

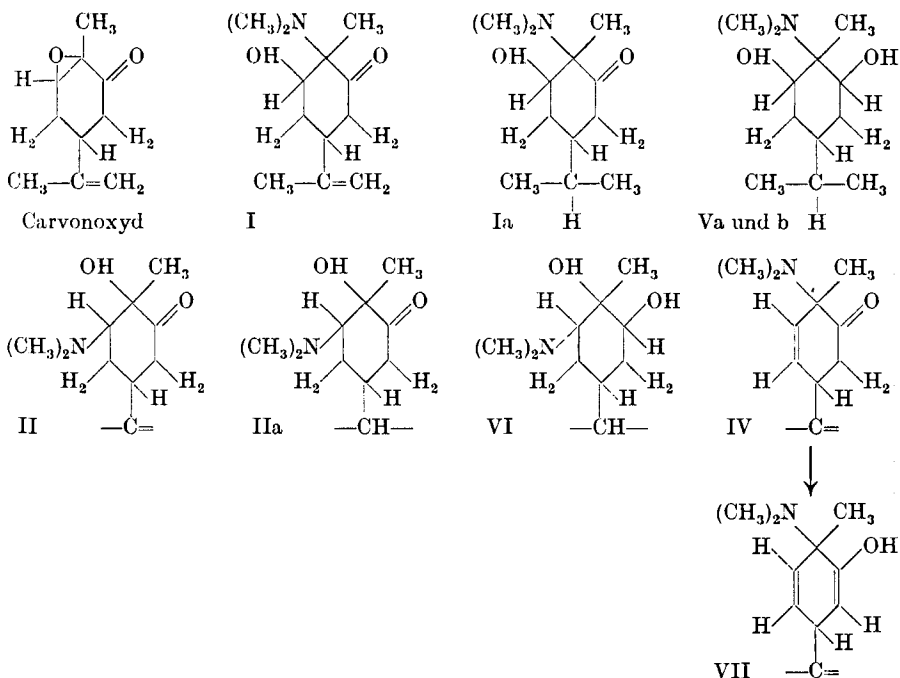
160. Über tertiäre Amino-alkohole und Enole aus Carvon

von H. Rupe und Hans Gysin.

(24. VIII. 38.)

Die vor einiger Zeit veröffentlichten Untersuchungen von *Rupe* und *Flatt*¹⁾ und *Rupe* und *Martin*²⁾ über Betaine des Camphers regten uns zur Fortsetzung dieser Arbeiten an. Es sollte versucht werden, optisch aktive Betaine und Zwitterionen darzustellen mit Hydroxylgruppen, welche dem basischen Reste benachbart stehen, wenn möglich auch wahre Enolbetaine. Das Ausgangsmaterial bildete Carvonoxyd, das *Treibs*³⁾ nach der schönen Methode von *Weitz*⁴⁾ erhalten hatte, und dessen Darstellungsweise wir verbessern konnten.

Durch Umsetzung dieses Oxydes mit Dimethylamin konnten drei strukturisomere Basen, I, II, III, erhalten werden, deren Trennung zuerst durch Destillation im Hochvakuum, dann durch fraktionierte Krystallisation ihrer Perchlorate durchgeführt wurde.



¹⁾ Helv. **14**, 1007 (1931).

²⁾ Helv. **17**, 1207 (1934).

³⁾ B. **65**, 1319 (1932).

⁴⁾ B. **54**, 2336 (1921).

Base I, das Hauptprodukt, gab ein Semicarbazon und ein Oxim; sie liess sich mit Nickelkatalysator¹⁾ in zwei Stufen hydrieren. Zuerst wurde die Isopropenyl-Doppelbindung reduziert, denn das neue Tetrahydro-carvonderivat Ia gab noch ein Semicarbazon. Dann folgte die viel langsamer verlaufende Hydrierung der Keto-gruppe zu einem 1-Methyl-4-isopropyl-1-dimethylamino-2,6-dihydroxy-cyclo-hexan, d. h. zu einem 1,3-Glykol V.

Den Beweis für diese Konstitutionsformel sehen wir besonders darin, dass bei der Oxydation dieses Glykols nach *Criegee* mit Bleitetraacetat verhältnismässig rasch 6 Atome Sauerstoff aufgenommen wurden, eine Art der Oxydation, die bei einem 1,2-Glykol nicht wahrscheinlich gewesen wäre. Auch andere, später zu erwähnende Reaktionen sprechen bestimmt für diese Formel. Base I wäre also 1-Methyl-1-dimethylamino-4-isopropenyl-cyclo-hexan-2-on-6-ol (2,6-Dihydro-oxy-1-dimethylamino-dihydro-carvon).

Die zweite Base (II), die weder ein Semicarbazon noch ein Oxim gibt, liess sich ebenfalls in zwei Stufen katalytisch hydrieren, aber die Wasserstoffaufnahme verlief hier viel langsamer als bei der ersten Base. Man erhält zuerst wie bei Base I ein Tetrahydro-oxycarvon-Derivat IIa, das bei längerer Hydrierung durch Reduktion der Ketogruppe ein 1,2-Glykol liefert, VI. das

1-Methyl-4-isopropyl-6-dimethylamino-cyclo-hexan-1,2-diol.

Dieses nimmt mit Bleitetra-acetat genau ein Atom Sauerstoff auf, ein Verhalten, das beweisend ist für die Formel eines 1,2-Glykols. Die beiden unhydrierten Basen I und II geben mit Magnesiumhalogenalkylen tertiäre Alkohole.

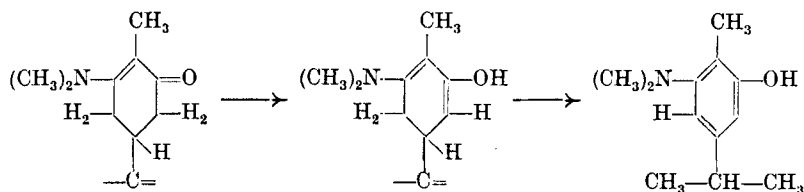
Base I liefert bei der vollständigen Hydrierung zwei isomere Körper, Va und b, die sich allerdings nicht sehr voneinander unterscheiden. Wir halten sie für die beiden Diastereoisomeren, die beim Übergang der Ketogruppe in den sekundären Alkohol entstehen sollten. Die beiden Stereoisomeren unterscheiden sich dadurch, dass das eine ein Jodmethylat und ein Gold(III)-chlorid-komplexsalz gibt. Aber eine deutliche Differenzierung der beiden Körper zeigte sich erst in den aus ihnen dargestellten Betainbromhydraten (vgl. die folgende Abhandlung, dort die Formeln Va—b).

Es war zu erwarten, dass Base I leicht Wasser abspalten würde unter Bildung einer ungesättigten Verbindung. Dies war in der Tat der Fall, bei vorsichtigem Erhitzen der Base mit Zinkchlorid entsteht in guter Ausbeute eine neue Ketobase, IV, während Base II bei solchen Versuchen teils verharzte, teils unverändert wiedergewonnen wurde. Die neue ungesättigte Base gab nach

¹⁾ Gemeint ist unser Basler Katalysator.

Zerewitinoff ein positives Resultat, sie musste also noch eine Hydroxylgruppe enthalten. Das ist auch tatsächlich der Fall, und genaueres Studium der Base ergab, dass hier eine Enolverbindung entstanden war, VII.

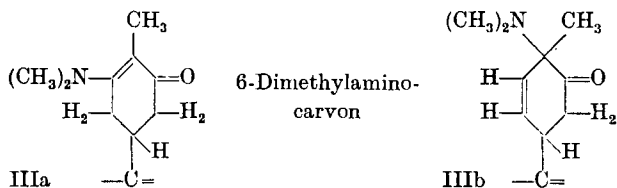
Die Beweise dafür sind folgende: Der neue Körper zeigt keine Reaktion der Ketogruppe, enthält aber eine Hydroxylgruppe. Er gibt eine Acetylverbindung, einen Methyläther (Bestimmung nach Zeisel), der mit Methyl-magnesium-jodid nicht reagierte, und in wässriger-alkoholischer Lösung eine tiefblaurote Färbung mit Eisen(III)-chlorid. Würde sich diese Enolverbindung von der für die Base II angenommenen Formel ableiten, dann müsste daraus durch Kochen mit Mineralsäuren ein Benzolderivat entstehen^{1) 2)},



dies ist aber nicht der Fall, mit unserer Enolverbindung ist das nicht möglich, da sie sich von Formel I ableitet.

Dass Base I viel leichter und rascher hydriert wird als Base II, mag mit der Nachbarstellung der CO-Gruppe zur $\text{---N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -Gruppe zusammenhängen. Ganz Ähnliches wurde kürzlich von Rupe und Tommasi³⁾ gefunden.

Neben Base I und II wurde bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Carvonyd noch eine dritte Base (Base III) in sehr kleiner Menge gefunden (niedrigster Siedepunkt, sehr schön krystallisierendes Perchlorat), die ein Mol H_2O weniger enthielt als Base I und II. Sie gibt kein Semicarbazon, reagiert aber mit Grignard-Salzen unter Bildung eines tertiären Alkohols. Ihre Konstitution ist nicht ganz sicher; da sie keinen Hydroxylwasserstoff enthält (Zerewitinoff), muss eine reine Ketoform vorliegen. Von den beiden Formeln a und b ist a die wahrscheinlichere, denn b wäre die Ketoform der Enolbase IV, die als solche kaum existieren würde.



¹⁾ Rupe und Emmerich, B. 41, 1393 (1908).

²⁾ B. 39, 1119 (1906); B. 38, 1719 (1907); Klages und Sommer, B. 39, 2306 (1906).

³⁾ Rupe und Tommasi, Helv. 20, 1089 (1937).

Der Körper ist ziemlich stark rechtsdrehend, er leitet sich vom Carvon-Typus ab als einzige aller dieser Basen, denn die andern alle sind linksdrehend, während Carvon selbst rechtsdrehend ist.

Sobald die 6,1-Doppelbindung des Carvons verschwindet durch Anlagerung von Sauerstoff oder basischen Resten, werden die Körper linksdrehend. Interessant ist auch das Resultat der krystallographischen Messungen der Perchlorate der Basen II und III (siehe unten), diese zeigen eine weitgehende Verwandtschaft. Das alles würde die Formel IIIa beweisen, die sich von der Base II ableitet, allerdings gelang eine Wasserabspaltung aus Base II nicht.

Krystallographische Untersuchungen.

Die Substanzen I und II, d. h. ihre Perchlorate, scheinen auf den ersten Blick miteinander näher verwandt zu sein als II und III (I und II monoklin, III rhombisch). Diese Übereinstimmung ist jedoch nur eine scheinbare: I ist ausgeprägt monoklin; bei II zeigt sich sehr grosse Annäherung an rhombische, z. T. sogar noch an höhere (tetragonale) Symmetrien, durch welche sie der Substanz III viel eher gleicht. Die Abweichungen für II von der rhombischen Symmetrie sind nur äusserst geringe, wie dies besonders in der Flächenverteilung bei analoger Aufstellung von II und III zum Ausdruck kommt; ein Winkel β von fast 90° unterstreicht die Ähnlichkeit der beiden Körper. Die Unterschiede werden im wesentlichen durch die optischen Symmetrieverhältnisse bedingt. Während I keine Spaltbarkeit zeigt, so spalten II und III sehr gut.

Ausführliche Mitteilungen sind aus einer demnächst erscheinenden Abhandlung von den Herren Prof. Dr. *M. Reinhard* und Dr. *O. Grütter* ersichtlich, welche diese Untersuchung durchführten und denen wir dafür unseren besten Dank aussprechen.

Experimenteller Teil.

Carvonoxyd.

In einem Dreihalskolben, der mit Rührwerk und zwei Tropftrichtern versehen ist, werden 150 cm^3 Carvon¹⁾ in 900 cm^3 Methanol gelöst und durch Eis-Kochsalz abgekühlt. Durch die beiden Tropftrichter lässt man unter gutem Rühren eine Lösung von 28 g Natriumhydroxyd in 120 cm^3 Wasser und 125 cm^3 Perhydrol von 30 % in die auf -10° abgekühlte Flüssigkeit im Laufe von 6—8 Stunden gleichzeitig hinzutropfen, die Temperatur im Kolben darf -5° nicht übersteigen. Ist alles Perhydrol eingetragen, so rührt man noch einige Zeit weiter, dann giesst man die orangefarbene Lösung durch ein Faltenfilter in 3 Liter Wasser und äthert die wässrige Emulsion gründlich aus, unter Zusatz von Kochsalz. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Magnesiumsulfat scheidet sich beim Abdestillieren des Lösungsmittels gewöhnlich etwas Wasser aus, man muss deshalb noch einmal in Äther aufnehmen und trocknen. Beim Destillieren unter 11 mm Druck geht ein Vorlauf von nur 2 cm^3 unter 110° über. Die Hauptmenge destilliert zwischen 110 und 120° , bei nochmaliger Rektifikation erhält man den Sdp. $112\text{—}115^\circ$, unter

¹⁾ Bezogen in sehr reiner Form von *Schimmel & Co.* in Miltitz.

11 mm. Aus 150 cm³ Carvon wurden 137 g rohes Oxyd erhalten. Nach zweimaliger Destillation betrug die Menge 122 g = 79,5% Ausbeute. Im Durchschnitt betrug die Ausbeuten an reinem Oxyd bei Verarbeitung von grösseren Mengen Carvon 66%. Das reine Carvonoxyd zeigt eine spez. Drehung $[\alpha]_D = -85,4^{\circ}$.

Bei der Darstellung des Carvonoxydes entstehen in oft wechselnden Mengen Neutralteile von höherem Siedepunkt, Anlagerungsverbindungen von Methanol, die schon *Treibs* beobachtet hat; ferner werden noch Säuren erhalten und ein Oxy-carvon vom Smp. 186^o, es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von *Treibs* beschriebenen Oxy-carvon überein. *Harries* fand den Schmelzpunkt seines Semicarbazones bei 235^o¹⁾. Wir fanden den Smp. 222^o.

0,1208 g Subst. gaben 21,2 cm³ CH₄ (18^o, 730 mm) nach *Zerewitinoff*

Ber. für ein aktives H: 16,3 cm³

Gef. 17,3 cm³

(Bei allen Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs wird vom abgelesenen, korrigierten Wert stets ein Blindwert von 1,5 cm³ abgezählt.)

Einwirkung von Dimethylamin auf Carvonoxyd.

Es brauchte eine grössere Reihe von Vorversuchen, bis die besten Bedingungen zur Darstellung der nachstehend beschriebenen Basen aufgefunden worden waren.

In einer Stahlflasche von 1500 cm³ Inhalt erhitzte man 250 cm³ Carvonoxyd und 600 cm³ 30-proz. wässrige Dimethylaminlösung (2,5—3 Mol) unter Schütteln ca. 3 Stunden auf 95—105^o. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Salzsäure kongo-sauer gemacht und ausgeäthert, um nicht-basische Bestandteile zu entfernen. Auf diese Weise wurden jedesmal 15—20% Carvonoxyd zurückgewonnen, welches nach zweimaliger Destillation wieder für weitere Versuche benützt werden konnte. Zu ungefähr 5% entstanden Produkte, die in Soda löslich waren; aus den zähflüssigen Körpern liess sich das oben erwähnte Oxy-carvon isolieren. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte es den Smp. 185^o, das Semicarbazon schmolz bei 222^o. Nun wurde mit Ammoniak oder Soda alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert, die letzten Reste unter Zusatz von Natronlauge. Die Ausbeute an Rohbasen betrug 236 g = 72%. Die dunkelbraune viskose Masse wurde in Portionen von 80—100 g im Hochvakuum (0,005—0,01 mm) destilliert, denn eine Destillation unter 12—14 mm erwies sich als unbrauchbar. Zwischen 65 und 75^o ging der grösste Teil als leicht gelbgefärbte Flüssigkeit über (50—55%). Zwischen 85—90^o destillierte ein zweiter Teil (28—33%). Zurückblieb ein Rest, 17%, der in der Kälte zu einem dunkelbraunen festen Harz erstarrte, das sich nicht mehr vollständig in Salzsäure löste.

¹⁾ A. 330, 270 (1903).

Die weitere Trennung der Basen geschah über die Perchlorate. Aus 92,5 g der Fraktion 1) (65—75°, 0,005 mm) werden durch Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure unter guter Kühlung mit Eis 71 g krystallinisches Perchlorat erhalten = 52% der Theorie. Da sich die Mutterlauge, selbst bei vorsichtigem Eindunsten, völlig zersetzte, so musste zur Isolierung der vorerst nicht oder ölig aus ihr ausfallenden Perchlorate ein Umweg eingeschlagen werden. Beim Abkühlen teilt sich die Mutterlauge in zwei Schichten, in eine untere, ein öliges Perchlorat enthaltende, und eine obere, welche noch gelöste Anteile des Perchlorates der ersten Base enthält. Man kann die beiden Schichten im Scheidetrichter trennen und daraus die freien Basen darstellen.

Aus dem öligen Salze wurde eine Base erhalten, die unter 0,009 mm von 63—69° destillierte; wurde die gutgekühlte Substanz mit 20-proz. Überchlorsäure unter Kühlung vorsichtig bis zur kongo-sauren Reaktion, dann mit 60-proz. Säure versetzt, so fing bald ein neues Perchlorat an auszukristallisieren. Dabei kam ein nicht unbeträchtlicher Anteil ölig heraus. Die daraus erhaltene freie Base wurde mit gleichen Anteilen aus späteren Versuchen vereinigt, destilliert und ins Perchlorat verwandelt, dies lieferte ein neues Salz (3,5% der Gesamtfraktion): Perchlorat der Base III.

Die oben erwähnte wässrige Mutterlauge ergab nach dem Versetzen mit Soda und Ausäthern 15 g Substanz, aus denen noch 4,5 g Perchlorat der Base I zu isolieren waren.

Aus Fraktion 2) der ersten Rohbase (Sdp. 85—90° und 0,005 mm) kann ein Perchlorat mit Säure von 20 und 60% gewonnen werden, das langsam in grossen isometrischen Krystallen herauskommt, 46 g = 57%. Es ist dies das Perchlorat der Base II. Aus der Mutterlauge konnten noch 13 g im Hochvakuum destillierte Base gewonnen werden, welche 8 g Perchlorat der Base II lieferten.

Es kommt oft vor, dass die Trennung durch Destillation im Hochvakuum eine ungenügende bleibt. Es entstehen Zwischenfraktionen, welche die Basen I und II enthalten; ihre Perchlorate werden dann fraktioniert krystallisiert, wobei das Salz der Base I, das in Alkohol- und Essigester-Gemisch relativ schwerlöslich ist, leicht rein erhalten wird. Das Salz der Base II ist weniger rein und muss wieder in die freie Base verwandelt werden; diese kann dann mit einer andern Portion zusammen im Hochvakuum destilliert werden. Aus 100 g der Rohbase sind durch Hochvakuumdestillation zu erhalten Base I, 50—55%, Base II, 28—33%, Base III, 3%.

Base I und ihre Derivate.

(1-Methyl-1-dimethylamino-4-isopropenyl-cyclo-hexan-2-on-6-ol = 1-Dimethylamino-6-hydroxy-dihydro-carvon). Formel I.

Die ganz reine, aus ihrem Perchlorat dargestellte und im Hochvakuum destillierte Base zeigt den Sdp. 70—72° unter 0,008 mm. Farbloses, leichtbewegliches und fast geruchloses Öl, von stark

basischer Reaktion und leicht bitterem Geschmack. Lässt man den Körper offen an der Luft stehen, so färbt er sich bald gelb bis braun und riecht dann stark basisch.

3,221 mg Subst. gaben 8,055 mg CO₂ und 2,875 mg H₂O

7,191 mg Subst. gaben 0,407 cm³ N₂ (21°, 738 mm)

C₁₂H₂₁O₂N Ber. C 68,19 H 10,02 N 6,63%

Gef. „ 68,20 „ 9,99 „ 6,38%

0,1627 g Subst. gaben 21,05 cm³ CH₄ (24°, 740 mm) (*Zerewitinoff*)

Ber. für 1 akt. H: 17,24 cm³ CH₄

Gef. 16,80 cm³ CH₄

Polarisation in Substanz:

$d_4^{20} = 0,9974$ $\alpha_D^{20} = -27,52^\circ$ (0,5 dm-Rohr) $[\alpha]_D^{20} = -55,16^\circ$ $M_D = -116,48^\circ$

Perchlorat. Dieses Salz war für die Reindarstellung der Amidobasen von grosser Bedeutung, denn nur seiner leichten Bildung und seiner grossen Neigung zum Krystallisieren verdanken wir eine glatte Trennung von den übrigen Basen. Zur gekühlten Base gibt man 20-proz. Überchlorsäure bis zur kongosauren Reaktion und mischt vorsichtig durch; schon nach wenigen Augenblicken beginnt die Krystallisation, die so rasch vor sich geht, dass immer kleine Mengen der Base im Krystallbrei eingeschlossen bleiben; durch Zerkleinern der Krystallmasse gehen auch diese Reste ins Salz über. Nach dem Stehenlassen im Eiskasten werden die abgesogenen verfilzten Nadeln auf Ton gestrichen, wobei unter dem Einfluss von kleinen Mengen anhaftender Überchlorsäure die Masse sich braun färbt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln. Durch langsames Verdunsten lässt sich das Salz in langen Stäbchen darstellen (Figur 1). Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen ein weiterer Teil erhalten werden, Smp. 173—174°.



Fig. 1.

Perchlorat der Base I.

3,995 mg Subst. gaben 6,755 mg CO₂ und 2,525 mg H₂O

8,079 mg Subst. gaben 0,329 cm³ N₂ (20°, 738 mm)

4,364; 6,541 mg Subst. gaben 2,017; 3,035 mg AgCl (*Pregl*)

C₁₂H₂₂O₆NCl Ber. C 46,21 H 7,12 N 4,495 Cl 11,38%

Gef. „ 46,11 „ 7,04 „ 4,60 „ 11,43; 11,48%

Polarisation in Wasser:

$p = 1,25$ $d_4^{20} = 1,0014$ $\alpha_D^{20} = -0,32^\circ$ (2 dm-Rohr) $[\alpha]_D = -12,78^\circ$ $M_D = -39,83^\circ$

Semicarbazon. Beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung von Semicarbazid-chlorhydrat und der Base I tritt fast völlige Lösung ein. Nach der Zugabe von

Kaliumacetat lässt man über Nacht stehen, dann wird mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigt der Körper, der in farblosen feinen Blättchen krystallisiert, den Smp. 164°.

2,355 mg Subst. gaben 0,450 cm³ N₂ (22,4°, 740 mm)

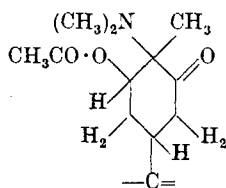
C₁₃H₂₄O₂N₄ Ber. N 20,89 Gef. N 21,07%

Oxim. In der üblichen Weise dargestellt unter Verwendung von Natronlauge (mit Pyridin wurden nur Schmierer erhalten) wurde das Oxim nach 1-stündigem Kochen am Rückflusskühler in Alkohol auf Zusatz von Wasser ausgefällt. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet es silberweisse verfilzte Nadeln vom Smp. 136°.

2,255 mg Subst. gaben 0,256 cm³ N₂ (23°, 737 mm)

C₁₂H₂₂O₂N₂ Ber. N 12,70 Gef. N 12,65%

Acetylderivat. 5 g Base werden, in 10—15 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst, 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkelbraun. Überschüssiges Essigsäureanhydrid und Eisessig werden abdestilliert, unter 10,5 mm gehen dann 4,7 g zwischen 150—153° über. Beim nochmaligen Destillieren findet man Sdp. 144—146° unter 10,5 mm; leicht gelbe, etwas stechend riechende Flüssigkeit. Ein krystallisierendes Perchlorat oder Jodmethylat konnte nicht erhalten werden. Die Acetylverbindung zersetzte sich an der Luft beim Stehen allmählich, und nach einigen Monaten konnte mit Perchlorsäure die Bildung des Perchlorates der nicht acetylierten Ausgangsbasis festgestellt werden.



6,038 mg Subst. gaben 0,281 cm³ N₂ (17°, 740 mm)

C₁₄H₂₃O₃N Ber. N 5,53 Gef. N 5,33%

Jodmethylat. 2 g Base wurden mit 8—10 g (6—8 Mol) Methyljodid unter Schütteln stehen gelassen. Nach wenigen Minuten schon trübte sich die Flüssigkeit, und bald setzte sich auf dem überschüssigen Methyljodid eine gallertartige Schicht an, die über Nacht zu krystallisieren anfang. Fügte man Äther dazu, so konnte das Jodmethylat schon nach wenigen Stunden als weisses Pulver isoliert werden; Ausbeute quantitativ. Zur Reinigung löste man in absolutem Alkohol und fügte trockenen Äther dazu, bis zur leichten Trübung. Kratzte man mit dem Glasstab, so begann die Bildung von kleinen prismatischen Krystallen, die nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 163° schmolzen.

3,235 mg Subst. gaben 5,250 mg CO₂ und 1,985 mg H₂O

6,432 mg Subst. gaben 0,233 cm³ N₂ (17,5°, 735 mm)

C₁₃H₂₄O₂NJ Ber. C 44,18 H 6,85 N 3,97%

Gef. „ 44,26 „ 6,87 „ 4,12%

1-Methyl-4-isopropenyl-6-dimethylamino-cyclo-hexan-
1-ol-2-on (1-Hydroxy-6-dimethylamino-dihydro-carvon).
Base II.

Die Darstellung des Perchlorates dieser Base ist schon oben beschrieben worden. Aus dem Salze erhält man durch Versetzen mit Soda und Ausäthern und nachfolgende Destillation im Hochvakuum die reine Base. Unter 0,006 mm geht sie bei 90° ganz einheitlich und vollständig farblos über; in der Kälte etwas viskose Flüssigkeit von schwach bitterem Geschmack und stark alkalischer Reaktion. Unter 11 mm Druck destilliert der Körper fast unzer setzt bei 156°. An der Luft färbt sich die Base bald gelbbraun und riecht dann stark basisch.

3,192 mg Subst. gaben 7,975 mg CO₂ und 2,935 mg H₂O
3,897; 3,660 mg Subst. gaben 0,234; 0,210 cm³ N₂ (21,8°, 744 mm; 20°, 740 mm)
C₁₂H₂₁O₂N Ber. C 68,19 H 10,02 N 6,63%
Gef. „ 68,14 „ 10,28 „ 6,79; 6,51%
0,1517 g Subst. gaben 23,0 cm³ CH₄ (24°, 741 mm) (Zerewitinoff)
Ber. für 1 akt. H 16,1 cm³ CH₄
Gef. 18,5 cm³ CH₄

Polarisation in Substanz:

$d_4^{20} = 1,0393$ $\alpha_D^{20} = -21,23^\circ$ (0,5 dm-Rohr) $[\alpha]_D = -40,85^\circ$ $M_D = -86,26^\circ$

Perchlorat. Auch für diesen Körper bildet das Perchlorat die unentbehrliche Verbindung, weil nur aus ihr eine Reindarstellung der Base möglich ist. Die Darstellung dieses Salzes aus der Base selbst erfolgt genau so, wie das für das Perchlorat der Base I beschrieben wurde. Die Krystallisation aus der Lösung in Überechlsäure beginnt nach wenigen Minuten. Zur Reinigung krystallisiert man aus einer Mischung von Essigester und Alkohol um. Der Smp. der prismatischen Krystalle liegt bei 143—144°. Aus den Mutterlaugen krystallisieren durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels über 2 cm lange Krystallindividuen mit vorzüglich ausgebildeten Flächen (Figur 2).



Fig. 2. Perchlorat der Base II.

3,002 mg Subst. gaben 5,120 mg CO₂ und 2,040 mg H₂O
5,753; 5,600 mg Subst. gaben 0,242; 0,233 cm³ N₂ (21°, 738 mm; 22,4°, 747 mm)
5,995 mg Subst. gaben 2,695 mg AgCl
C₁₃H₂₂O₆NCl Ber. C 46,21 H 7,12 N 4,495 Cl 11,38%
Gef. „ 46,51 „ 7,40 „ 4,74; 4,64 „ 11,12%

Polarisation in Wasser:

$$p = 10 \quad d_4^{20} = 1,0239 \quad \alpha_D^{20} = +1,01^\circ \text{ (Dezimeterrohr)} \quad [\alpha]_D = +9,86^\circ \quad M_D = +30,73^\circ$$

Jodmethylat. Nach mehrtägigem Stehen einer Lösung von 2 g der Base in einem Überschuss von Methyljodid entstand eine gallertartige Schicht, welche weder durch Reiben noch durch Zusatz von Äther zur Krystallisation gebracht werden konnte. Deshalb wurde die klebrige Masse in Wasser aufgenommen und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis der Äther nicht mehr gefärbt wurde. Dann wurde die wässrige Lösung im Vakuumexsikkator bei 30—40° eingedunstet, so entstand eine harte Masse, die allmählich krystallinisch wurde. Durch Auflösen in absolutem Alkohol und Essigester unter Erwärmen und Versetzen mit absolutem Äther krystallisierte das Salz beim Kratzen am Glas allmählich rein weiss aus. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Methode erhielt man feine Nadeln vom Smp. 140—141°.

3,298 mg Subst. gaben 5,349 mg CO₂ und 2,103 mg H₂O

$C_{13}H_{21}O_2NJ$	Ber. C 44,18	H 6,85%
	Gef. „ 44,23	„ 7,13%

Es ist bemerkenswert, wie schon im theoretischen Teil mitgeteilt wurde, dass es nicht gelingt, ein Oxim oder ein Semicarbazon dieser Base darzustellen. Ein Benzoylderivat konnte auch nicht erhalten werden. Einzig durch die Hydrierung zu einer sekundären Base und durch die Anlagerung von *Grignard*-Salzen konnte die Anwesenheit der Ketogruppe festgestellt werden.

1-Methyl-4-isopropenyl-6-dimethylamino-cyclo-hexen-2, 6-on (6-Dimethylamino-carvon). Base III. Formel IIIa.

Von dieser Base, welche den niedrigsten Siedepunkt besitzt, entsteht bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Carvonoxyl nur eine kleine Menge. In Form ihres Perchlorates konnte sie zu 3% isoliert werden, was auch darauf zurückzuführen ist, dass das Salz relativ leicht löslich ist. Die freie Base destilliert unter 0,006 mm bei 60—61° als leichtbewegliches, schwach gelbliches Öl.

4,180 mg Subst. gaben 11,410 mg CO₂ und 3,710 mg H₂O

3,867 mg Subst. gaben 0,260 cm³ N₂ (26°, 741 mm)

$C_{12}H_{19}ON$	Ber. C 74,55	H 9,91	N 7,25%
	Gef. „ 74,80	„ 9,98	„ 7,38%

Die Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs“ nach *Zerewitinoff* ergab kein Methan.

Polarisation in Substanz:

$$d_4^{20} = 0,9715 \quad \alpha_D^{20} = +14,90^\circ \text{ (0,5 dm-Rohr)} \quad [\alpha]_D = +30,77^\circ$$

Perchlorat. Die Base wird unter guter Kühlung mit einem Überschuss von 40-proz. Überchlorsäure versetzt und kräftig gerieben. Die anfangs ölige Substanz wird dann bald fest und krystallin. Man kann das Salz aus Essigester umkrystallisieren und erhält schliesslich undurchsichtige Prismen vom Smp. 164°; die Krystallaggregate zeigen

typisch die Anordnung des Desmins (eines Minerals der Zeolithgruppe). Aus Mutterlaugen, beim langsamen Verdunsten, wurden grössere durchsichtige, isometrische Krystalle erhalten (Figur 3).

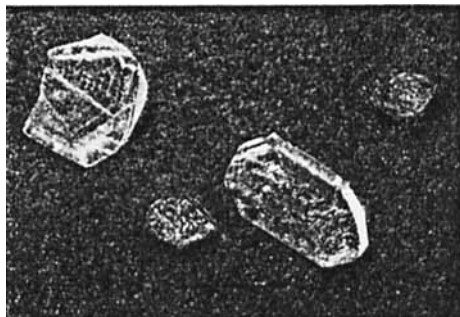


Fig. 3.
Perchlorat der Base III.

Geringe Verunreinigung mit anderen Salzen setzen den Schmelzpunkt des Körpers so stark herunter, dass er zuerst flüssig bleibt. Man muss dann die freie Base darstellen und diese im Hochvakuum destillieren.

3,680 mg Subst. gaben 6,625 mg CO₂ und 2,290 mg H₂O
 7,637 mg Subst. gaben 0,319 cm³ N₂ (20,8°, 740 mm)
 $C_{12}H_{20}O_5NCl$ Ber. C 49,05 H 6,87 N 4,77%
 Gef. „ 49,10 „ 6,96 „ 4,73%

Polarisation in Wasser:

$p = 5 \quad d_4^{20} = 1,0082 \quad \alpha_D^{20} = -1,01^\circ \quad [\alpha]_D = -40,1^\circ \quad (0,5 \text{ dm-Rohr}) \quad M_D = -117,65^\circ$

Jodmethylat. Lässt man die Base mit Methyljodid im Überschuss in der Kälte einige Tage stehen, so erhält man eine gallertartige Masse, aus welcher nach dem Anreiben mit Äther das Jodmethylat fest ausfällt. Man löst in absolutem Alkohol und versetzt mit Äther bis zur Trübung. Feine, weisse Nadeln vom Smp. 154 bis 155° (doch erhält man keine klare Schmelze, auch nicht beim Erhitzen bis 200°).

9,194 mg Subst. gaben 6,545 mg AgJ
 $C_{13}H_{22}ONJ$ Ber. J 37,88 Gef. J 38,48%

Katalytische Hydrierungen.

Partielle Hydrierung der Base I. 5 g der reinen, frisch im Hochvakuum destillierten Base I wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 100 cm³ Wasser mit 15 g Nickelkatalysator hydriert. Nach 20 Minuten waren 580 cm³ Wasserstoff aufgenommen, berechnet für 1 H₂ 568 cm³. Die Hydrierung wurde hier unterbrochen und vom Nickelkatalysator abfiltriert, welcher noch mit Alkohol ausgekocht werden musste. Nach dem Abdestillieren der alkoholischen Filtrate wurde die wässrige Lösung ausgeäthert, Ausbeute 4,4 g. Die blassgelb gefärbte Base lässt sich unter 12,5 mm

unzersetzt bei 132—134° destillieren. Wie die Analyse zeigt, sind nur 2 Wasserstoffatome aufgenommen worden, der Körper ist also 1-Methyl-1-dimethylamino-4-isopropyl-cyclo-hexan-2-on-6-ol (1-Dimethylamino-6-hydroxy-tetrahydro-carvon, Formel Ia).

3,915 mg Subst. gaben 0,215 cm³ N₂ (17°, 747 mm)

C₁₂H₂₃O₂N Ber. N 6,57 Gef. N 6,34%

0,0907 g Subst. gaben 13,4 cm³ CH₄ (24°, 741,5 mm) nach *Zerewitinoff*

Ber. für 1 akt. H 9,54 cm³ CH₄

Gef. 10,15 cm³ CH₄

Polarisation in Benzol:

$p = 10 \quad d_4^{20} = 0,8878 \quad \alpha_D^{20} = -4,21^\circ$ (Dezimeterrohr) $[\alpha]_D = -47,42^\circ \quad M_D = -101,1^\circ$

Perchlorat. Das Salz kann mit 20-proz. Überchlorsäure leicht erhalten werden. Zweimaliges Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Essigester liefert einen Körper vom Smp. 156°. Das Salz ist bedeutend leichter löslich als das Perchlorat der Base I.

3,793 mg Subst. gaben 6,415 mg CO₂ und 2,685 mg H₂O

C₁₂H₂₄O₆NCl Ber. C 45,91 H 7,71%

Gef. „ 46,13 „ 7,74%

Semicarbazon. Das auf die übliche Art dargestellte Semicarbazon fällt aus der ursprünglichen essigsauren Lösung mit Soda aus. Man extrahiert mit Äther und erhält eine glasige Masse, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert ein weisses Krystallpulver vom Smp. 134° liefert.

2,571 mg Subst. gaben 0,466 cm³ N₂ (18°, 731 mm)

C₁₃H₂₆O₂N₄ Ber. N 20,73 Gef. N 20,45%

Jodmethylat. Man lässt die Base mit einem Überschuss von Methyljodid über Nacht stehen, extrahiert dann mit Äther und reinigt die zurückbleibende weisse Krystallmasse durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther; feine Nadeln vom Smp. 180—181°.

4,703 mg Subst. gaben 0,152 cm³ N₂ (17,5°, 737 mm)

C₁₂H₂₆O₂NJ Ber. N 3,95 Gef. N 3,68%

1-Dimethylamino-1-methyl-2,6-dihydroxy-4-isopropyl-cyclo-hexan. Va und b.

Vollständige Hydrierung von Base I. 13,9 g der reinen Base I löste man in einer Mischung von 150 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser, fügte 15 g Nickelkatalysator dazu und schüttelte bei Raumtemperatur mit Wasserstoff. Auf der Hydrierungskurve (Fig. 4) sieht man, wie die beiden ersten Wasserstoffatome, Hydrierung der Isopropenyl-Doppelbindung, in 30 Minuten aufgenommen wurden, die anderen im Laufe eines Tages, so dass von der berechneten Menge von 3160 cm³ (für 4 H-Atome) 3080 cm³ = 97,5% aufgenommen wurden.

Nach beendigter Reduktion saugte man vom Katalysator ab und kochte diesen mehrmals mit Alkohol aus, der Alkohol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und die rückständige wässrige Lösung ausgeäthert. Die neue Base liess sich unzersetzt im.

Vakuum destillieren, wobei aber kein einheitlicher Siedepunkt beobachtet werden konnte. Unter 12 mm ging zuerst ein Teil zwischen 144—148° über, während zwischen 148—154° ein viel viskoserer Teil überdestillierte. Aus dem ersten Teil konnte bei wiederholter

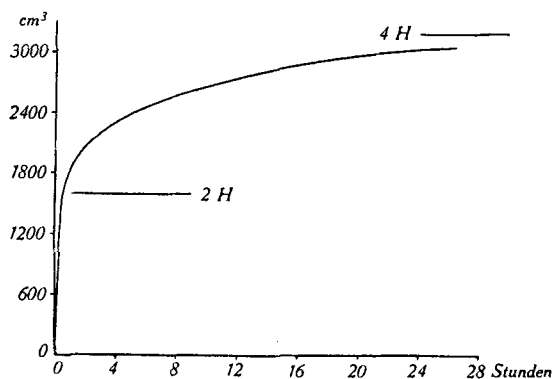


Fig. 4.

Destillation eine Fraktion von 139—141° unter 11 mm erhalten werden. Aus dem zweiten Teil wurden die höchstsiedenden Fraktionen für sich aufgefangen, sie gingen von 149—151° (11 mm) über. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es durch Destillieren nicht gelungen ist, ganz einheitliche Körper zu erhalten.

Fraktion 1) Va (Sdp. 11 mm 139—141°)

3,953 mg Subst. gaben 9,735 mg CO₂ und 4,135 mg H₂O

6,172 mg Subst. gaben 0,336 cm³ N₂ (19°, 745,5 mm)

C₁₂H₂₅O₂N Ber. C 66,91 H 11,71 N 6,51%
Gef. „ 67,16 „ 11,70 „ 6,51%

Fraktion 2) Vb (Sdp. 11 mm 149—151°)

4,143 mg Subst. gaben 10,155 mg CO₂ und 4,235 mg H₂O

4,510 mg Subst. gaben 0,252 cm³ N₂ (20°, 741 mm)

C₁₂H₂₅O₂N Ber. C 66,91 H 11,71 N 6,51%
Gef. „ 66,85 „ 11,44 „ 6,34%

0,1237 g Subst. (Va) gaben 30,5 cm³ CH₄ (20,5°, 739 mm) nach Zerewitinoff

Ber. für 2 akt. H: 25,8 cm³ CH₄

Gef. 25,4 cm³ CH₄

Polarisationen:

1. Fraktion in Substanz d_4^{20} 0,9783 α_D^{20} -19,02° $[\alpha]_D = -38,89^\circ$

„ „ Benzol d_4^{20} 0,8870 α_D^{20} -3,67° $[\alpha]_D = -41,38^\circ$

2. „ „ Substanz d_4^{20} 1,0048 konnte nicht gemessen werden

„ „ Benzol d_4^{20} 0,8889 α_D^{20} -3,3° $[\alpha]_D = -37,13^\circ$

Jodmethylate. Da von den beiden hydrierten Basen keine charakteristischen Salze dargestellt werden konnten, wurde versucht, sie durch ihre Jodmethylate zu unterscheiden. Je 1 g der

Base wurde mit 5 g Methyljodid bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die erste Fraktion (Va) gab schon am folgenden Tag mit absolutem Äther ein festes Produkt, das nach mehrmaligem Waschen mit Äther aus Alkohol mit Äther ausgefällt werden konnte. Die Reinigung ist mit erheblichen Verlusten verbunden, da immer ein nicht-krystallisierender Anteil vorhanden war, der wahrscheinlich der höhersiedenden Base angehört, von welcher kein krystallisierendes Jodmethylat erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt des reinen Salzes aus Va, schöne weisse Blättchen, liegt bei 175—176°.

3,550 mg Subst. gaben 5,635 mg CO₂ und 2,515 mg H₂O
 $C_{13}H_{28}O_2NJ$ Ber. C 43,68 H 7,90%
 Gef. „ 43,29 „ 7,93%

Wie eben bemerkt, konnte mit der zweiten Fraktion (Vb) kein krystallisierendes Jodmethylat erhalten werden, sondern immer nur eine schmierige, äusserst hygroskopische Masse.

Tetrachlorauriat. Aus einer Lösung des Hydrierungsproduktes Va in verdünnter Salzsäure, fällt mit Gold(III)-chloridlösung ein gelber Körper aus, der durch Umkrystallisieren aus Amylalkohol in schönen orangefelben Prismen erhalten wurde. Nach dem Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum schmolz die Substanz bei 124°.

6,969 mg Subst. gaben 0,167 cm³ N₂ (22,2°, 747 mm)
 $C_{12}H_{20}O_2NAuCl_4$ Ber. N 2,52 Gef. N 2,72%

Da es weder möglich war, von der zweiten Base Vb ein krystallisierendes Salz noch ein Benzoylderivat darzustellen, so konnte erst durch die (später zu beschreibende) Darstellung der *Betain-bromhydrate* in krystalliner Form eine genaue Unterscheidung zwischen den beiden Basen durchgeführt werden (siehe die folgende Abhandlung).

Partielle Hydrierung von Base II. 6,4 g der reinen, aus dem Perchlorat isolierten Base werden in 200 cm³ 50-proz. Alkohol aufgelöst und mit Nickelkatalysator hydriert. Die Aufnahme des Wasserstoffs erfolgt viel langsamer als bei der isomeren Base I; während dort die berechneten ersten beiden Wasserstoffatome in 20 Minuten aufgenommen wurden, so war hier dafür die 6-fache Zeit nötig. Nach Absorption von 700 cm³ Wasserstoff (ber. 2 H = 725 cm³) wurde die Hydrierung unterbrochen, die weitere Aufarbeitung geschah wie bei der Base I. Der neue Körper destillierte unter 13 mm bei 157—159°, hatte also fast den gleichen Siedepunkt wie die Ausgangsbasis.

3,588; 3,344 mg Subst. gaben 8,778; 7,980 mg CO₂ und 3,590; 3,185 mg H₂O
 $C_{12}H_{23}O_2N$ Ber. C 67,54 H 10,87%
 Gef. „ 66,76; 66,60 „ 10,98; 10,90%

0,0976 g Subst. gaben 14,8 cm³ CH₄ (23,5°, 740,5 mm) nach *Zerewitinoff*
 $C_{12}H_{23}O_2N$ Ber. für 1 akt. H 10,37 cm³ CH₄
 Gef. 11,39 cm³ CH₄

Polarisation in Benzol:

$p = 10 \quad d_4^{20} = 0,8911 \quad \alpha_D^{20} = -3,49^\circ$ (Dezimeterrohr) $[\alpha]_D = -39,16^\circ \quad M_D = -83,5^\circ$

Die Substanz ist das 1-Hydroxy-6-dimethylamino-tetrahydro-carvon II. Die Versuche, krystallisierte Derivate dieser partiell hydrierten Base darzustellen, verliefen erfolglos.

Es sollte versucht werden, die partiell hydrierte Base II vollständig mit Palladium zu hydrieren. Wir arbeiteten unter einem Druck von 115 Atm. bei 75° und schüttelten während 20 Stunden, aber merkwürdigerweise war keine Hydrierung eingetreten, die Base wurde unverändert zurückgewonnen (Vergleich durch die Polarisation).

Polarisation in Benzol:

$$p = 10 \quad d_{\frac{t}{4}}^{20} = 0,8903 \quad \alpha_D^{20} = -3,44^\circ \text{ (Dezimeterrohr)} \quad [\alpha]_D = -38,60^\circ \quad M_D = 82,3^\circ$$

Methyläther der partiell hydrierten Base IIa. Wir arbeiteten nach der von *Purdie*¹⁾ vorgeschlagenen Methode, indem wir 1 g Substanz in 10 cm³ Methyljodid gelöst mit der berechneten Menge frischgefälltem, trockenem Silberoxyd am Rückflusskühler kochten. Bei der Destillation unter 12 mm Druck ging eine leichtbewegliche, schwachgelbe Flüssigkeit über.

3,150 mg Subst. gaben 3,161 mg AgJ (*Zeisel*)

C₁₃H₂₅O₂N Ber. -CH₃ 12,70 Gef. 13,26%

Die Ketogruppe ist also noch intakt, es ist nur die Isopropenylgruppe reduziert worden.

Vollständige Hydrierung von Base II: 1,2-Hydroxy-1-methyl-6-dimethylamino-4-isopropyl-cyclo-hexan. (VI.) Zur Hydrierung kamen 10 g Base, gelöst in 100 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser. Wie schon erwähnt, verläuft die Aufnahme des Wasserstoffs hier viel langsamer als bei der Base I. Nachdem die ersten zwei Wasserstoffatome aufgenommen waren (siehe die Hydrierungskurve Fig. 5) musste auf 60° erwärmt werden, und erst nach 72 Stunden waren 94% von der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen worden (2250 cm³ ist ber., 2120 cm³ gef.). Nach der

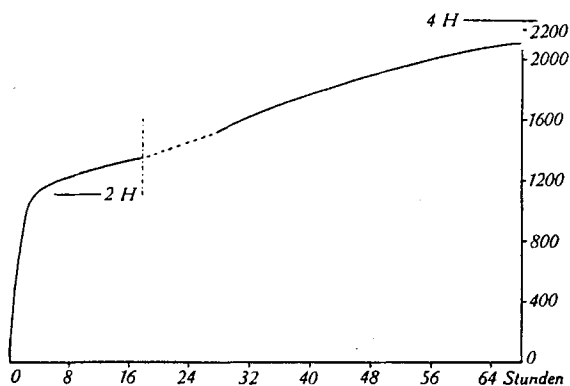


Fig. 5.

üblichen Aufarbeitung destilliert die Base bei 11 mm zwischen 163—165° über; sie ist von wachs- bis vaselinartiger Konsistenz,

¹⁾ Soc. 75, 157 (1899).

leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; beim Verdunsten einer ätherischen Lösung im Exsikkator erhält man farblose, verfilzte Fasern.

3,572 mg Subst. gaben 8,740 mg CO₂ und 3,652 mg H₂O

C₁₂H₂₅O₂N Ber. C 66,91 H 11,71%

Gef. „ 66,73 „ 11,44%

0,0907; 0,0741 g Subst. gaben 23,1; 18,7 cm³ CH₄ (21°, 743 mm; 22°, 742 mm) nach Zerewitinoff

C₁₂H₂₅O₂N Ber. für 2 akt. H 18,9; 15,4 cm³ CH₄

Gef. 18,9; 15,0 cm³ CH₄

(Die Entwicklung des 2. Volumens Methan erfolgt in der Kälte nur langsam.)

Polarisation in Benzol:

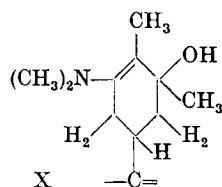
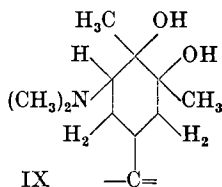
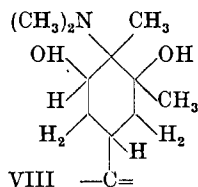
p = 10 d₄²⁰ = 0,8903 α_D²⁰ = -3,72° (Dezimeterrohr) [α]_D = -41,79° M_D = -89,9°

Jodmethylat. Aus einer Lösung von 1 g der Base VI in 5 g Methyljodid krystallisiert das Jodmethylat über Nacht aus. Es wird mit Äther gewaschen und aus einer Lösung in Alkohol mit Äther ausgefällt; nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigt der Körper, der farblose kleine Krystalle bildet, den Smp. 181°, sintert vorher bei 179°.

4,327 mg Subst. gaben 0,137 cm³ N₂ (17°, 745 mm)

C₁₃H₂₈O₂NJ Ber. N 3,92 Gef. N 3,65%

Einwirkung von Methyl-magnesium-jodid auf die Basen I, II, III.



Sekundär-tertiärer Alkohol aus Base I: 1-Dimethyl-amino-2-methyl-2,6-dihydroxy-1-methyl-4-isopropenyl-cyclo-hexan (Formel VIII). Aus 9 g Magnesiumspänen, 90 cm³ Äther und 54 g Methyljodid, gelöst in 60 cm³ Äther wurde eine Grignard-Lösung bereitet (4-facher Überschuss), dazu liess man unter Kühlung auf 0° 8 g der Base I in wenig Äther gelöst hinzutropfen; die Reaktion ist lebhaft. Man erwärmt zum Schluss noch 1 Stunde zum Sieden, zersetzt unter Eiskühlung mit Ammoniumchlorid und extrahiert mit Äther unter Zusatz von Natronlauge. Der neue Alkohol geht unter 10,5 mm von 138,5—141,5° über. Beim Erkalten erstarrt ein Teil zu einer festen weissen Masse, in einer Kältemischung wird fast alles fest. Nach dem Abtrennen des flüssigen Anteils geht die Base bei 139—139,5° unter 10,5 mm einheitlich über als klare Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten grosse weisse igelartige Krystalle ausscheiden. Bei langem Stehen zersetzt sich der

Körper ein wenig unter Braunfärbung. Der Schmelzpunkt liegt bei 42°; leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigester, Aceton, Ligroin usw.

3,641 mg Subst. gaben 9,155 mg CO₂ und 3,460 mg H₂O

3,735 mg Subst. gaben 0,200 cm³ N₂ (19°, 740 mm)

C₁₃H₂₅O₂N Ber. C 68,66 H 10,84 N 6,17%

Gef. „ 68,58 „ 10,63 „ 6,10%

Polarisation in Benzol:

$p = 10 \quad d_4^{20} = 0,8883 \quad \alpha_D^{20} = -2,27^\circ$ (Dezimeterrohr) $[\alpha]_D = -25,55^\circ \quad M_D = -58,1^\circ$

Perchlorat. Mit 20-proz. Überchlorsäure gibt der Körper ein schwerlösliches Salz, das aber nur schwierig durch Umkrystallisieren aus Essigester-Alkohol rein erhalten werden kann; dicke Prismen vom Smp. 163°.

3,840 mg Subst. gaben 6,720 mg CO₂ und 2,735 mg H₂O

6,481 mg Subst. gaben 0,242 cm³ N₂ (20°, 739 mm)

C₁₃H₂₆O₆NCl Ber. C 47,61 H 7,99 N 4,28%

Gef. „ 47,73 „ 7,97 „ 4,23%

Di-tertiärer Alkohol aus Base II: 1,2-Dihydroxy-2-methyl-6-dimethylamino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexan (IX). Mit einem grossen Überschuss von Methyl-magnesiumjodid, wie bei dem vorher beschriebenen Versuche, wurde der neue di-tertiäre Alkohol in einer Ausbeute von 88% erhalten. Er siedet unter 11,5 mm bei 158—159°, wird aber beim Abkühlen in einer Kältemischung nicht fest.

Dünnflüssiges Öl von etwas süsslichem Geruch, lässt sich nur unter Stickstoff eingeschmolzen unzersetzt aufbewahren.

3,485 mg Subst. gaben 8,738 mg CO₂ und 3,400 mg H₂O

4,028 mg Subst. gaben 0,210 cm³ N₂ (20°, 737 mm)

C₁₃H₂₅O₂N Ber. C 68,66 H 10,84 N 6,17%

Gef. „ 68,38 „ 11,00 „ 5,89%

0,1313 g Subst. gaben 28,8 cm³ CH₄ (25°, 739,5 mm) nach *Zerewilinoff*

C₁₃H₂₅O₂N Ber. für 2 akt. H 25,92 cm³ CH₄

Gef. 23,35 cm³ CH₄

Polarisation in Benzol:

$p = 10 \quad d_4^{20} = 0,8901 \quad \alpha_D^{20} = -0,26^\circ$ (Dezimeterrohr) $[\alpha]_D = -2,92^\circ \quad M_D = -6,63^\circ$

Perchlorat. Man zerreibt die Substanz zuerst mit 20-proz. Überchlorsäure bis zur kongosauren Reaktion und fügt dann 60-proz. Säure dazu, worauf das Salz auskrystallisiert. Man streicht es sogleich auf Tonteller, wäscht mit Äther und krystallisiert mehrmals aus Essigester um (Vorsicht, Verpuffung). Der Smp. des reinen Salzes liegt bei 125—126°. Die Krystalle haben eine ganz charakteristische rhombische (drachenförmige) Gestalt und sind ziemlich explosiv.

3,925 mg Subst. gaben 6,910 mg CO₂ und 2,830 mg H₂O

C₁₃H₂₆O₆NCl Ber. C 47,61 H 7,99%

Gef. „ 48,01 „ 8,07%

Tertiärer Alkohol aus Base III: (X), 2-Hydroxy-2-methyl-6-dimethylamino-1-methyl-4-isopropenyl-cyclohexen-6. Zu einer Lösung von 2 g Magnesiumspänen 40 cm³ Äther und 12 g Methyljodid lässt man langsam eine ätherische Lösung von 4 g Base III hinzufliessen. Nach dem Stehen über Nacht wird

in üblicher Weise aufgearbeitet, es wurden 4 g = 92 % Rohprodukt erhalten. Bei der Destillation unter 12,5 mm ging der Körper, nach 2-maliger Wiederholung der Destillation, unter 122—124° über als hellgelbes klares Öl.

3,930 mg Subst. gaben 10,705 mg CO₂ und 3,819 mg H₂O

C₁₃H₂₃ON Ber. C 74,57 H 11,08%

Gef. „ 74,29 „ 10,87%

0,1329 g Subst. gaben 16,4 cm³ CH₄ (21°, 738 mm) nach *Zerewitinoff*

C₁₃H₂₃ON Ber. 14,2 cm³ CH₄ Gef. 12,9 cm³ CH₄

Polarisation in Benzol:

$p = 10 \quad d_4^{20} = 0,8852 \quad \alpha_D^{20} = -0,28^\circ$ (Dezimeterrohr) $[\alpha]_D = -3,16^\circ \quad M_D = -6,61^\circ$

Es gelang uns nicht, krystallisierende Derivate dieses Alkohols darzustellen.

Versuch, Base I mit Natrium und Alkohol zu reduzieren. 10 g der Base I in 100 cm³ Alkohol wurden mit 10 g Natrium so lange gekocht, bis alles Metall gelöst war. Beim Aufarbeiten konnten zwei neue Basen erhalten werden; die eine wurde isoliert durch Extrahieren der vorher angesäuerten, dann mit Soda alkalisch gemachten Lösung, und sie destillierte zum grössten Teil unter 11,5 mm von 134,5—136°, währenddem ein zweiter Teil bei 146—148° überging. In der Kälte krystallisierte dieser langsam aus und bildete nach mehrfachem Reinigen weisse prismatische Krystallbüschel vom Smp. 166°. Wurde aber die Sodalösung mit Ätznatron versetzt, so konnte man durch Ausäthern eine neue Base isolieren, welche fest wurde und aus Benzin sich umkrystallisieren liess, Smp. 103—104°. Diese Art der Hydrierung der Base I wurde von uns bisher noch nicht weiter verfolgt, vielleicht liegen hier Pinakon-artige Körper vor.

Oxydationen mit Bleitetra-acetat.

Als Base V (das Hydrierungsprodukt von Base I) mit Bleitetra-acetat behandelt wurde, wurden nach 20 Minuten 3,24 Atome Sauerstoff verbraucht, nach 15 Stunden 4,4 Atome und nach 70 Stunden 5,6 Atome pro Mol Substanz¹⁾. Das Hydrierungsprodukt der Base II (VI) dagegen verbrauchte in 6 Stunden 0,82 Atome Sauerstoff, nach 26 Stunden 1,01 und nach 40 Stunden, bei niedriger Temperatur 0,975 Atome Sauerstoff pro Mol Subst.

Es wurden auch Versuche angestellt, von Base V und Base VI Acetonverbindungen darzustellen. Wir benützten dazu das von *H. O. L. Fischer* und *E. Baer*²⁾ verwendete Verfahren, indem wir die Acetonlösung der beiden Verbindungen mit wasserfreiem Zinkchlorid schüttelten, doch konnte in keinem Falle eine Acetonisierung erreicht werden.

Oxydationsversuche. Als Base I mit Chromsäure (*Beckmann'sche* Lösung) nach verschiedenen Versuchsbedingungen behandelt wurde, konnte neben wenig schmierigen Produkten nur die unveränderte Base zurückgewonnen werden. Dagegen erhielten

¹⁾ Die genauen Versuchsbedingungen finden sich in der Diss. des Hrn. *Hans Gysin*, Über optisch aktive Zwitterionen und Enolbetaine des Carvons, Basel 1938, Universitätsbibliothek oder Chemische Anstalt der Universität Basel, Abteilung Organische Chemie.

Herrn Dr. *Erich Baer* (jetzt Toronto) danken wir bestens für wertvolle Ratschläge bei der Ausführung dieser Versuche.

²⁾ B. 63, 1750 (1930).

wir beim Schütteln von Base I mit Kaliumpermanganat nach dem Aufarbeiten ein amorphes, hochschmelzendes Produkt, das nicht krystallisiert werden konnte, in dem wahrscheinlich eine Mischung von Aminosäuren vorlag.

Enolbase IV und VII.

Wenn die Base I die von uns angenommene Konstitutionsformel besitzt, so schien es möglich, aus ihr durch Wasserabspaltung zu einer neuen Verbindung zu gelangen, das war in der Tat auch der Fall. Die folgende Darstellungsweise hat sich am besten bewährt.

12 g der frisch aus dem Perchlorat gewonnenen Base werden mit einer Spatelspitze von Zinkchlorid während 3—5 Stunden im Vakuum von 12 mm eben zum Sieden erhitzt, Badetemperatur 140—145°. Dann wird abdestilliert, wobei die neue Verbindung unter 12,5 mm bei 121—123° übergeht. Nach 3-maliger Destillation siedet der Körper unter 11 mm Druck bei 116—118°. Ausbeute 85% der Theorie (nur wenig Harz), leichtbewegliches Öl, schwach gelb gefärbt, von schwach basischem Geruch.

3,787 mg Subst. gaben 0,232 cm³ N₂ (18°, 741,5 mm)

C₁₂H₁₉ON Ber. N 7,25 Gef. N 7,01%

Polarisation in Substanz:

$d_4^{20} = 0,9972$ $\alpha_D^{20} = -5,28^\circ$ (0,5 dm-Rohr) $[\alpha]_D = -10,81^\circ$ $M_D = -20,88^\circ$

0,0950; 0,0889; 0,0803 g Subst. gaben 14,6; 13,7; 12,2 cm³ CH₄ (24°, 739 mm; 24°, 739 mm; 22°, 741 mm) (1 Stunde auf 90° erwärmt) nach *Zerewitinoff*

C₁₂H₁₉ON Ber. für 1 akt. H 11,29; 10,57; 9,55 cm³ CH₄
Gef. 11,15; 10,36; 9,05 cm³ CH₄

Perchlorat. Die ziemlich schwach basische Enolverbindung löst sich nicht mehr vollständig in 20-proz. Überchlorsäure, so dass in der Kälte (Eiskühlung) ein Überschuss von 60-proz. Säure zugegeben werden muss. Die Öltropfen verwandeln sich dann beim Kratzen in einen weissen Filz von Krystallen. Zum Umkrystallisieren löst man in Essigester und fügt Äther dazu, beim Kratzen mit dem Glasstab bilden sich feine verfilzte Nadeln, die nach 2-maligem Umkrystallisieren den konstanten Smp. von 141° besitzen.

3,833 mg Subst. gaben 6,900 mg CO₂ und 2,400 mg H₂O

6,082 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N₂ (21°, 733 mm)

C₁₂H₂₀O₅NCl Ber. C 49,05 H 6,87 N 4,77%
Gef. „ 49,10 „ 7,00 „ 4,62%

Die Tatsache, dass die neue Verbindung nach *Zerewitinoff* noch 1 aktives Wasserstoffatom besitzt, war etwas überraschend, da anzunehmen war, dass keine Hydroxylgruppe mehr vorhanden sei. Wie schon in der Einleitung bemerkt, ist hier aus dem ursprünglichen Ketoderivat (IV) eine Enolverbindung (VII) entstanden. In wässriger Suspension zeigt die Verbindung mit Eisen(III)-chlorid eine tief-weinrote Färbung, während eine alkoholische Lösung mit diesem Reagens intensiv blaurot gefärbt wird. Ferner liess sich eine Acetylverbindung darstellen. 1 g der Enolverbindung wird mit 8—10 g Essigsäure-anhydrid während 2 Stunden zum Sieden erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit etwas dunkler färbt. Dann wird unter vermindertem Druck vom überschüssigen Essigsäure-anhydrid

abdestilliert, das Acetylderivat geht dann unter 11 mm Druck bei 142,5—143,5⁰ über, als leicht bewegliche Flüssigkeit von bitterem Geschmack.

5,200 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N₂ (18°, 747 mm)

C₁₁H₂₁O₃N Ber. N 5,96 Gef. N 5,90%

Methyläther der Base VII (Enolbase). Die Methylierung der Enol-hydroxylgruppe gelang weder nach dem Verfahren von *Purdie* noch mit Diazomethan, dagegen führte die Behandlung mit Dimethylsulfat zum Ziel. 2 g Enolbase vermischte man mit 10 cm³ Natronlauge von 30 % und fügte unter Wasserkühlung vorsichtig 5 g Dimethylsulfat dazu. Dann wurde einige Stunden geschüttelt; es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere das Reaktionsprodukt enthielt. Zur Reinigung benützt man das Perchlorat, das schwerlöslich ist und aus Alkohol und Äther umkrystallisiert werden kann, vom Smp. 131⁰.

3,690 mg Subst. gaben 7,065 mg CO₂ und 2,515 mg H₂O

3,576; 7,698 mg Subst. gaben 0,137; 0,306 cm³ (19°, 741 mm; 19°, 740 mm)

C₁₃H₂₂O₅NCl Ber. C 52,23 H 7,52 N 4,36%

Gef. „ 52,22 „ 7,62 „ 4,37; 4,54%

0,1695 g Subst. gaben 2,0 cm³ CH₄ (22°, 734 mm) nach *Zerevitinoff*

C₁₃H₂₂O₅NCl Ber. für 1 akt. H 12,36 cm³ CH₄

Gef. 0,07 cm³ CH₄

3,969; 4,462 mg Subst. gaben nach *Zeisel* 2,806; 3,083 mg AgJ

C₁₃H₂₂O₅NCl Ber. -CH₃ 9,65 Gef. -CH₃ 9,34; 9,13%

Jodmethylat. Wir liessen 6 g der Enolbase VII zwei Tage lang mit 20 g Methyljodid stehen. Das Jodmethylat krystallisiert dann beinahe quantitativ aus (10 g); man kann es entweder aus einer Lösung in Alkohol mit Äther ausfällen, oder aber auch aus Wasser umkrystallisieren. Man erhält farblose Nadeln vom Smp. 163.

3,304 mg Subst. gaben 5,620 mg CO₂ und 1,954 mg H₂O

C₁₃H₂₂ONJ Ber. C 46,55 H 6,61%

Gef. „ 46,39 „ 6,62%

0,1005 g Subst. gaben 9,0 cm³ CH₄ (21°, 732 mm) nach *Zerevitinoff*

C₁₃H₂₂ONJ Ber. für 1 akt. H 6,57 cm³ CH₄

Gef. 6,34 cm³ CH₄

Versuch, die Enolverbindung VII in ein Benzolderivat umzulagern. In der Einleitung wurde schon darauf hingewiesen, dass eine Verbindung von dem Typus der Enolbase VII mit 3 Doppelbindungen sich wahrscheinlich nicht in ein Benzolderivat hätte umlagern lassen. Wir haben deswegen 1 g der Base 2 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Beim Aufarbeiten der alkalisch gemachten Flüssigkeit wurde eine braune Substanz erhalten, welche mit Überchlorsäure sofort das charakteristische Perchlorat der Enolbase VII gab. Nach der von uns angenommenen Formel durfte auch eine solche Umlagerung nicht stattfinden.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.