

bei den tertiären im Vergleich zu den primären Jodiden für den Verlauf des Aether-Zerfalls maassgebend ist, schon bei einem secundären im Vergleich zu einem primären Jodide in Betracht gezogen werden muss.

Tufts College, Mass., U. S. A.

413. F. W. Semmler: Verhalten des Natriumamids gegen cyclische Ketone. Ueber Derivate des Fenchons, Camphenilons und ihre Constitution.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1906; vorge-tr. in der Sitzung vom Verfasser.)

Das Natriumamid ist in seinem chemischen Verhalten in den letzten 15 Jahren zum Theil recht eingehend studirt worden. Claisen¹⁾ bringt Mittheilung »Ueber einige Synthesen unter Anwendung von Natriumamid«, indem er besonders betont: I. Anwendung gdes Natriumamids für die Condensation der Ketone mit Säureestern und II. Alkylierung von Ketonen unter Anwendung von Natriumamid, III. Einwirkung von Monochloressigester auf Ketone bei Gegenwart von Natriumamid. Verschiedentlich ist alsdann versucht worden, die Alkylierung von Ketonen mittels Natriumamids durchzuführen, so z. B. von Haller²⁾, der Alkylmenthone auf diese Weise darstellte; ebenso gewann Haller Alkylmethyleyclohexanone³⁾ und alkylirte Tanacetone⁴⁾. Auch zu Condensationsreactionen verwandte Haller (loc. cit.), ähnlich wie Claisen, das Natriumamid, indem er z. B. Tanacetone mit aromatischen Aldehyden condensirte. — Aus allen diesen Arbeiten über das Natriumamid erkennen wir, dass sich dieses Molekül für cyclische Ketone entweder zu Condensationsreactionen oder besonders zu Alkylierungszwecken verwenden lässt. — Vergl. auch Titherley⁵⁾.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Constitution des Fenchons und seiner Derivate, die unternommen wurden, um Anhaltspunkte über die Constitution des Camphens bzw. Camphenilons zu gewinnen, war es nöthig, das Fenchonmolekül so zu spalten, dass eine Umlagerung ausgeschlossen erscheint, um von diesen Spaltungsproducten aus Schlüsse auf die Constitution des Fenchons bzw. Camphenilons zu ziehen. Da sich nun das Natriumamid in seinen

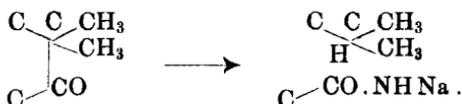
¹⁾ Diese Berichte 38, 693 [1905]. ²⁾ Compt. rend. 138, 1139 [1904].

³⁾ Compt. rend. 140, 127, 130 [1905].

⁴⁾ Compt. rend. 140 1626 [1905].

⁵⁾ Soc. 65, 504 [1894]; 71, 460 [1897]; 79, 391 [1901]; 81, 1520 [1902].

Reactionen theilweise ähnlich wie Natriumhydroxyd, theilweise wie ein Ammoniakabkömmling verhält, so benutzte ich erstere Reaction, um event. genannte Moleküle aufzuspalten, analog der Aufspaltung des Camphers $C_{10}H_{16}O$ mit Natriumhydroxyd in Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$. Wendet man nämlich auf Fenchon und Camphenilol Natronkalk u. s. w. an, so ist die Aufspaltung zu analogen Säuren keine empfehlenswerthe Reaction. Es musste nach einem Reagens gesucht werden, welches zur CO-Gruppe eine grössere Verwandtschaft besitzt und dadurch das Molekül an der Ketogruppe aufspaltet: Dieses Reagens schien sich mir nun im Natriumamid darzubieten, da nach meiner Ansicht über die Constitution des Fenchons und Camphenilons in diesen Molekülen keine CH_2 -Gruppe der Ketogruppe benachbart steht, sondern ein dimethylirtes Kohlenstoffatom¹⁾. Wie die Versuche von Haller und Claisen gezeigt haben, wird Wasserstoff, der sich in einer CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppe neben der CO-Gruppe befindet, durch Natrium bei Anwendung von Natriumamid substituiert; wie folgende Versuche gezeigt haben, findet bei gewissen cyclischen Ketonen, die neben der Ketogruppe ein dimethylirtes Kohlenstoffatom besitzen u. s. w., bei der Einwirkung von Natriumamid eine Sprengung des Kohlenstoffringes statt, unter Bildung des Natrium-Amids der entsprechenden Säure:



Die Sprengung des Ringes kann natürlich auch an anderen stark alkylierten Kohlenstoffatomen stattfinden.

Dihydrofencholensäureamid (b), $C_{10}H_{19}ON$.

Fenchon wird in der doppelten Menge Benzol gelöst, die berechnete Menge Natriumamid (1 Mol. Natriumamid auf 1 Mol. Fenchon) hinzugefügt und das Ganze ca. 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Giesst man das Reactionsproduct in Eiswasser, so scheidet sich das Amid einer Säure $C_{10}H_{18}O_2$ quantitativ aus:

0.1518 g Sbst.: 0.3969 g CO_2 , 0.1556 g H_2O .

$C_{10}H_{19}ON$. Ber. C 71.0, H 11.2.

Gef. » 71.3, » 11.4.

Der Schmelzpunkt des Amids liegt bei 94° , $Sdp_{11} = 160^\circ$. Das Amid giebt mit concentrirter Schwefelsäure und wenig Kaliumnitrit eine Farbreaction, die von braun durch roth in grün übergeht. Das Amid

¹⁾ Semmler, Chem. Ztg. 29, No. 103 [1905].

ist optisch-activ, polarisirt in einer 25-procentigen, ätherischen Lösung ca. + 1° (10 cm-Rohr). — Dieses Amid wird als Dihydrofencholensäureamid (b) bezeichnet zum Unterschied von einem Amid, das Mahla¹⁾ aus einem Nitril, dargestellt aus dem Fenchonimin beim Durchleiten von Luft u. s. w., erhielt. Letzteres Amid wird von nun ab als Dihydrofencholensäureamid (a) bezeichnet; sein Schmelzpunkt liegt bei 130.5°; es ist ebenfalls optisch-activ, und zwar fast gleich stark rechtsdrehend wie das Amid (b). Die Bezeichnungen a und b wurden gewählt, um keine Verwechslung aufkommen zu lassen mit der α - und β -Fencholensäure, sodass über die Constitutionen und gegenseitigen Beziehungen aller dieser Säuren durch die Bezeichnung in keiner Weise ein genetischer Zusammenhang ausgedrückt werden soll.

Dihydrofencholensäure (b), $C_{10}H_{18}O_2$.

Das Amid (b) vom Schmp. 94° lässt sich mit alkoholischer Kalilauge verhältnissmässig leicht verseifen, sodass nach mehrstündigem Kochen mit diesem Reagens eine quantitative Ausbeute an Säure erzielt wird. Sie zeigt den $Sdp_{.10} = 140-141^\circ$, $d_{15} = 0.9742$, erstarrt bei Zimmertemperatur zu sehr harten Krystallen, ist jedoch bei Handwärme bereits geschmolzen.

$n_D = 1.45862$, Mol.-Ref. gef. 47.70, ber. für Amid $C_{10}H_{19}ON = 47.73$, polar. + 3° 12' (10 cm-Rohr).

Die Dihydrofencholensäure (b) giebt ein unlösliches Silber- und Kupfer-Salz.

Der Methylester der Dihydrofencholensäure (b) wurde sowohl aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, als auch durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Dihydrofencholensäure dargestellt; in beiden Fällen resultirte dasselbe Product:

$Sdp_{.12} = 91^\circ$, $d_{22} = 0.9295$, $n_D = 1.44260$, Mol.-Ref. = 52.28, ber. für Ester $C_{11}H_{20}O_2 = 52.4$, polar. + 3.0° (10 cm-Rohr).

0.131 g Sbst.: 0.3445 g CO_2 , 0.1278 g H_2O .

$C_{11}H_{20}O_2$. Ber. C 71.70, H 10.90.

Gef. » 71.71, » 10.84.

Der Aethylester zeigt:

$Sdp_{.10} = 97^\circ$, $d_{20} = 0.9129$, $n_D = 1.43958$, polar. + 3.50°.

Die Dihydrofencholensäure (a) Mahla's zeigt:

$Sdp_{.10} = 140.5-141^\circ$, $d_{20} = 0.9742$, $n_D = 1.45962$, Mol.-Ref. gef. 47.7, ber. für Säure $C_{10}H_{18}O_2 = 47.72$, polar. + 4.10° (10 cm-Rohr) (Mahla beobachtete: $Sdp_{.13} = 145-146^\circ$, $d_{15} = 0.9816$).

¹⁾ Diese Berichte 34, 3777 [1901].

Diese Dihydrofencholsäure (a) wurde aus dem zugehörigen Nitril, bezw. dem Amid vom Schmp. 130.5° durch Verseifen gewonnen, jedoch geht die Verseifung im Gegensatz zu den entsprechenden b-Verbindungen ausserordentlich schwer vor sich, sodass die Umsetzung zur Säure am besten aus dem Amid durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 180° bewirkt wird. Der Methylester der Dihydrofencholsäure (a) zeigt:

Sdp.₉ = 90°, d₂₂ = 0.93306, n_D = 1.44662, Mol.-Ref. gef. 52.65, ber. für C₁₁H₂₀O₂ = 52.43, polar. + 3° (10 cm-Rohr).

Dihydrofencholenalkohol (b), C₁₀H₂₀O.

Der Aethylester der Dihydrofencholsäure (b) wird nach E. Fischer und Bouveault mit Natrium und Alkohol reducirt, wobei in einer Ausbeute von 80 pCt. der zugehörige Alkohol C₁₀H₂₀O erhalten wird:

Sdp.₁₁ = 100°, d₂₂ = 0.8869, n_D = 1.45662, Mol.-Ref. = 47.92, ber. für Alkohol C₁₀H₂₀O ohne doppelte Bindung 47.55, polar. + 10.0° (10 cm-Rohr).

Das Acetat dieses Alkohols CH₃COO.C₁₀H₁₉ zeigt:

Sdp.₁₄ = 112–113°, d₂₂ = 0.9123, n_D = 1.44159, polar. + 12.44° (10 cm-Rohr).

Die Phtalestersäure des Alkohols, C₆H₄ <math>\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOC}_{10}\text{H}_{19} \end{matrix}>

schmilzt bei 86°, während das Silbersalz einen Schmp. 113° aufweist. — Der correspondirende Alkohol der a-Reihe wurde aus dem Aethylester der Mahla'schen Dihydrofencholsäure (a) in analoger Weise dargestellt:

Sdp.₁₀ = 99–100°, d₂₂ = 0.9072, n_D = 1.45762, Mol.-Ref. gef. 46.89, ber. für C₁₀H₂₀O = 47.55.

Dihydrofencholenaldehyd (b), C₁₀H₁₈O.

10 g Dihydrofencholenalkohol (b) werden in 30 g Eisessig gelöst, dazu eine Auflösung von 5 g Chromsäure in Eisessig allmählich gesetzt und das Ganze schliesslich 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung dunkelgrün erscheint:

Sdp.₁₀ = 80–85°, d₂₀ = 0.885, n_D = 1.445; die Ausbeute beträgt ca. 40 pCt. der Theorie; das Semicarbazon dieses Aldehyds, C₁₀H₁₈:N.NH.CO.NH₂, schmilzt bei 144–145°.

Dihydrocamphoceensäureamid (b), C₉H₁₇ON.

War meine Auffassung richtig, dass sich im Fenchon neben der Ketogruppe ein dimethylirtes Kohlenstoffatom befindet und dass die eigenthümliche Aufspaltung des einen Fünfringes im Fenchon durch

diese Art der Constitution bedingt wird, so musste das Camphenilon, wenn in ihm ebenfalls neben der Carbonylgruppe ein dimethylirtes Kohlenstoffatom steht, eine analoge Spaltung erleiden. Der Versuch bestätigte diesen Schluss. Als das Camphenilon, $C_9N_{14}O$, in analoger Weise in benzolischer Lösung mit Natriumamid erwärmt wurde, resultirte ein Amid $C_9H_{17}ON$, das ich Dihydrocamphoceansäureamid (b) nenne. Der Schmelzpunkt des Amids liegt bei 168° .

Dihydrocamphoceansäure (b), $C_9H_{16}O_2$.

5 g des Amids wurden mit 20 g Kalilauge in 70 g Alkohol 24 Stunden auf dem Wasserbade verseift, wobei 3.8 g Säure $C_9H_{16}O_2$ erhalten wurden:

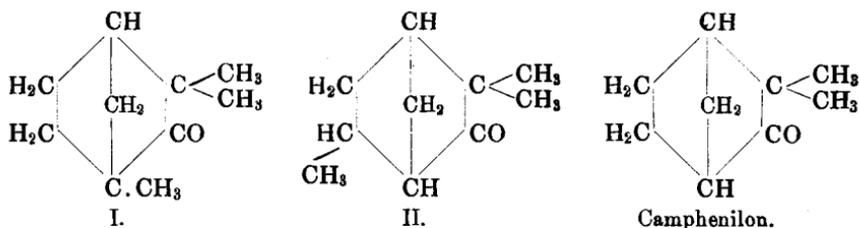
Sdp.₁₂ = $138-139^\circ$, $d_{22} = 0.9815$. $n_D = 1.45662$, Mol.-Ref. gef. 43.30, ber. für gesättigte Säure $C_9H_{16}O_2 = 43.13$.

0.0871 g Sbst.: 0.2220 g CO_2 , 0.0781 g H_2O .

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.2, H 10.2.
Gef. » 69.4, » 9.9.

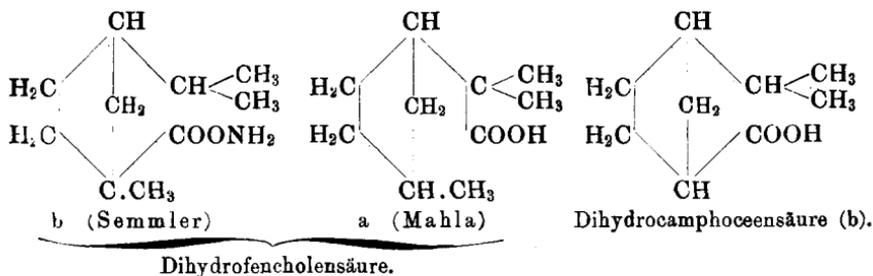
Constitution des Fenchons und Camphenilons.

Verschiedene Reactionen des Fenchons und Camphenilons hatten mich (Chem.-Ztg. l. c.) veranlasst, für das erstere Molekül eine Formel aufzustellen, die von der von Wallach aufgestellten und bisher ganz allgemein angenommenen abweicht. Oxydationsproducte u. s. w. bewogen mich, in dieser Formel des Fenchons eine Constitution anzunehmen, deren wesentlicher Unterschied von der anderen darin bestand, dass sich neben der CO-Gruppe ein dimethylirtes Kohlenstoffatom befindet. Durch diese Formel des Fenchons erscheint das Letztere als methylirtes Camphenilon und nicht als methylirter Norcampher, sodass sich nach der letzteren Auffassung Campher und Fenchon nur durch die Stellung der Methylgruppen unterscheiden würden. Nach meiner Auffassung, namentlich auch nach den eingangs angeführten Reactionen, kommen für das Fenchon als Methylcamphenilon folgende beide Formeln in Betracht:



Formel II lässt die Aehnlichkeit des Fenchons mit dem Camphenilon ebenfalls hervortreten; auch erklärt diese Formel die verhältniss-

mässig glatte Bildung der Dimethylmalonsäure bei der Oxydation des Fenchons, ebenso die Bildung des Bromfenchons, wobei das der CO-Gruppe benachbart stehende Wasserstoffatom substituiert würde. Legen wir nun z. B. Formel I zu Grunde, so würden wir für die Dihydrofencholensäureamide u. s. w. ev. folgende Constitution haben:



Aus Formel II für das Fenchon lassen sich die entsprechenden Säuren mut. mut. ebenfalls ableiten. Auf die Constitution des Fenchons (I) wird an anderer Stelle eingegangen werden. Die von Kondakow¹⁾ gemachten Einwürfe, sowie weitere Derivate des Fenchons, ferner die Constitution des Letzteren (als eines der möglichen methylylirten Camphenilone) werden in ausführlicher Weise anderweitig erörtert werden.

Wir erkennen schon jetzt, dass im Natriumamid durch obige Aufspaltung ein vorzügliches Reagens auf Ringketone vorliegt, die neben der CO-Gruppe nur alkylirte Kohlenstoffatome aufweisen.

Berlin, im Juni 1906.

414. F. W. Semmler und Ch. Rimpel:

Synthese des $\Delta^8(9)$ Menthens und des activen $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadiëns.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1906; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Folgende Mittheilungen können an dieser Stelle nur ganz kurz Erwähnung finden; eine ausführliche Beschreibung aller Derivate, sowie der einschlägigen Versuche wird an anderer Stelle erfolgen.

Vom *p*-Menthan (*p*-Methyl-isopropyl-hexahydrobenzol) leiten sich theoretisch 6 *p*-Menthene ab, von denen die bekanntesten das Δ^1 -*p*-Men-

¹⁾ Chem. Ztg. 30, 497 [1906].