

**63. Arthur Kötz und Richard Rosenbusch:
Die Konstitution des Tropilens.**

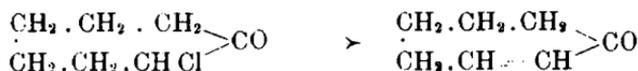
[Mitteilung aus dem Allgem. Chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 6. Februar 1911.)

Im Verlauf der Fortsetzung einer Arbeit von Kötz und Kárpáti¹⁾ über das Suberon ist es uns gelungen, die Konstitution des von Ladenburg²⁾ bei seinen Arbeiten über das Tropin durch Hofmannsche Spaltung des Tropicin-jodmethylats erhaltenen Tropilens zu klären.

Während früher dieser Körper, namentlich von Merling³⁾, für einen Tetrahydro-benzaldehyd gehalten wurde, betrachtete ihn Willstätter⁴⁾ als α,β -Cycloheptenon (Suberenon). Wohl hatte schon seinerzeit Ladenburg auf die Möglichkeit hingewiesen, daß das Tropilen dem Suberon nahe stehen könne, aber erst Willstätters Arbeiten gelegentlich seiner Synthese des Tropicins machten die Auffassung, daß dem Tropilen ein Siebenring zugrunde liegt, äußerst wahrscheinlich.

Für diese Anschauung sprach auch, daß die Siedepunkte des von Kötz und Kárpáti aus α -Chlorsuberon dargestellten und näher charakterisierten α,β -Cycloheptenons:



und des von uns nach der Vorschrift von Ladenburg aus Tropin dargestellten Tropilens übereinstimmen.

Eine Reduktion des Tropilens zu Suberon konnte den Beweis für die Konstitution des Tropilens als Suberenon erbringen. Nun hatten zwar schon Ladenburg⁵⁾ und später Willstätter⁶⁾ Reduktionsversuche unternommen, aber nie waren sie zu Suberon gelangt; bei der Reduktion mit Natriumamalgam, mit Natrium in alkoholischer oder feuchter ätherischer Lösung, mit Jodwasserstoff und Phosphor bildeten sich hochmolekulare Kondensationsprodukte. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhielt Willstätter einen Körper, der sich durch seinen Siedepunkt, durch den hohen Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse seines Semicarbazons vom Suberon deutlich unterschied und nach Willstätter als ein Methyl-cyclohexanon anzusehen

¹⁾ Dissertation, Göttingen 1910.

²⁾ B. **14**, 2130, 2405 [1881]; A. **217**, 138 [1883].

³⁾ B. **21**, 3115 [1891]. ⁴⁾ B. **31**, 1544 [1898]. ⁵⁾ B. **14**, 2406 [1881].

⁶⁾ A. **317**, 249 [1901].

ist, das während der Reaktion durch Umlagerung des Siebenrings in einen methylierten Sechsring entstanden sein konnte.

Eine Reduktion nach der Paalschen Methode durch Wasserstoff mit kolloidalem Palladium als Katalysator mußte unsres Erachtens in Anbetracht erfolgreicher Versuche zur Reduktion ungesättigter Verbindungen, die im hiesigen Institut von Hrn. Geheimrat Wallach¹⁾ ausgeführt sind und demnächst an anderem Ort ausführlich veröffentlicht werden, hier zum Ziel führen.

Eine Umlagerung zum methylierten Sechsring erschien uns ferner bei Anwendung gerade dieser Methode ausgeschlossen. Tatsächlich erzielten wir auf diesem Weg bei 2 g Tropilen schnell und quantitativ die Aufhebung der doppelten Bindung, wie wir durch die Permanganatprobe und Messung des verbrauchten Wasserstoffs feststellen konnten. Wir charakterisierten das Reaktionsprodukt durch das Semicarbazon, welches wir aus der methylalkoholischen, nach Suberon riechenden Lösung nach dem Ausflocken des Palladiums in schönen Krystallen erhielten. Es schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wie das von Wallach²⁾ dargestellte Suberonsemicarbazon bei 163°.

0.1050 g Sbst.: 0.2182 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₈H₁₅N₃O. Ber. C 56.80, H 8.88.

Gef. » 56.68, » 9.01.

Die isomeren Semicarbazone, nämlich das des Hexahydrobenzaldehyds, der aus dem Tetrahydrobenzaldehyd bei Anwendung der Paalschen Methode hätte entstehen müssen, und die Semicarbazone der drei Methyl-cyclohexanone schmelzen durchweg verschieden von dem unserigen, und zwar bei 167—168°³⁾ bzw. bei 191—192°, 180° und 195°⁴⁾. Somit kann das Tropilen weder als Tetrahydrobenzaldehyd aufgefaßt werden, noch als ein Methyl-cyclohexanon, eine Möglichkeit, die infolge der oben erwähnten Bildung eines Methyl-cyclohexanons bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig immerhin in Betracht gezogen werden mußte, von Willstätter aber, wie wir nun beweisen konnten, mit Recht als unwahrscheinlich hingestellt wurde.

Da nun ferner Tropilen, wie Ciamician und Silber⁵⁾ zeigten, bei der Oxydation Adipinsäure liefert, so muß die doppelte Bindung der Carbonylgruppe benachbart sein.

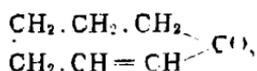
¹⁾ Mitteilung der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften Göttingen, Oktober 1910, S. 517.

²⁾ Wallach, Terpene und Campher, S. 414. ³⁾ Wallach, l. c. S. 434.

⁴⁾ Wallach, l. c. S. 415.

⁵⁾ B. 29, 486 [1896] und G. 26, II, 151 [1896].

Aus alledem folgt für das Tropilen die Formel



die nun als richtig erwiesen ist, womit auch von neuem der Siebenring im Tropin festgestellt ist.

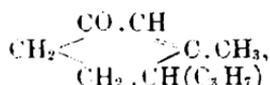
Wir beabsichtigen, das Tropilen noch einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Göttingen, am 4. Februar 1911.

64. Arthur Kötz und Erwin Anger: Über *o*-Menthon-5.

(Eingegangen am 14. Februar 1911.)

Durch die Arbeiten von Rabe¹⁾ und Rahm, Merling²⁾ und Wallach³⁾ ist gezeigt worden, daß dem von Callenbach aus dem Hagemannschen Ester dargestellten Menthenon die Formel eines Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexen-6-ous-5,



zukommt.

Wir konnten dieses Menthenon näher charakterisieren. Das Semicarbazon existiert in 2 Formen mit den Schmelzpunkten 138° und 152°.

0.1658 g Sbst.: 0.3802 g CO₂, 0.1423 g H₂O. — 0.0810 g Sbst.: 14.2 ccm N (13°, 746 mm).

C₁₁H₁₉ON₃. Ber. C 63.16, H 9.09, N 20.10.

Gef. » 62.54, » 9.60, » 20.23.

Das salzsaure Oxim schmilzt bei 135—136°.

0.2501 g Sbst.: 0.1730 g AgCl.

C₁₀H₁₉ONCl. Ber. Cl 17.46. Gef. Cl 17.11.

Das Oxim schmilzt bei 90—91°.

Es ist uns gelungen, das Menthenon zum Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexanon-5, dem ersten Vertreter der bisher unbekanntenen *o*-Menthone zu reduzieren. Der Siedepunkt liegt unter 25 mm Druck bei 95°, unter gewöhnlichem Druck bei 204°.

¹⁾ B. 38, 969 [1905]. ²⁾ B. 38, 980 [1905]. ³⁾ A. 362, 274 [1908].