates unter Lösung einer Bröckenbindung nicht nur in alkalischer<sup>1)</sup>, sondern auffälliger Weise auch in essigsaurer Lösung. Diese Zerlegung tritt demnach in Analogie zu der für die Constitutionsaufklärung der Chinaalkaloide so wichtigen Umlagerung des Cinchonins zum Cinchotoxin.<sup>2)</sup>

4.4 g Cinchoninjodmethylat<sup>3)</sup>, 3 g Eisessig und 60 g Wasser wurden 72 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct wurde stark alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Die über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterliess das Methylcinchotoxin<sup>4)</sup> in Form eines beim Reiben rasch erstarrenden Oeles. Ausbeute 2.7 g. Die aus Aether umkrystallisirte Base schmolz bei 74–75°. Ausserdem wurden 0.1 g unverändertes Cinchoninjodmethylat zurückgewonnen.

<sup>1)</sup> Claus und Müller, diese Berichte 13, 2293 [1880]; Freund und Rosenstein, Ann. d. Chem. 277, 279 [1893].

<sup>2)</sup> W. v. Miller und Rhode, diese Berichte 27, 1187, 1279 [1894]; 28, 1056 [1895]; 33, 3214 [1900].

<sup>3)</sup> Claus und Müller, diese Berichte 13, 2290 Fussnote; Freund und Rosenstein, Ann. d. Chem. 277, 279 [1893].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 13, 2290 [1880]; 28, 1067 [1895].