

Die Diazin-carbonsäure löst sich in Natronlauge nicht, in konz. Schwefelsäure orangerot, in organischen Mitteln äußerst schwer. Die Hydrosulfit-Küpe ist kirschrot, die Ausfärbung goldgelb.

3-Methyl-O-acetyl-1.2-benz-anthranol-(10) (VII)⁴).

Wir kochten 3 g 1-Methyl-4-benzyl-naphthalin-2'-carbonsäure¹¹⁾ mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure 2 Min. oder mit 40 ccm Essigsäure-anhydrid und 2 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung aus der gelben, blau fluoreszierenden Lösung in blaßgelben Nadeln und ist sofort rein. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 195°.

0.1604 g Sbst.: 0.4927 g CO₂, 0.0775 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.97, H 5.38. Gef. C 83.78, H 5.41.

137. Gust. Komppa und G. A. Nyman: Über 4-Methyl-isosantenol und 4-Methyl-santenylamin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Finnlands, Helsinki.]

(Eingegangen am 25. Februar 1936.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ über die Grignardierung des α -Santenons und die Abkömmlinge des dabei erhaltenen 2-Methyl-santenols haben wir u. a. die Darstellung des 4-Methyl-santenols beschrieben, dessen Schmelzpunkt zu 33—34.5° angegeben wurde. Da eine Reinigung der Substanz durch Umkrystallisieren wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes nicht gut möglich war und andererseits der Verdacht bestand, daß sie sterisch nicht einheitlich war, versuchten wir sie, ähnlich wie es beim Santenol²⁾ gemacht worden ist, über einen sauren Ester zu reinigen. Es erwies sich, daß das 4-Methyl-santenol — im Gegensatz zum Santenol — leicht einen gutkrystallisierenden sauren Phthalsäure-ester bildet.

Da das 4-Methyl-santenol bei höherer Temperatur mit Phthalsäure-anhydrid leicht Wasser abspaltet, wurde das saure Phthalat wie folgt hergestellt: 5.2 g 4-Methyl-santenol, 4.95 g pulverisiertes Phthalsäure-anhydrid und 1 ccm Pyridin wurden 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, das so erhaltene farblose, dicke Öl in Äther aufgenommen und mit überschüssiger Sodalösung geschüttelt. Die soda-alkalische Lösung wurde mit Äther gewaschen, sorgfältig von den letzten Spuren Äther befreit, abgekühlt und angesäuert. Das krystallin ausgefallene Phthalat wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das saure 4-Methyl-santenyl-phthalat krystallisiert aus Benzol-Ligroin in kleinen, konzentrisch gruppierten Nadeln, aus wasser-haltigem Methanol in kleinen Rhomboedern. Schmp. 135—136°. Toivonen³⁾ gibt den Schmp. zu 104—105° an, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß sein Alkohol nicht einheitlich war, sondern ein Isomeren-Gemisch darstellte.

61.80 mg Sbst. verbraucht. 2.00 ccm n_{10} -NaOH, für C₁₈H₂₂O₄ (1-bas.) ber. 2.04 ccm.

¹¹⁾ Scholl u. Tritsch, Monatsh. Chem. **32**, 1007 [1911].

¹⁾ Komppa u. Nyman, A. **517**, 114 [1935].

²⁾ Komppa, B. **62**, 1751 [1929].

³⁾ Suomen Kemistilehti **3**, B. 11 [1935].

Die Verseifung des Phthalats mit Kalilauge lieferte das freie 4-Methyl-santenol, das nach dem Trocknen auf einer Tonplatte im Vakuum-Exsiccator bei 36—37° schmolz, während Toivonen (a. a. O.) den Alkohol als ölig beschreibt.

Durch Reduktion des 4-Methyl-santenons mit Natrium und Alkohol erhielten wir den stereomeren Alkohol, das 4-Methyl-isosantenol. Er wurde ebenfalls über das saure Phthalat gereinigt. Es krystallisierte aus wasser-haltigem Methanol in wohlausgebildeten, flachen, glänzenden Nadeln und schmolz bei 143—144°.

67.88 mg Sbst. verbraucht. 2.29 ccm n_{10}^2 -NaOH, für $C_{10}H_{18}O_4$ (1-bas.) ber. 2.25 ccm.

Die beiden Phthalate gaben, miteinander gemischt, eine starke Depression des Schmelzpunktes.

Das aus dem Phthalat regenerierte reine 4-Methyl-isosantenol schmolz bei 40—42°. Sdp. 200—200.5°.

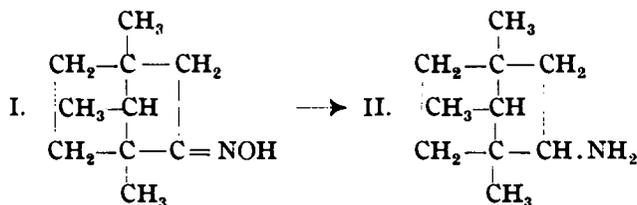
25.52 mg Sbst.: 72.50 mg CO_2 , 26.87 mg H_2O .

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.8, H 11.8. Gef. C 77.5, H 11.7.

Mit Phenyl-Isocyanat bildet das 4-Methyl-isosantenol ein in feinen Nadeln krystallisierendes, in Petroläther leicht lösliches Phenyl-urethan vom Schmp. 93—94.5°. Mit 4-Methyl-santenyl-Phenyl-urethan (Schmp. 81—82°) gemischt, gibt es eine starke Depression.

3.064 mg Sbst.: 0.147 ccm N (23°, 767 mm). — $C_{17}H_{23}O_2N$. Ber. N 5.1. Gef. N 5.6.

Als Struktur-Isomere des Borneols und des Camphers geben das 4-Methyl-santenol bzw. -santenon Derivate, die in mancher Hinsicht von Interesse sind. Wir haben das 4-Methyl-santenylamin, das wir durch Reduktion des entspr. Oxims erhielten, näher untersucht.



Zur Darstellung des 4-Methyl-santenon-Oxims (I) wurden 7 g 4-Methyl-santenon in 25 ccm Alkohol gelöst, mit einer konz. wäßrigen Lösung von 6.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 4 g Kaliumcarbonat versetzt und 1 Stde. auf 60° erwärmt. Nach dem Erkalten fiel das Oxim auf Wasser-Zusatz aus. Aus wäßrigem Alkohol krystallisierte es in langen, glänzenden Prismen vom Schmp. 110.5—111.5°.

4.816 mg Sbst.: 12.695 mg CO_2 , 4.371 mg H_2O .

$C_{10}H_{17}ON$. Ber. C 71.8, H 10.3. Gef. C 71.9, H 10.2.

Die Benzoylverbindung des 4-Methyl-santenon-Oxims wurde nach der Methode von Meisenheimer⁴⁾ als farbloses, bald erstarrendes Öl erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther und danach aus wasser-

⁴⁾ B. 54, 3212 [1921].

haltigem Methanol bildete sie hübsche, glänzende Blättchen vom Schmp. 83—84°.

3.192 mg Sbst.: 0.147 ccm N (24°, 767 mm). — $C_{17}H_{21}O_2N$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.4.

4-Methyl-santenylamin: 6 g 4-Methyl-santenon-Oxim, gelöst in 60 ccm absol. Alkohol, wurden zum gelinden Sieden erhitzt und allmählich mit 10 g Natrium versetzt. Um alles Natrium in Reaktion zu bringen, wurden noch 30 ccm Alkohol zugegeben, dann mit Wasser verdünnt und das Amin mit Wasserdampf übergetrieben. Das wäßrige Destillat wurde mit Salzsäure schwach sauer gemacht und auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator wurden 6 g an krystallinem Amin-Chlorhydrat, entspr. 88% d. Th., erhalten.

9.720 mg Sbst.: 13.047 mg AgCl. — $C_{10}H_{20}NCl$. Ber. Cl 18.7. Gef. Cl 18.4.

Das Golddoppelsalz des Amins krystallisierte aus verd., salzsäure-haltigem Methanol in feinen, hellgelben, glänzenden Nadeln und schmolz unscharf, nach Sintern, bei 163°.

Das Platindoppelsalz bildete, aus verd. Methanol umkrystallisiert, kleine gelbbraune Tetraeder. Beim Erhitzen färbte sich das Salz dunkel und schmolz bei 266—269°.

48.66 mg Sbst.: 12.81 mg Pt.

$2C_{10}H_{17}.NH_2.HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. Pt 26.0. Gef. Pt 26.3.

Das 4-Methyl-santenylamin (II) wurde aus dem Chlorhydrat durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Sdp.₈ 62°. Es bildete eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von unangenehmem, typischem Amin-Geruch, die leicht unter Kohlensäure-Aufnahme aus der Luft erstarrte.

Das Pikrat des Amins krystallisierte aus Alkohol in kleinen, rechtwinkligen, gelben Krystallen vom Schmp. 242—244° (unt. Zers.).

2.531 mg Sbst.: 0.325 ccm N (24.5°, 767 mm).

$C_{16}H_{22}O_7N_4$. Ber. N 14.7. Gef. N 15.0.

Das Benzoylderivat wurde durch Schütteln des Amin-Chlorhydrates mit Benzoylchlorid und Kalilauge erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther und danach aus wasser-haltigem Methanol bildete es flache, glänzende Prismen vom Schmp. 153.5—154.5°.

5.380 mg Sbst.: 15.580 mg CO₂, 4.350 mg H₂O.

$C_{17}H_{23}ON$. Ber. C 79.3, H 9.0. Gef. C 79.0, H 9.0.

Beim Behandeln des 4-Methyl-santenylamin-Chlorhydrats mit salpetriger Säure wurde ein bei 196—200° siedendes öliges Produkt erhalten, aus dem kein einheitlicher Alkohol herausgearbeitet werden konnte. Es lag offenbar ein Isomeren-Gemisch vor. Das daraus dargestellte Phenylurethan bildete eine zähe Masse, die auch nach einem halben Jahr noch nicht erstarrt war.