

in hellroten Schüppchen oder, wenn das Rhodankalium ohne Umrühren langsam aufgelöst wurde, in dunkelroten Nadeln auskrystallisiert. Ausbeute 0.3 g.

0.1011 g Sbst.: 0.0706 g CoSO_4 . — 0.1271 g Sbst.: 31.7 ccm N (18°, 731 mm). — 0.1057 g Sbst.: 0.0740 g CoSO_4 .

$\text{Co}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_{21}$. Ber. Co 26.50, N 28.31.
Gef. » 26.58, 26.64, » 28.20.

1 Teil Rhodanat löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 3 Teilen Wasser.

Meinem Assistenten, Hrn. O. de Vries, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1907.

698. F. W. Semmler und K. Bartelt:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weitere Derivate des Santens C_9H_{14} und Darstellung eines neuen bicyclischen, gesättigten Systems, des Bicyclo-[6.2.2]-octans.)

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. November 1907.)

In der letzten Mitteilung zeigte der eine von uns¹⁾, daß sich das im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles findende Santen, C_9H_{14} , in nahe Beziehung zu dem tricyclischen System der sich ebenfalls im genannten Vorlauf findenden Teresantalsäure bringen läßt. Dem Santen selbst jedoch kommt eine doppelte Bindung zu, so daß es bicyclisch einfach ungesättigt erscheint. Schon neulich wurde betont, daß das ganze physikalische Verhalten des Santens darauf hindeutet, daß es in nahe Beziehung zum Campher zu bringen ist, also zu dem System des Bicyclo-[1.2.2]-heptans. Dieses System zeichnet sich im allgemeinen dem Pinen- und Tanacetonringsystem gegenüber durch größere Stabilität sowie durch größeres Krystallisationsvermögen der Derivate aus. Es war ferner gelungen, aus dem Santen durch Oxydation mit Ozon ein Diketon zu gewinnen, das sich zweifellos als ein Methylketon erwies, dessen zweite Ketogruppe in einem Ringe steht. Zur weiteren Stütze der in erwähnter Abhandlung angenommenen Konstitution des Santens mußten dann noch einige Untersuchungen vorgenommen werden, über deren Resultate im folgenden berichtet wird.

¹⁾ Semmler, diese Berichte **40**, 4594 [1907].

Keton $C_9H_{12}O$ aus dem Diketon $C_9H_{14}O_2$.

Betrachten wir die Konstitution des Diketons¹⁾, so mußte sich, wenn die Annahme dieser Konstitution eine richtige war, unter Umständen das Methyl der Methylketogruppe mit der Ringketogruppe kondensieren lassen, d. h. mit anderen Worten, es mußte gelingen, durch Kondensation zu einem bicyclischen System zu gelangen, dessen Darstellung bekanntlich bisher die größten Schwierigkeiten geboten hat. Überhaupt sind ja die synthetischen Versuche zur Darstellung von bicyclischen Systemen bisher recht wenig von Erfolg gekrönt gewesen. Wir haben nunmehr, wie das Folgende zeigen wird, einen neuen Weg, von ähnlich gebauten Diketonen aus zu bicyclischen Systemen zu gelangen.

Das aus dem Santen C_9H_{14} durch Oxydation mit Ozon erhaltene Diketon $C_9H_{14}O_2$ wird mit einer verdünnten alkoholischen Natriumäthylatlösung 10 Minuten lang am Rückflußkühler erwärmt. Das Ganze wird alsdann in Wasser gegossen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Es wurde ein Keton $C_9H_{12}O$ gewonnen, dessen Eigenschaften folgende waren: $Sdp_3 = 100 - 105^\circ$, $d_{20} = 1.01$, $n_D = 1.50387$, Mol.-Ref. gef. 40.26, ber. für Keton $C_9H_{12}O$ $[\alpha]_D^{20} = 39.12$. Das Semicarbazon des Ketons, $C_9H_{12}:N.NH.CO.NH_2$, schmilzt bei 205° .

Da jedoch die Ausbeute an Keton $C_9H_{12}O$ sehr zu wünschen übrig läßt, wurde versucht, auf anderem Wege zum gesättigten Bicyclo-[2.2.2]-octan zu gelangen, da diese hierher gehörigen Verbindungen zunächst das größere Interesse besitzen. Da es ohne weiteres klar war, daß die schlechte Ausbeute bei obiger Kondensation durch Verharzung usw. bewirkt wurde, so wurde zur Verhinderung der Verharzung der entstehenden ungesättigten Verbindungen ein Kunstgriff angewendet, durch den gleichzeitig das ungesättigte Keton $C_9H_{12}O$ sowohl in der doppelten Bindung, als auch in der Ketogruppe reduziert wurde; es wurde nämlich eine Reduktion des Diketons $C_9H_{14}O_2$ mit Natrium und Alkohol ausgeführt, wobei das entstehende Natriumäthylat kondensierend wirkte, das gebildete Keton $C_9H_{12}O$ aber sofort vollständig zum gesättigten Alkohol $C_9H_{16}O$ reduziert wurde.

Alkohol $C_9H_{16}O$ (1-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octanol-7).

3 g Diketon $C_9H_{14}O_2$ werden in absolutem Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und mit 8.5 g Natrium allmählich reduziert. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Nach

¹⁾ Formeln und Übergänge vergl. am Schlusse der Abhandlung.

Entfernung des Äthers wurde der entstandene Alkohol im Vakuum destilliert: Sdp₉ = 98—100°, d₂₀ = 1.001, n_D = 1.49668, Mol.-Ref. gef. 40.98, ber. für Alkohol C₉H₁₆O 40.85.

0.1063 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.1058 g H₂O.

C₉H₁₆O. Ber. C 77.14, H 11.43.

Gef. » 76.66, » 11.06.

Der Alkohol ist Kaliumpermanganat gegenüber beständig; die Bruttoformel C₉H₁₆O zwingt uns dazu, anzunehmen, daß ein bicyclisches System vorliegt, das demnach durch Kondensation aus dem monocyclischen Diketon entstanden sein muß. Der Weg von diesem Diketon zum Alkohol ist ohne weiteres klar: er führt vom Diketon C₉H₁₄O₂ über das ungesättigte bicyclische Keton C₉H₁₄O zum gesättigten bicyclischen Alkohol C₉H₁₆O.

Die Alkoholnatur der Verbindung C₉H₁₆O wurde unter anderem durch die Veresterung bestätigt.

Acetat C₁₁H₁₈O₂: 4 g des Alkohols C₉H₁₆O wurden mit 25 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat am Rückflußkühler gekocht; die Veresterung war eine quantitative: Sdp₉ = 104—106°, d₂₀ = 1.011, n_D = 1.47151, Mol.-Ref. gef. 50.41, ber. für Ester C₁₁H₁₈O₂ = 50.24.

0.1365 g Sbst.: 0.3626 g CO₂, 0.1186 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₂. Ber. C 72.53, H 9.89.

Gef. » 72.45, » 9.65.

Diese vollständige Veresterung spricht einmal gegen eine tertiäre Natur des Alkohols, sowie dagegen, daß neben der Hydroxylgruppe ein tertiäres Wasserstoffatom steht. Die von uns angenommene Formel sieht einen sekundären Alkohol vor und benachbart kein tertiäres Wasserstoffatom.

Chlorid C₉H₁₅Cl.

5 g Alkohol C₉H₁₆O wurden in absolutem Petroläther gelöst und zu Phosphorpentachlorid, das mit Petroläther überschichtet war, allmählich hinzugelassen. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert usw. Im Vakuum destilliert, zeigte das Chlorid Sdp₉ = 82—84°, d₂₀ = 1.019, n_D = 1.49097.

Kohlenwasserstoff C₉H₁₆ (1-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octan).

Vorstehendes Chlorid C₉H₁₅Cl wurde in absolutem Alkohol gelöst, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und allmählich mit Natrium reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen usw. Nach Entfernung des Äthers wurde im Vakuum fraktioniert, alsdann schließlich die zuerst übergelenden Anteile über Natrium bei gewöhnlichem Druck destilliert: Sdp. 149—151°, d₂₀ = 0.875, n_D = 1.46900, Mol.-Ref. gef. 39.2, ber. für C₉H₁₆ 39.33. Es ist außerordentlich schwer, den gleich-

zeitig entstehenden Äthyläther durch fraktionierte Destillation vollständig abzutrennen, wie auch aus der Analyse hervorgeht.

0.0938 g Sbst.: 0.2962 g CO₂, 0.1042 g H₂O.

C₉H₁₆. Ber. C 87.09, H 12.90.

Gef. > 86.12, > 12.34.

Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs und diese Analyse sprechen jedoch dafür, daß in der Tat ein Kohlenwasserstoff C₉H₁₆ vorliegt, der seiner Entstehung nach nur ein Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octan sein kann.

Keton C₉H₁₄O (1-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octanon-7).

Der Alkohol C₉H₁₆O läßt sich glatt zum Keton C₉H₁₄O oxydieren. 10 g Alkohol C₉H₁₆O werden in Eisessig gelöst und allmählich eine Auflösung von 5 g CrO₃ in Eisessig zugesetzt; schließlich wird 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert usw. Der Äther hinterläßt ein Produkt, das im Vakuum destilliert wurde: Sdp₉ = 91—94°, d₂₀ = 1.002, n_D = 1.48950, Mol.-Ref. gef. 39.80, ber. für Keton C₉H₁₄O 39.51.

0.0690 g Sbst.: 0.1962 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

C₉H₁₄O. Ber. C 78.26, H 10.14.

Gef. > 77.55, > 10.27.

Das Semicarbazon C₉H₁₄:N.NH.CO.NH₂ fällt sofort aus beim Zusammenbringen der Reagenzien und zeigt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 214°.

0.1030 g Sbst.: 19.2 ccm N (19.5°, 756 mm).

C₁₀H₁₇ON₂. Ber. N 21.54. Gef. N 21.20.

Das Oxim dieses Ketons, C₉H₁₄:N.OH, zeigt Sdp₁₀ = 132—135°, d₂₀ = 1.051, n_D = 1.52058, Mol.-Ref. gef. 44.30, ber. für Oxim C₉H₁₄:N.OH 43.83.

Amin C₉H₁₅.NH₂ (1-Methyl-7-amino-bicyclo-[2.2.2]-octan).

Eben erwähntes Oxim C₉H₁₄:N.OH wurde mit Natrium und Alkohol reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen in eine mit Oxalsäure angesäuerte Vorlage destilliert; das Destillat wurde eingedampft, mit Alkali versetzt und ausgeäthert: Sdp₉ = 76—77°, d₂₀ = 0.940, n_D = 1.49097, Mol.-Ref. gef. 42.82, ber. für Amin C₉H₁₅.NH₂ 42.82.

0.0925 g Sbst.: 8.00 ccm N (19.5°, 756 mm).

C₉H₁₇N. Ber. N 10.07. Gef. N 9.82.

Das Pikrat der Base, C₉H₁₅.NH₂, C₆H₂(NO₂)₃(OH), fällt beim Mischen der Komponenten im absoluten Äther sofort aus; Schmp. 206°.

Oxymethylenverbindung C₉H₁₂O:CH.OH des Ketons C₉H₁₄O.

4 g Keton C₉H₁₄O werden mit 10 g Äther und 0.7 g Natrium in einen Kolben gebracht, mit Eiskochsalzmischung auf 0° abgekühlt, dazu 3.5 g Isoamylformiat gesetzt. Nach 12 Stunden wird mit Eiswasser versetzt und al-

kalisch ausgeäthert. Die entstandene Oxymethylenverbindung befindet sich in der alkalischen Lösung, wird durch Säuren in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers hinterbleibt die Oxymethylenverbindung mit folgenden Eigenschaften: $\text{Sdp}_{111} = 114\text{--}116^\circ$, $d_{20} = 1.098$, $n_D = 1.5263$, Mol.-Ref. gef. 46.41, ber. für Oxymethylenverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{O}_2)^{+-}$ 45.34. Man muß bei dieser Molekularrefraktion im Auge behalten, daß ein großes Inkrement zu erwarten ist, da der Ketogruppe eine doppelte Bindung benachbart steht.

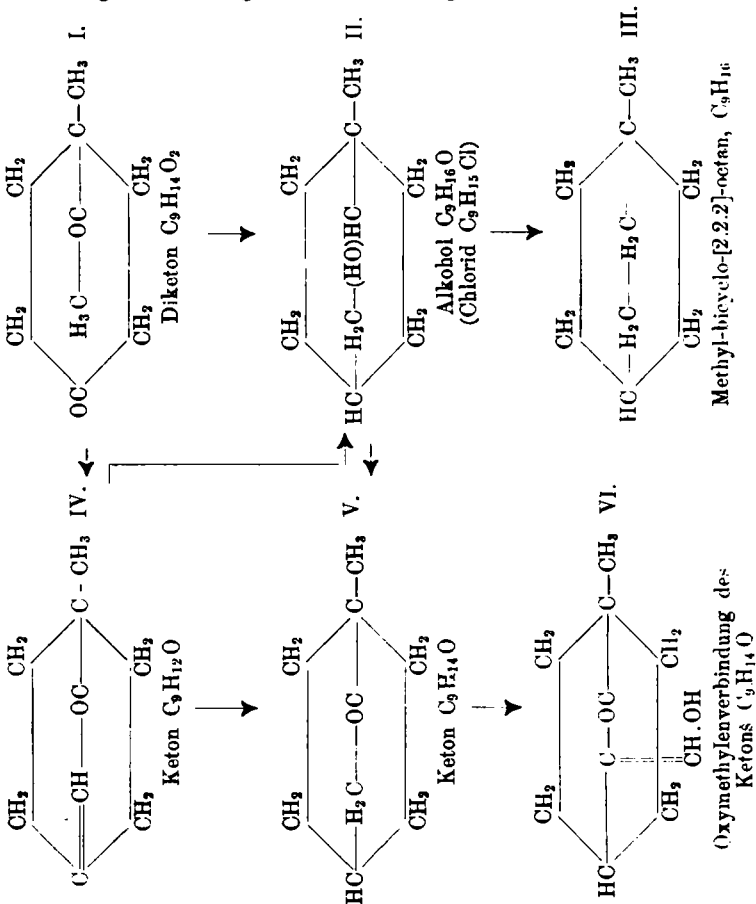
0.1329 g Sbst.: 0.3516 g CO_2 , 0.1026 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 72.15, » 8.58.

Mit FeCl_3 -Lösung gibt die Oxymethylenverbindung intensiv violette Färbung.

Zum besseren Verständnis der vorbeschriebenen Verbindungen und Umsetzungen seien folgende Formeln angeführt:



Zusammenfassung der gewonnenen Resultate. 1. Das aus dem Santen C_9H_{14} durch Oxydation mit Ozon gewonnene Diketon $C_9H_{14}O_2$ läßt sich mit Natriumäthylat kondensieren zu einer ungesättigten Bicyclooctanonverbindung.

2. In besserer Ausbeute entsteht das gesättigte System 1-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octanol-7, wenn das Diketon gleichzeitig reduziert wird.

3. Aus dem erwähnten Alkohol $C_9H_{16}O$ entsteht über das Chlorid der gesättigte Kohlenwasserstoff C_9H_{16} , das 1-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octan.

4. Die erwähnten Bicyclo-[2.2.2]-octanverbindungen sind die ersten Repräsentanten dieses gesättigten bicyclischen Systems. Interessant sind die physikalischen Daten, wonach das Volumgewicht und der Siedepunkt dieses Systems höher liegen als die analogen Verbindungen der übrigen, bisher bekannten, bicyclischen Systeme, z. B. der Campherreihe, welcher ein Bicyclo-[1.2.2]-heptan zu Grunde liegt. Während in der Camphergruppe zwei Fünfringe gewissermaßen an einander gelagert sind, erscheinen in der neuen bicyclischen Reihe zwei Sechsringe an einander gelagert¹⁾.

5. Das neue gesättigte bicyclische System steht in naher Beziehung zu dem einen bicyclischen Kern der Chinaalkaloide; in letzteren steht für ein CH ein N usw. Man erkennt auch aus diesem Fall wiederum die Ähnlichkeit in der Konstitution der Bestandteile der ätherischen Öle mit jener der Alkaloidé und ihrer Derivate.

Berlin, Ende November 1907.

¹⁾ Barbier und Grignard berichten (Compt. rend. 145, 255 [1907]) »Über die Menthandicarbonsäure-1.8 und über ein neues bicyclisches Keton.« Dieses Keton $C_{11}H_{16}O$ zeigt: $d_{12,5/4} = 0.9783$, $n_D = 1.49018$, $Sdp_{12} = 93-95^\circ$. Dieses Keton soll ungesättigt sein und ev. eine Konstitution besitzen, wie wir sie für unser bicyclisches System annehmen. Die physikalischen Daten beider Verbindungen decken sich jedoch nicht; wir glauben daher, daß das Keton von Barbier und Grignard zur Campherreihe gehört, mit der auch Barbier und Grignard ihr Keton bereits verglichen.
