

# Über den Reaktionsmechanismus der Umwandlung von Borneol in Camphen;

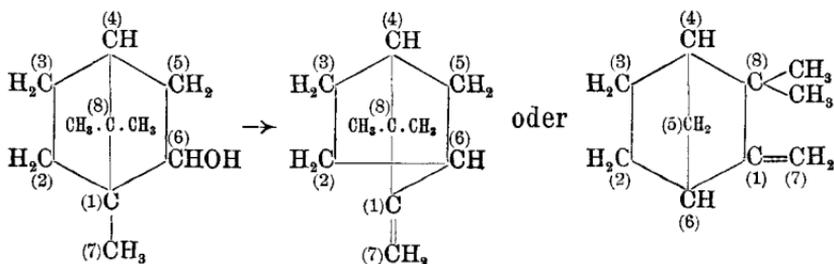
von *Hans Meerwein*.

[Dritte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.]<sup>1)</sup>

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 6. April 1914.)

Unter den mannigfachen Umlagerungen, denen man auf dem Gebiete der Terpene und Campher so überaus häufig begegnet, gehört die beim Übergang der Borneols bzw. Isoborneols in das Camphen beobachtete Atomverschiebung zu den auffallendsten. Bei dieser durch das folgende Formelschema wiederzugebenden Reaktion

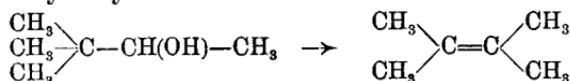


vollzieht sich bei der einfachen Wasserabspaltung eine durchgreifende Änderung in dem gesamten Ringsystem. Der von den Kohlenstoffatomen 1, 2, 3, 4, 8 gebildete *Pentamethylenring* geht durch Einschubung des Kohlenstoffatoms 6 in einen *Hexamethylenring* über; gleichzeitig wird der aus den Kohlenstoffatomen 1 bis 6 bestehende *sechsgliedrige Ring* durch Eliminierung des Kohlenstoffatoms 1 in einen *fünfgliedrigen* verwandelt. Mit bewunderwürdigem Scharfblick hat schon im Jahre 1899 G. Wagner<sup>2)</sup> in der gleichen Abhandlung, in der er zum

<sup>1)</sup> Frühere Abhandlungen s. diese Annalen **376**, 152 (1910); **396**, 200 (1913).

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. **31**, 680 (1899).

ersten Male die heute allgemein angenommene Camphenformel aufstellte, die Bildung des Camphens aus dem Borneol mit der Umlagerung in Parallele gestellt, die sich bei der Umwandlung des Pinakolinalkohols in das Tetramethyläthylen



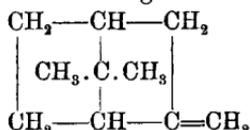
vollzieht.<sup>1)</sup>

Allerdings war diese Parallele insofern keine vollständige, als bei der letztgenannten Reaktion nur eine Wanderung einer Methylgruppe stattfindet, die Umwandlung des Borneols in Camphen dagegen unter vollständiger Änderung des Ringsystems verläuft, obgleich auch in diesem Falle die einfache Verschiebung einer Methylgruppe a priori ebensogut möglich ist.<sup>2)</sup>

Um daher einen direkten Vergleich der bei dem Übergang des Borneols in Camphen stattfindenden Atomverschiebung mit der bei der Wasserabspaltung aus dem Pinakolinalkohol beobachteten Umlagerung, der sog. „Retropinakolinumlagerung“<sup>3)</sup> zu ermöglichen, erschien es notwendig Pinakolinalkohole<sup>4)</sup> mit monocyclischer

<sup>1)</sup> Seitdem ist wiederholt die Pinakolinumlagerung und deren Umkehrung zur Erklärung auffallender Atomverschiebungen in der Terpenreihe herangezogen worden, vgl. z. B. Blaise und Blanc, Bull. Soc. chim. [3] 23, 167 (1900); Blanc, ebenda [3] 25, 76 (1901); Meyer-Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie Bd. II, 1 S. 967, 995.

<sup>2)</sup> Man würde dadurch zu folgender Camphenformel gelangen:



die auch gelegentlich von Semmler diskutiert worden ist [Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1016 (1902)].

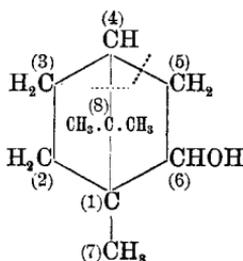
<sup>3)</sup> Tiffeneau, Revue générale des sciences pures et appliquées 18, 583 (1907).

<sup>4)</sup> Als *Pinakoline* bezeichnet man diejenigen Ketone, deren Carbonyl einerseits mit einem tertiären Alkyl verbunden ist; die *Pinakolinalkohole* sind danach die den Pinakolinen entsprechenden sekundären Alkohole.

Struktur auf ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung hin zu untersuchen, um vor allen Dingen zu erfahren, ob dieselbe auch in diesen Fällen von einer Änderung des Ringsystems begleitet ist.

Für die Struktur monocyclischer Pinakolinalkohole sind zwei Fälle in Betracht zu ziehen. Entweder gehört das alkoholische Hydroxyl dem Kohlenstoffringe selbst an, oder es befindet sich an einem außerhalb des Kohlenstoffringes befindlichen Kohlenstoffatom.

Im Borneol sind gewissermaßen beide Fälle in einem Molekül vereinigt. Denkt man sich nämlich das Borneolmolekül zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 8 aufgespalten,

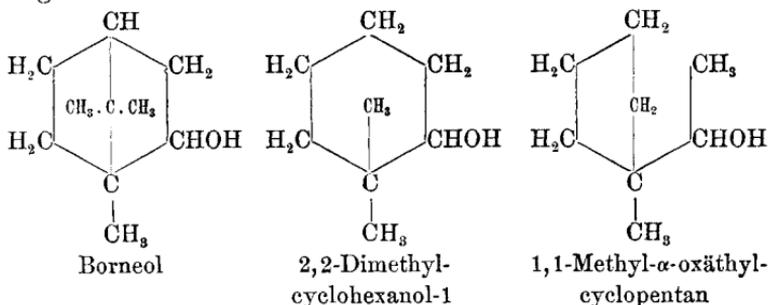


so gelangt man zu einem monocyclischen Pinakolinalkohol, in dem das Hydroxyl dem Kohlenstoffringe selbst und zwar einem Hexamethylenring angehört, während man bei einer Aufspaltung des Borneolmoleküls zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 5 einen Pinakolinalkohol der Cyclopentanreihe erhält, bei dem sich das Hydroxyl außerhalb des Ringes befindet.

Die Untersuchungen über den Umwandlungsmechanismus des Borneols in das Camphen mußten sich demnach auf zwei monocyclische Pinakolinalkohole erstrecken: 1. auf einen Alkohol der *Cyclohexanreihe* mit einem im Ring befindlichen Hydroxyl, 2. auf einen Alkohol der *Cyclopentanreihe* mit einem außerhalb des Ringes stehenden Hydroxyl.

Als die denkbar einfachsten monocyclischen Pinakolinalkohole dieser Art sind das *2,2-Dimethylcyclohexanol-1* und das *1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan* zu be-

trachten, deren Strukturähnlichkeit mit dem Borneol in folgenden Formeln zum Ausdruck kommt:

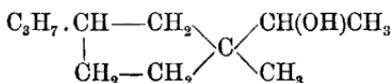


Sie repräsentieren gewissermaßen das bicyclische Borneol, aufgelöst in zwei monocyclische Systeme.

Von diesen beiden Alkoholen ist das 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 durch Reduktion des von mir und W. Unkel<sup>1)</sup> vor einiger Zeit dargestellten 2,2-Dimethylcyclohexanons-1 relativ leicht zugänglich.

Dagegen bereitete die Darstellung des zweiten Alkohols, des 1,1-Methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentans unerwartete Schwierigkeiten. Wenn es mir auch gelang, das entsprechende Keton, das 1,1-Methylacetylcyclopentan zu erhalten (vgl. Abschnitt III des speziellen Teils), so waren doch die Ausbeuten so gering, daß es in Anbetracht der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials ausgeschlossen erschien, das 1,1-Methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan in einer für die weitere Untersuchung ausreichenden Menge zu beschaffen.

Ich habe mich daher einem Substitutionsprodukt des 1,1-Methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentans, dem *3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan*

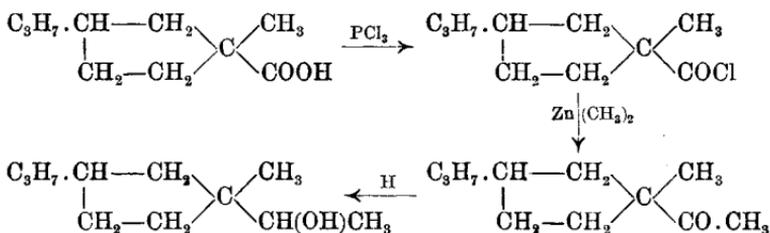


zugewandt. Dasselbe ist ausgehend von der 3-Isopropyl-1,1-methylcyclopentancarbonsäure oder Fencholsäure<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> Diese Annalen 376, 152 (1910).

<sup>2)</sup> Bouveault und Levallois, Bull. Soc. chim. [4] 7, 968 (1910); Wallach, diese Annalen 369, 63 (1910); 379, 182 (1911).

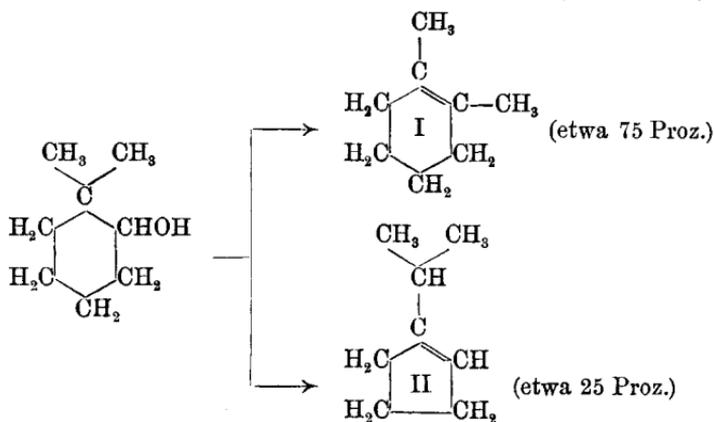
einem Aufspaltungsprodukt des Fenchons, durch Umsetzung ihres Chlorids mit Zinkmethyl und darauf folgende Reduktion des entstandenen Ketons



leicht in größerer Menge zu erhalten. Allerdings wurde hierdurch die Konstitutionsbestimmung der bei der Wasserabspaltung entstehenden Produkte wesentlich erschwert.

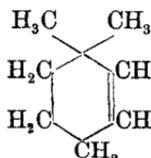
Der besseren Übersicht halber erscheint es zweckmäßig, die bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 und dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan erhaltenen Resultate sowie die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen zunächst kurz zusammen zu fassen und die ausführliche Begründung der Konstitutionsformeln in den speziellen Teil zu verlegen.

Bei der *Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1* entstehen, gleichgültig, ob dieselbe mit Chlorzink, Kaliumbisulfat oder Oxalsäure vorgenommen wird, nebeneinander zwei isomere Kohlenwasserstoffe, das 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen (I) und das  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten (II):



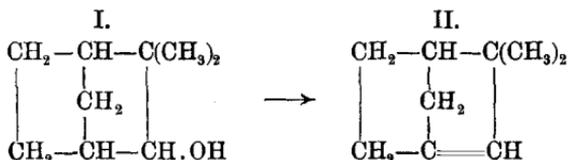
Aus den Ergebnissen der Oxydation und anderen im speziellen Teil besprochenen Reaktionen läßt sich schätzen, daß das Kohlenwasserstoffgemisch aus etwa 75 Proz. 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen und 25 Proz.  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten besteht.

Beide Kohlenwasserstoffe verdanken also ihre Entstehung einer intramolekularen Atomumlagerung. Die Bildung des 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexens verläuft unter Wanderung einer Methylgruppe, diejenige des  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentens unter *Umwandlung des sechsgliedrigen Ringes in einen fünfgliedrigen*. Es ist bemerkenswert, daß das normale Wasserabspaltungsprodukt, das 1,1-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexen



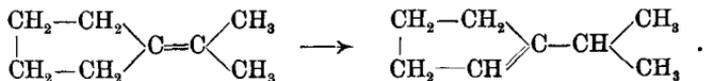
unter den obengenannten Bedingungen überhaupt nicht entsteht.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Auf Grund dieser Tatsachen erscheint es auffallend, daß das dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 in seinem molekularen Bau nahe verwandte *Camphenitol* (I) nach den Untersuchungen von Hintikka und Komppa [diese *Annalen* 387, 293 (1912)] bei der Wasserabspaltung *ausschließlich* das normale Wasserabspaltungsprodukt, das *Camphenilen* der Formel II liefern soll:



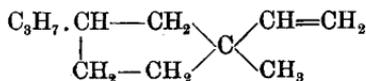
Eine Verbindung dieser Konstitution sollte zudem aus sterischen Gründen (vgl. S. 141) wenig beständig sein. Auffallend ist ferner die große Ähnlichkeit des Camphenilens mit dem ihm isomeren Santen. Auch die aus beiden Kohlenwasserstoffen durch Hydratation und anderweitige Umformungen erhaltene Substanzen zeigen in ihren Eigenschaften eine so auffallende Übereinstimmung, daß man fast an eine Identität der Verbindungen glauben sollte. Ich beabsichtige, diese Frage einer genauen Prüfung zu unterziehen.

Hinsichtlich der Bildung des  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentens ist noch zu bemerken, daß dasselbe wahrscheinlich nicht das primäre Produkt der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 darstellt, sondern erst sekundär durch Bindungsverschiebung aus dem zunächst entstehenden *Isopropylidencyclopentan* hervorgegangen ist:

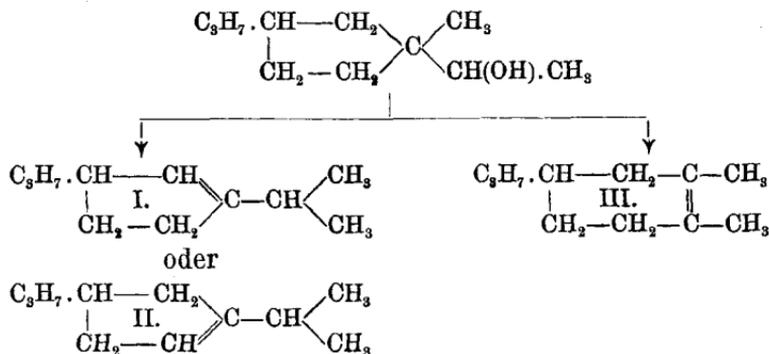


Mit welcher Leichtigkeit derartige Bindungsverschiebungen gerade bei Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung erfolgen, ist hinreichend bekannt.<sup>1)</sup>

Die Resultate der *Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan* sind den beim 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 erhaltenen sehr ähnlich. Auch in diesem Falle konnte das normale Wasserabspaltungsprodukt, das 3-Isopropyl-1,1-methylvinylcyclopentan



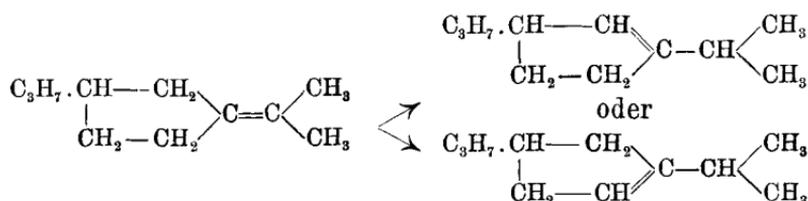
nicht nachgewiesen werden. Es entstehen vielmehr teils unter Wanderung eines Methyls, teils unter *Erweiterung des fünfgliedrigen Ringes zum sechsgliedrigen* nebeneinander das 1,3-Diisopropylcyclopenten (I oder II) und das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexen (III):



<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Wallach, diese Annalen 360, 29 (1908).

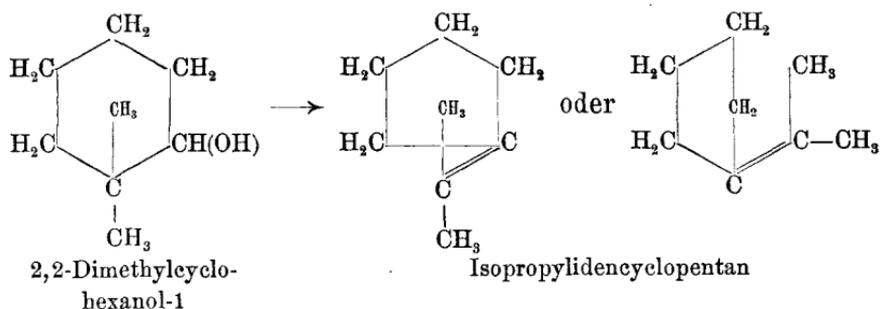
Nach den Ergebnissen der Oxydation dürfte das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexen in überwiegender Menge entstehen.

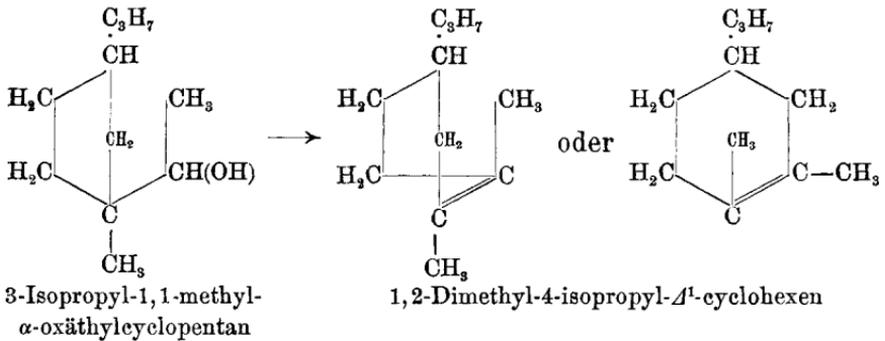
Das 1,3-Diisopropylcyclopenten ist wahrscheinlich ebensowenig wie das  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 als das primäre Produkt der Wasserabspaltung zu betrachten. Es dürfte vielmehr ebenso wie dieses erst durch nachträgliche Bindungsverschiebung aus dem zunächst entstehenden 1-Isopropyliden-3-isopropylcyclopentan hervorgegangen sein:



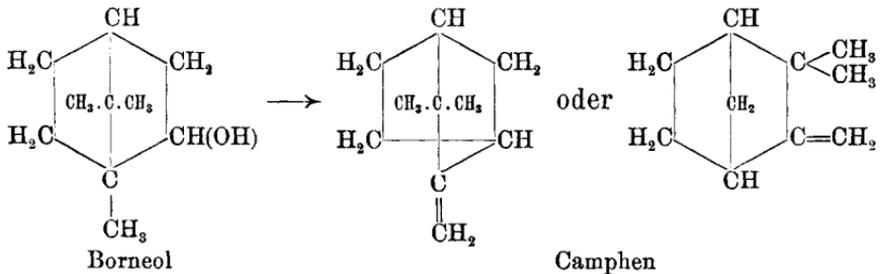
Die unter **Ringverkleinerung** verlaufende Umwandlung des 2,2-Dimethylcyclohexanols-1 in das  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten bzw. Isopropylidencyclopentan, sowie die unter **Ringerweiterung** verlaufende Umwandlung des 3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentans in das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexen stellen nun ein vollkommenes Analogon dar zu dem Übergang des Borneols in das Camphen.

Man erkennt dies am deutlichsten, wenn man diese beiden Reaktionen in der folgenden Schreibweise betrachtet:





Beide Reaktionen zusammengenommen ergeben die Umwandlung des Borneols in das Camphen:



Die verschiedene Lage der Doppelbindung beim Camphen beruht jedenfalls auf einer nachträglichen Bindungsverschiebung zugunsten eines stabileren Systems, wie ja auch das Isopropylidencyclopentan unter der Einwirkung der wasserabspaltenden Mittel in  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten umgewandelt wird.

Daß der Übergang der beiden monocyclischen Pinakolinalkohole in die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nur zum Teil mit einer Ringveränderung verbunden ist, die Umwandlung des Borneols in Camphen dagegen nahezu quantitativ in diesem Sinne verläuft, erklärt sich ungezwungen dadurch, daß von den die Ringveränderung bewirkenden Faktoren bei den monocyclischen Alkoholen nur je einer zur Geltung kommt, während beim Borneol beide in dem gleichen Sinne wirken.

Damit dürfte wohl die bei der Umwandlung des Borneols in das Camphen stattfindende Atomverschiebung in einleuchtender Weise auf die schon lange bekannte,

bei der Wasserabspaltung aus dem Pinakolinalkohol beobachtete Umlagerung zurückgeführt sein.

Es liefern diese Analogien gleichzeitig eine vortreffliche, auf ganz neuer Grundlage beruhende Bestätigung der zuerst von G. Wagner<sup>1)</sup> aufgestellten Camphenformel, wenigstens soweit es das Kohlenstoffskelett angeht. Das Vorliegen einer semicyclischen Doppelbindung, die aus diesen Reaktionen nicht entnommen werden kann, ist in neuester Zeit von E. Buchner<sup>2)</sup> in überzeugender Weise dargetan worden, so daß die Konstitution des Camphens jetzt wohl als ziemlich sicher bewiesen gelten kann.<sup>3)</sup>

Von einer vollkommenen Lösung des Problems über den Umwandlungsmechanismus des Borneols in das Camphen wird man jedoch erst dann sprechen können, wenn es gelungen ist, den Mechanismus der bei dem Übergang des Pinakolinalkohols in das Tetramethyläthylen stattfindenden Umlagerung aufzuklären.

Man hat zur Erklärung dieser Radikalwanderung angenommen<sup>4)</sup>, daß aus dem Pinakolinalkohol zunächst unter Wasserabspaltung ein unbeständiges Trimethylen-

---

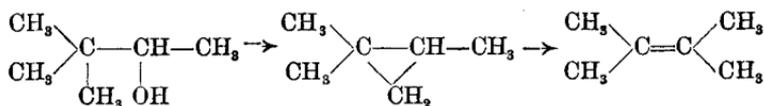
<sup>1)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. **31**, 680 (1899).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 759, 2108 (1913).

<sup>3)</sup> Einige Schwierigkeit bildet nur eine plausible Erklärung für die Umwandlung des Camphens in die *Camphensäure*, deren Konstitution durch die neuesten Untersuchungen [Hintikka, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 512 (1914); Lipp, ebenda **47**, 871 (1914); Komppa, ebenda **47**, 933 Anm. (1914)] definitiv bewiesen ist. Auf Grund der von mir beobachteten auffallend leicht erfolgenden Ringerweiterung bei der Wasserabspaltung aus cyclischen Pinakonen [diese Annalen **376**, 152 (1910); **396**, 200 (1913)] halte ich einen ähnlichen Reaktionsverlauf auch bei der Oxydation des Camphens zur Camphensäure für sehr wahrscheinlich [vgl. Lipp, diese Annalen **399**, 246 Anm. 2 (1913)]. Allerdings dürfte in diesem Falle nicht das Camphen-glykol, sondern das demselben entsprechende, wahrscheinlich primär entstehende Äthylenoxyd den Ausgangspunkt für die Umlagerung bilden. Ich beabsichtige, diese Annahme experimentell zu prüfen.

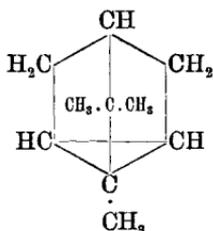
<sup>4)</sup> Zelinsky u. Zelikow, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3251 (1901).

derivat entsteht, das hierauf an anderer Stelle wieder aufgespalten wird:



Speziell zur Erklärung der Umwandlung des Borneols in das Camphen ist die Zwischenbildung eines Trimethylen-derivates wiederholt herangezogen worden.

Demgegenüber ist bereits von anderer Seite<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß der unter dieser Annahme als Zwischenprodukt auftretende tricyclische Kohlenwasserstoff



vollkommen symmetrisch gebaut ist. Das Camphen müßte also, wenn seine Bildung über diese Zwischenstufe erfolgte, optisch-inaktiv sein, was jedoch in der Regel nicht zutrifft.<sup>2)</sup>

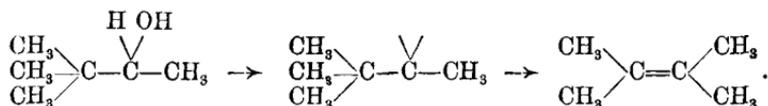
Es ist ferner von Montagne<sup>3)</sup> experimentell nachgewiesen worden, daß die Übertragung dieser Theorie auf aromatische Pinakolinalkohole zu Konsequenzen führt, die mit den Tatsachen in Widerspruch stehen.

<sup>1)</sup> Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1018 (1902).

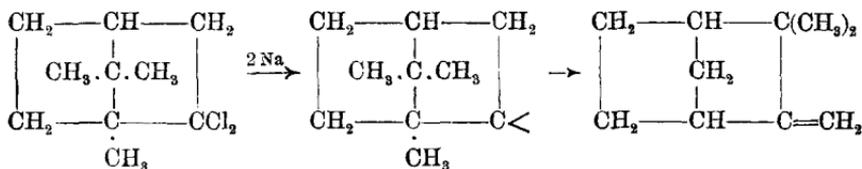
<sup>2)</sup> Auffallenderweise ist das aus optisch-aktivem *Isoborneol* gewonnene Camphen stets inaktiv [vgl. P. Lipp, Kunststoffe 1, 7 (1911)]. Es erscheint jedoch kaum angängig, für diese Umwandlung einen anderen Reaktionsmechanismus anzunehmen, als für die Bildung von Camphen aus Pinenchlorhydrat, wobei stets ein aktives Produkt erhalten wird. Man wird daher die optische Inaktivität des Camphens aus Isoborneol wohl eher auf eine allerdings auffallend leicht verlaufende Racemisation zurückführen müssen, vorausgesetzt, daß die heute allgemein angenommene Formel des Isoborneols richtig ist.

<sup>3)</sup> Rec. trav. chim. d. P. B. 25, 379 (1906).

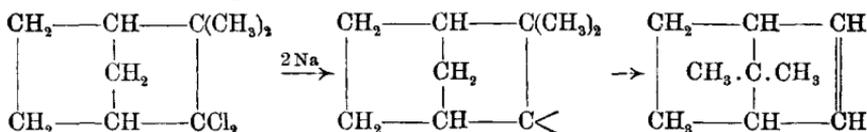
Der Wahrheit am nächsten scheint mir Tiffeneau<sup>1)</sup> gekommen zu sein, nach dessen Ansicht die Wasserabspaltung aus dem Pinakolinalkohol am gleichen Kohlenstoffatom stattfindet, worauf der Valenzausgleich unter Radikalwanderung erfolgt:



Diese Auffassung dürfte jedenfalls für die analog verlaufenden Umwandlungen des Camphendichlorids in Camphen<sup>2)</sup>,



und des Camphenilondichlorids in Apobornylen<sup>3)</sup>



beim Behandeln mit metallischem Natrium die wahrscheinlichste sein. In diesen Fällen ist die Annahme einer intermediären Bildung eines Trimethylenringes unbedingt zu verwerfen.

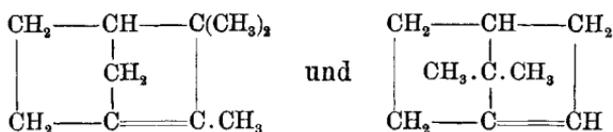
Die beiden Reaktionen zeigen ferner die bemerkenswerte gemeinsame Erscheinung, daß die Umlagerung gleichzeitig von einer Bindungsverschiebung begleitet ist.

<sup>1)</sup> *Revue générale des sciences pures et appliquées* 18, 583 (1907). Das Auftreten derartiger nicht existenzfähiger Zwischenprodukte mit zweiwertigem Kohlenstoff- oder einwertigem Stickstoffatom ist neuerdings von Stieglitz und Schroeter auch für die Hofmann-Curtiusche und Beckmannsche Umlagerung sowie damit verwandte intramolekulare Atomverschiebungen sehr wahrscheinlich gemacht worden [*Amer. chem. Journ.* 18, 751 (1896); 29, 49 (1903); *Ber. d. d. chem. Ges.* 42, 2336, 3356 (1909)].

<sup>2)</sup> Kachler u. Spitzer, *diese Annalen* 200, 340 (1880).

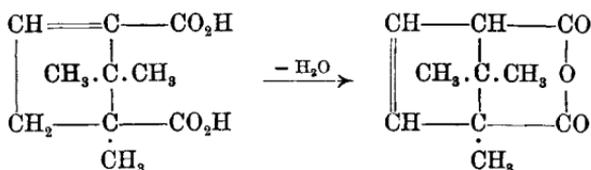
<sup>3)</sup> Hintikka u. Komppa, *diese Annalen* 387, 296 (1912).

Die beiden wahrscheinlich primär entstehenden Kohlenwasserstoffe



sind unbeständig und haben das Bestreben, unter Verschiebung der Doppelbindung in eine stabilere Form überzugehen.

Es handelt sich in diesen Fällen um eine analoge Erscheinung wie bei der Anhydridbildung der Dehydrocamphersäure, wobei, ebenfalls unter Bindungsverschiebung, das Isodehydrocamphersäureanhydrid entsteht:



Daß diese zunächst auffallende Erscheinung auf Grund stereochemischer Betrachtungen leicht zu verstehen ist, ist kürzlich von J. Bredt<sup>1)</sup> gezeigt worden, auf dessen ausführliche Darlegungen ich hier verweise.

Es erscheint fast überflüssig, zum Schlusse darauf hinzuweisen, daß die in der vorliegenden Arbeit für die Umwandlung des Borneols in Camphen angestellten Betrachtungen ohne weiteres auf die bei der Bildung des Fenchens aus dem Fenchylalkohol sich abspielenden Vorgänge übertragen werden können.

Der spezielle Teil der vorliegenden Arbeit zerfällt in folgende drei Abschnitte:

I. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem *2,2-Dimethylcyclohexanol-1*, mitbearbeitet von H. Probst.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Annalen **395**, 28 (1913); vgl. auch Moycho und Zienkowky, ebenda **340**, 26, 50 (1905).

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss., Bonn 1913.

II. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem *3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan*, mitbearbeitet von W. Mühlendyk.<sup>1)</sup>

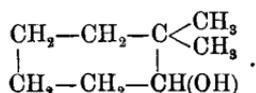
III. Darstellung des *1,1-Methylacetylcyclopentans*, mitbearbeitet von W. Mühlendyk.

### Spezieller Teil.

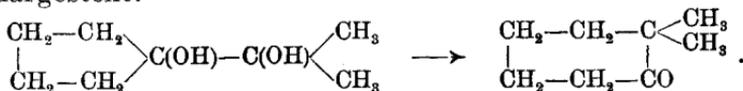
#### I. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem *2,2-Dimethylcyclohexanol-1*.

(Mitbearbeitet von *H. Probst*).

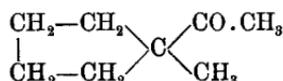
##### *2,2-Dimethylcyclohexanol-1*.



Das *2,2-Dimethylcyclohexanol-1* kann leicht durch Reduktion des entsprechenden Ketons mit Natrium und feuchtem Äther gewonnen werden. Letzteres habe ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit W. Unkel<sup>2)</sup> durch Pinakolinumlagerung des *as*-Dimethyltetramethylenglykols dargestellt:



Da die absolute Reinheit und Einheitlichkeit des als Ausgangsmaterial für die folgende Untersuchung verwendeten *2,2-Dimethylcyclohexanons* von besonderer Wichtigkeit ist, mögen einige Bemerkungen hierüber vorangeschickt werden. Vor allem galt es die Abwesenheit des *1,1-Methylacetylcyclopentans*



zu erweisen, dessen Entstehung aus dem obengenannten Pinakon a priori ebenfalls möglich ist. Dieser Nachweis wurde dadurch wesentlich erleichtert, daß es gelang, das

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss., Bonn 1914.

<sup>2)</sup> Diese *Annalen* **376**, 152 (1910).

1,1-Methylacetylcyclopentan auf anderem Wege zu synthetisieren (vgl. Abschnitt III), so daß dessen Eigenschaften direkt mit denjenigen des 2,2-Dimethylcyclohexanons-1 verglichen werden konnten. Da es sich zeigte, daß das Semicarbazon des 1,1-Methylacetylcyclopentans schon in kaltem Methylalkohol recht leicht löslich ist, in dem sich das Semicarbazon des 2,2-Dimethylcyclohexanons nur schwer löst, so wurde das gesamte für die folgenden Versuche verwendete 2,2-Dimethylcyclohexanon sorgfältig über dessen vortrefflich kristallisierendes Semicarbazon gereinigt. Wir fanden den Schmelzpunkt des Semicarbazons etwas höher als früher angegeben, nämlich bei 200—201°. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 172,4—172,5°; Siedep.<sub>14</sub> 59,4°;  $d_4^{20} = 0,9134$ ;  
 $n_D^{20} = 1,44864$ ; Molref.<sub>D</sub> ber. 36,95, gef. 37,01.

Diese Zahlen stehen in vorzüglicher Übereinstimmung mit meinen früheren Beobachtungen:

Siedep. 170,2—170,4°; Siedep.<sub>14</sub> 59,5°;  $d_4^{20} = 0,913$ ;  
 $n_D^{20} = 1,44744$ ; Molref.<sub>D</sub> gef. 36,94.

Die geringe Abweichung im Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck erklärt sich daraus, daß der Siedepunkt damals durch Sieden unter Rückfluß bestimmt war, jetzt dagegen durch direkte Destillation.

Inzwischen ist das 2,2-Dimethylcyclohexanon von Auwers und Lange<sup>1)</sup> ausgehend vom o-Kresol durch eine Reihe von Umwandlungen ebenfalls dargestellt worden. Sie beobachteten folgende Eigenschaften:

Siedep. 172—172,5°; Siedep.<sub>14,5</sub> 62,5°;  $d_4^{20} = 0,914$ .  
 $n_D^{20} = 1,4486$ .

Die Übereinstimmung in den Konstanten ist also vorzüglich. Die geringe Abweichung hinsichtlich des Siedepunktes unter vermindertem Druck darf wohl auf eine etwas verschiedene Ausführung der Destillation zurückgeführt werden. Den Schmelzpunkt des Semicarb-

<sup>1)</sup> Diese Annalen 401, 303 (1913).

azens fanden Auwers und Lange bei 197—198°. Eine uns freundlich überlassene Probe desselben ergab mit unserem Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

Danach darf die Reinheit des für die folgenden Versuche verwendeten 2,2-Dimethylcyclohexanons als einwandfrei bezeichnet werden.

Zur Umwandlung in das 2,2-Dimethylcyclohexanol werden 68 g 2,2-Dimethylcyclohexanon in 700 ccm Äther gelöst und mit 76 g drahtförmigen Natriums unter langsamem Zutropfen gesättigter Kaliumcarbonatlösung und öfterem Umschütteln reduziert. Ist alles Natrium verbraucht, so wird die ätherische Schicht abgehoben, die wäßrig-alkalische Lösung nochmals ausgeäthert, die Ätherlösungen über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Das 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 geht als dickflüssiges, farbloses Öl unter 13 mm Druck bei 72,2° konstant über. Die Ausbeute beträgt 64,5 g, ist also nahezu quantitativ. Das 2,2-Dimethylcyclohexanol ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; beim Abkühlen erstarrt es leicht und vollständig zu einer strahlig kristallinen Masse; der Erstarrungspunkt liegt bei 8°. Es besitzt einen intensiven, für die Pinakolinalkohole charakteristischen pfeffermünz- und schimmelartigen Geruch.

$$d_4^{20} = 0,9225; n_D^{20} = 1,46481.$$

0,1970 g gaben 0,5405 CO<sub>2</sub> und 0,2183 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	Gef.
C	74,92	74,83
H	12,59	12,4
Molref. <sub>D</sub>	38,47	38,39

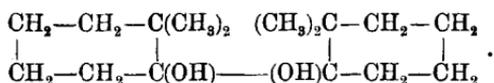
Das 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 ist vor kurzem ebenfalls von Auwers und Lange beschrieben worden. Die von ihnen mitgeteilten physikalischen Konstanten, Siedep.<sub>14</sub> 77—78°;  $d_4^{20} = 0,929$ ;  $n_D^{20} = 1,46521$ ,

weichen von den von mir beobachteten Zahlen erheblich ab. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß das von den genannten Autoren erhaltene Präparat nach ihren

eigenen Angaben nicht ganz rein gewesen ist, da es beim Abkühlen nicht vollkommen erstarrte.

Durch Einwirkung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf das 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 läßt sich kein einheitlich siedendes *Bromid* erhalten. Es vollzieht sich bereits unter diesen Bedingungen eine teilweise Umlagerung unter Wanderung einer Methylgruppe.<sup>1)</sup>

Bei der Reduktion des 2,2-Dimethylcyclohexanons bildet sich neben dem 2,2-Dimethylcyclohexanol stets in geringer Menge das entsprechende *Pinakon*,



Dasselbe krystallisiert aus Ligroin in großen durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpt. 85°.

Zur besseren Charakterisierung haben wir das *Phenylurethan des 2,2-Dimethylcyclohexanols*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O.CO.NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> dargestellt. Dasselbe bildet sich leicht beim kurzem Erwärmen des Alkohols mit Phenylisocyanat. Es krystallisiert aus Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

0,1196 g gaben 5,8 ccm Stickgas bei 19° und 763 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N	Gef.
N	5,67	5,69

#### *Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1.*

Die Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol läßt sich mit Kaliumbisulfat, wäßriger und wasserfreier Oxalsäure, Aluminiumoxyd, am besten jedoch mit Chlorzink bewirken. Zu diesem Zwecke wird das 2,2-Dimethylcyclohexanol mit der doppelten Menge gepulverten Chlorzinks am Rückflußkühler im Paraffinbade auf etwa 190° erhitzt, kurze Zeit im Sieden erhalten und dann über frisch zugegebenem Chlorzink (etwa ein Viertel

<sup>1)</sup> Vgl. Tissier, Ann. chim. et phys. [6] 29, 359 (1893). Michael, diese Annalen 379, 263 (1911). Francke, Wiener Monatsh. 34, 1893 (1913). Richard, Zentralbl. 1911 I, 60.

der angewandten Menge) abdestilliert. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff wird mit Chlorcalcium getrocknet, zur endgültigen Reinigung über metallischem Natrium erhitzt und hierauf im Ladenburgschen Kolben abdestilliert. Der Kohlenwasserstoff geht zwischen 131,5—137,5° als farbloses, schwach terpenartig riechendes, dünnflüssiges Öl über. Die Ausbeute beträgt etwa 85 Proz. d. Theorie.

0,2145 g gaben 0,6844 CO<sub>2</sub> und 0,2494 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	Gef.
C	87,18	87,02
H	12,82	13,01

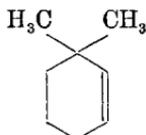
Die physikalischen Konstanten des Kohlenwasserstoffs weisen bei Verwendung verschiedener wasserabspaltender Mittel nur geringe Differenzen auf:

- I.  $d_4^{20} = 0,8131$ ;  $n_D^{20} = 1,45384$ .  
 II.  $d_4^{20} = 0,8148$ ;  $n_D^{20} = 1,45454$ .  
 III.  $d_4^{20} = 0,8162$ ;  $n_D^{20} = 1,45534$ .

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ⌈	Gef.		
		I	II	III
Molref. <sub>D</sub>	36,48	36,66	36,62	36,62

Präparat I war mittelst Kaliumbisulfat, die Präparate II und III mittelst Chlorzink dargestellt.

Der wenig konstante Siedepunkt zeigt, daß kein einheitlicher Kohlenwasserstoff vorliegt. Es läßt sich ferner aus dem Siedepunkt direkt entnehmen, daß das normale Wasserabspaltungsprodukt des 2,2-Dimethylcyclohexanols, das 1,1-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexen



nicht, oder doch nur in ganz untergeordnetem Maße entstanden ist. Dieser Kohlenwasserstoff, der von Crossley<sup>1)</sup> allerdings im Gemenge mit dem  $\Delta^3$ -Isomeren dargestellt worden ist, siedet bei 117—117,5°. Ähnlich liegt auch der Siedepunkt des 1,1-Dimethyl- $\Delta^3$ -cyclo-

<sup>1)</sup> Journ. chem Soc. 87, 1499 (1905); 89, 1556 (1907).

hexens (119,5—120,2°)<sup>1)</sup> und des 1,1-Dimethylcyclohexans (119°).<sup>2)</sup>

Eine Trennung des bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches durch fraktionierte Destillation ließ sich bei den geringen Siedepunktsdifferenzen nicht ausführen. Dagegen liefert der eine dieser Kohlenwasserstoffe ein sehr charakteristisches, leicht abscheidbares *Dibromid*, der zweite, in geringerer Menge entstehende, ein schwer lösliches, recht beständiges *Nitroschlorid*.

#### *Untersuchung des Dibromids.*

Zur Gewinnung des *Dibromids* läßt man zu einer Auflösung von 33 g Kohlenwasserstoff in 60 ccm trockenem Chloroform unter Ausschluß der Feuchtigkeit und guter Kühlung 48 g Brom in 60 ccm Chloroform langsam aus einem Kapillartrichter zutropfen. Die angewandte Brommenge wird gerade entfärbt. Das Chloroform wird hierauf im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende krystallinische *Dibromid* nach vorherigem, starkem Abkühlen rasch abgesogen und auf Ton gestrichen. Erhalten 45 g, entsprechend 55 Proz. der Theorie. Die Menge an krystallinischem *Dibromid* dürfte in Wirklichkeit größer sein, da stets ein Teil in dem nebenher entstehenden flüssigen *Dibromid* gelöst bleibt. Das *Dibromid* krystallisiert aus wenig Alkohol oder Aceton in farblosen, charakteristischen, farnkrautartig verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 150°. Es ist leicht flüchtig und besitzt einen campherartigen Geruch. Beim Reiben ballt es sich ähnlich wie Campher zusammen und kann nur unter Zusatz von einigen Tropfen Äther pulverisiert werden. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. In nicht ganz reinem Zustande wird es bald dunkel und verschmiert.

<sup>1)</sup> E. Lange, Inaug.-Diss., Greifswald 1913.

<sup>2)</sup> Crossley, Journ. chem. Soc. 87, 1487 (1905); Zelinsky, Zentralbl. 1913 II, 2126.

0,3057 g gaben 0,4259 AgBr.

	Ber. für $C_8H_{14}Br_2$	Gef.
Br	59,21	59,33

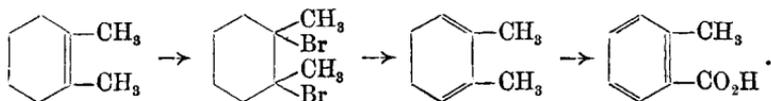
Erwärmt man das Dibromid mit der vierfachen Menge Chinolin auf  $190^\circ$ , so geht es unter Abspaltung von 2 Mol. HBr in einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften über.

Siedep.  $134-137^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8373$ ;  $n_D^{20} = 1,46928$ .

	Ber. für $C_8H_{12}Br_2$	Gef.
Molref. <sub>D</sub>	36,01	35,99

Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure entsteht glatt *o*-Toluylsäure. Man erhitzt zu diesem Zweck 1 ccm des Kohlenwasserstoffs mit 10 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salpetersäure im Einschmelzrohr  $\frac{3}{4}$  Stunden auf  $140-150^\circ$ . Das sich beim Erkalten abscheidende Öl wird bald krystallinisch. Die Krystalle werden abgesogen, durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure von anhaftenden Nitroverbindungen befreit, und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält farblose Krystallnadeln vom Schmelzp.  $105^\circ$ . Der Schmelzpunkt wurde durch Zusatz reiner *o*-Toluylsäure nicht geändert.

Die Entstehung der *o*-Toluylsäure beweist, daß in dem durch Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 entstehenden Kohlenwasserstoffgemisch zur Hauptsache ein *Tetrahydro-o-xylol* vorliegt. Nimmt man an, was von vornherein am wahrscheinlichsten ist, daß sich die Doppelbindung zwischen den beiden methylierten Kohlenstoffatomen befindet, so ist die Bildung der *o*-Toluylsäure durch folgende Formelreihe wiederzugeben:



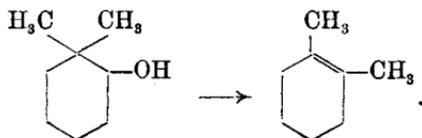
Um zu beweisen, daß in der Tat in dem dem Dibromid entsprechenden Kohlenwasserstoff das 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen vorliegt, haben wir den Kohlenwasserstoff durch Wasserabspaltung aus dem leicht aus

1,2-Methylcyclohexanon und Methylmagnesiumjodid erhältlichen 1,2-Dimethylcyclohexanol-1 dargestellt:



Das aus dem so erhaltenen 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen dargestellte Dibromid erwies sich in Schmelzpunkt und der charakteristischen Krystallform mit dem oben beschriebenen Dibromid vollständig identisch.

Es ist damit nachgewiesen, daß bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 zur Hauptsache unter Wanderung einer Methylgruppe das 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen entsteht<sup>1)</sup>:



Das 1,2-Dimethylcyclohexanol-1 sowie das aus demselben durch Wasserabspaltung entstehende 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen ist bereits von verschiedenen Seiten beschrieben worden.

Wir fanden den Siedepunkt des 1,2-Dimethylcyclohexanols-1 bei 61—63° unter 14 mm Druck (Sabatier und Mailhe: 166°).<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> In der Literatur finden sich bereits einige Beispiele für eine ähnliche Abwanderung eines Methyls von einer gem-Dimethylgruppe. Siehe z. B. Crossley [Journ. chem. Soc. 89, 875 (1906)], Übergang des 1,1-Dimethyldihydroresorcins in Dichlor-o-xylol; ferner die Bildung des 1,2-Dimethyl- $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadiens aus 1,3-Diamino-5,5-dimethylcyclohexan durch Destillation des Phosphats [Harries und Antoni, diese Annalen 328, 96 (1903); Crossley, Journ. chem. Soc. 95, 930 (1909)]. Vgl. auch die Arbeiten von Blaise und Courtot, Bull. Soc. chim. [3] 35, 589 (1906). In der Terpenreihe sind Wanderungen einer Methylgruppe beobachtet bei der Bromierung des Cyclogeraniolens [Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2432 (1899)], bei der Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Campholytsäure, der  $\alpha$ - in  $\beta$ -Campholensäure, der Camphansäure in die Isolauronolsäure (Zentralbl. 1912 I, 1003) und ähnlichen Reaktionen.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 141, 21 (1905).

In der folgenden Tabelle stellen wir die von verschiedenen Seiten am 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen beobachteten physikalischen Konstanten zusammen:

	Siedep.	d	$n_D$	Molref. <sub>D</sub> ber. 36,48
Sabatier und Mailhe Compt. rend. <b>141</b> , 21 (1905).	132°	0,841 (0°)	—	—
Zelinsky und Gorsky, Ber. d. d. chem. Ges. <b>41</b> , 2634 (1908)	135,5—136,5°	0,822 (20°)	1,458 (20°)	36,56
Wallach, diese Annalen <b>396</b> , 279 (1913)	135—137°	0,824 (20°)	1,4587 (21,5°)	36,51
Eigene Beobachtungen	136—137,5°	0,824 (20°)	1,460 (20°)	36,60

Die von uns beobachteten Konstanten können keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, da, wie sich leider erst nach Abschluß der vorliegenden Versuche herausstellte, das von der Firma Poulenc frères bezogene 1,2-Methylcyclohexanon erhebliche Mengen (10 bis 15 Proz.) Cyclohexanon<sup>1)</sup> enthält. Der auffallend niedrige von Sabatier und Mailhe beobachtete Siedepunkt darf wohl auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden.

Auch das aus dem Dibromid durch Bromwasserstoffentziehung gewonnene, weiter oben beschriebene 1,2-Dimethyl- $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadien ist vor kurzem von Haworth<sup>2)</sup> auf anderem Wege dargestellt worden. Es beansprucht insofern einiges Interesse, als nach den Untersuchungen von Piccard<sup>3)</sup> der aus dem Cantharidin durch Abbau entstehende Kohlenwasserstoff, das sogenannte Cantharen, als ein Dihydro-o-xylol anzusprechen ist. Die Eigen-

<sup>1)</sup> Das Cyclohexanon läßt sich leicht mit Hilfe seiner schwer löslichen Diacinnamylidenverbindung erkennen; vgl. Wallach, Terpene und Campher, I. Aufl., S. 438.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. **103**, 1242 (1913); vgl. auch Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 2993 (1913).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 2122 (1878); **12**, 578 (1879); **19**, 1406 (1886); Meyer, Wiener Monatsh. **18**, 393 (1897).

schaften des 1,2-Dimethyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadiens sind in der Tat denjenigen des Cantharens sehr ähnlich. Wie dieses polymerisiert es sich leicht und absorbiert lebhaft den Luftsauerstoff unter Verharzung. Allerdings ist zu bemerken, daß das von uns aus dem Dibromid gewonnene 1,2-Dimethyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadien trotz der guten Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Molekularrefraktion nicht ganz einheitlich ist. Es enthält vielmehr neben dem zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff noch erhebliche Mengen 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen, wie wir durch Darstellung des charakteristischen Dibromids leicht nachweisen konnten. Es entspricht das vollkommen den von Harries<sup>1)</sup> und anderen über die Abspaltung von Bromwasserstoff mittelst Chinolin gemachten Erfahrungen. Stets wird ein Teil des Broms einfach durch Wasserstoff substituiert.

#### *Untersuchung des Nitrosochlorids.*

Wie schon hervorgehoben, ist das 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen nicht das einzige Produkt der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1. Vielmehr entsteht neben demselben in geringer Menge ein zweiter Kohlenwasserstoff, der sich leicht in Form seines schwerlöslichen *Nitrosochlorids* abscheiden läßt. Wir verfahren zu seiner Darstellung folgendermaßen:

Zu einem Gemisch von 8,4 ccm Kohlenwasserstoff, 20 ccm Eisessig und 7,6 ccm Amylnitrit läßt man unter guter Kühlung und beständigem Umschütteln mittelst eines Kapillarhebers 17 ccm rauchende Salzsäure in 17 ccm Eisessig innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stunden zutropfen. Es fällt zuerst das Nitrosochlorid des 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexens als dunkelblaues Öl aus, später beginnt dann

<sup>1)</sup> Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 693 (1909); **45**, 809 (1912). Baeyer, diese Annalen **278**, 108 (1893). Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um einen jener intramolekular verlaufenden Oxydations- und Reduktionsprozesse, wie sie neuerdings von Wallach [diese Annalen **395**, 74 (1913)] untersucht worden sind.

die Abscheidung des krystallinischen Nitrosochlorids. Nachdem die ganze Salzsäuremenge zugegeben ist, läßt man noch einige Zeit in der Kälte stehen und fügt dann einige Tropfen Aceton hinzu, bis das ölige Nitrosochlorid gerade in Lösung gegangen ist. Die Krystalle werden abgesogen und mit Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Nitrosochlorid bildet farblose Nadeln, die geschichtet einen blauen Schimmer zeigen. Schmelzpt.  $88^{\circ}$ . Ausbeute 1,4 g entsprechend 12,8 Proz.

Da die Nitrosochloride im allgemeinen infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit zur Charakterisierung weniger geeignet sind, haben wir dasselbe durch Erwärmen mit Piperidin in alkoholischer Lösung in das entsprechende *Nitrolpiperidid*,  $C_8H_{14} \cdot NO \cdot NC_5H_{10}$ , verwandelt. Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpt.  $93,5^{\circ}$ .

0,0977 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei  $19^{\circ}$  und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{24}ON_2$	Gef.
N	12,52	12,51

Durch Erwärmen des Nitrosochlorids mit Natriumacetat und Eisessig<sup>1)</sup> und darauffolgende Spaltung des entstandenen Oxims mit verdünnter Schwefelsäure kann dasselbe in ein *Keton* umgewandelt werden. Das so erhaltene Keton besitzt die Zusammensetzung  $C_8H_{12}O$  und erweist sich durch sein Verhalten gegenüber Brom und Kaliumpermanganat als ungesättigt. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig und besitzt einen intensiven, pfefferminzartigen Geruch. Das sich rasch bildende *Semicarbazon* bildet aus Methylalkohol kleine, zu Warzen vereinigte Nadelchen vom Schmelzpt.  $203-204^{\circ}$ .

0,1024 g gaben 21,66 ccm Stickgas bei  $15^{\circ}$  und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{12}ON_2$	Gef.
N	24,89	24,94

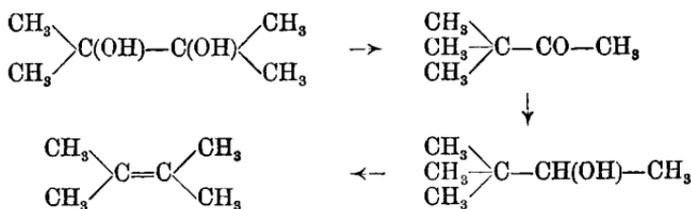
Da die Menge des zur Verfügung stehenden Ketons zu gering war, um einen Abbau zu bekannten Verbin-

<sup>1)</sup> Wallach, diese *Annalen* **360**, 42 (1908).

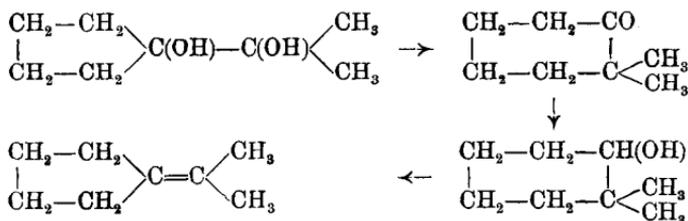
dungen mit Sicherheit zu gewährleisten, versuchten wir die in Frage kommenden Verbindungen auf anderem Wege synthetisch aufzubauen.

Wir gingen dabei von folgender Überlegung aus:

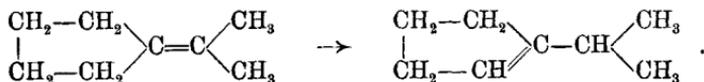
Das Pinakon kann über das Pinakolin und den Pinakolinalkohol in das dem Pinakon analog gebaute Tetramethyläthylen umgewandelt werden:



Es erschien danach eine analoge Reaktionsfolge beim as-Dimethyltetramethylenglykol nicht ausgeschlossen, die über das 2,2-Dimethylcyclohexanon und 2,2-Dimethylcyclohexanol zurück zum Isopropylidencyclopentan führen mußte:



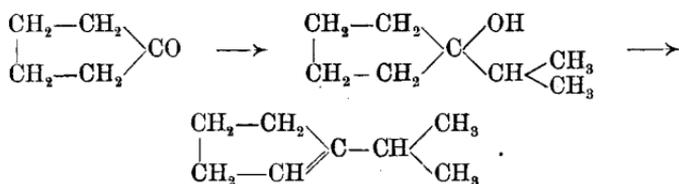
Hierbei war zu berücksichtigen, daß sich das Isopropylidencyclopentan, falls es überhaupt entstand, unter der Einwirkung des zur Wasserabspaltung verwendeten Chlorzinks unter Verschiebung der semicyclischen Doppelbindung in  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten umlagern würde:



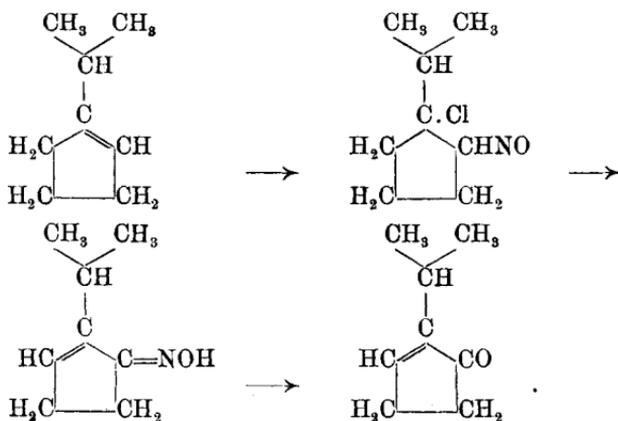
Es konnte danach bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol das Auftreten des  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentens erwartet werden.

Wir haben daher das  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten durch Kondensation von Cyclopentanon mit Isopropylmagnesium-

jodid und darauffolgende Wasserabspaltung aus dem zunächst entstehenden *1,1-Isopropylcyclopentanol* dargestellt:



Das aus dem  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten leicht erhältliche Nitrosochlorid erwies sich nun in der Tat identisch mit dem aus dem Wasserabspaltungsprodukt des 2,2-Dimethylcyclohexanols gewonnenen Präparate. Ebenso zeigten die aus beiden Nitrosochloriden durch Umsetzung mit Piperidin dargestellten Nitropiperidide in Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt so vollkommene Übereinstimmung, daß an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann. Endlich konnte das Nitrosochlorid in gleicher Weise wie oben angegeben in das ungesättigte Keton  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$  umgewandelt werden. Dasselbe ist nunmehr als *2-Isopropyl- $\Delta^2$ -cyclopentenon* anzusprechen und seine Bildung durch folgendes Schema wiederzugeben:



Das 2-Isopropyl- $\Delta^2$ -cyclopentenon ist bindungsisomer mit dem kürzlich von Wallach<sup>1)</sup> dargestellten 2-Iso-

<sup>1)</sup> Diese Annalen 394, 368 (1912).

propylidencyclopentanon und stellungsisomer mit dem Tanacetophon<sup>1)</sup> oder 3-Isopropyl- $\Delta^2$ -cyclopentenon.

Bei der Darstellung des  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentens haben wir einige erwähnenswerte Beobachtungen gemacht:

Die Kondensation von Isopropylmagnesiumjodid mit Cyclopentanon verläuft überraschend schlecht. Aus 70 g Cyclopentanon, 150 g Isopropyljodid und 21 g Magnesium erhielten wir nur 16 g noch nicht ganz reines 1,1-Isopropylcyclopentanol als farbloses, stark pfefferminzartig riechendes Öl vom Siedep.  $73^{\circ}$  unter 16 mm Druck.

0,1672 g gaben 0,4609 CO<sub>2</sub> und 0,1904 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	Gef.
C	74,93	75,18
H	12,58	12,74

Das Hauptreaktionsprodukt bildet ein schwach gelblich gefärbtes, intensiv riechendes Öl vom Siedepunkt  $115-120^{\circ}$  unter 10—11 mm Druck. Die Verbindung erweist sich gegenüber Brom und Kaliumpermanganat als ungesättigt und liefert ein Oxim vom Schmelzp.  $126^{\circ}$ .

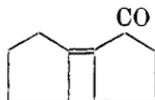
0,1543 g gaben 0,4514 CO<sub>2</sub> und 0,1329 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	Gef.
C	79,85	79,79
H	9,40	9,64

$d_4^{20} = 1,0091$ ,  $n_D^{20} = 1,51883$ .

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sup>⌈</sup>	Gef.
Molref. <sub>D</sub>	43,52	45,14

Diese Daten lassen die Verbindung zweifellos als das bereits mehrfach beschriebene<sup>2)</sup> 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon



<sup>1)</sup> Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3350 (1892); 30, 439 (1897).

<sup>2)</sup> Wislicenus, diese Annalen 275, 313 (1893); Wallach, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2963 (1896), diese Annalen 389, 178 (1912).

erkennen, entstanden durch Wasserabspaltung aus zwei Molekülen Cyclopentanon. Das Isopropylmagnesiumjodid hat also in diesem Falle hauptsächlich als Kondensationsmittel gewirkt. Wie weiter unten gezeigt wird, tritt die gleiche Nebenreaktion, wenn auch in weit geringerem Grade, auch bei der Kondensation von Methylmagnesiumjodid mit Cyclopentanon auf.<sup>1)</sup>

Das aus dem 1,1-Isopropylcyclopentanol durch Erhitzen mit Chlorzink erhaltene  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten<sup>2)</sup> bildet ein terpenartig riechendes, leicht flüchtiges Öl vom Siedep. 131,4—133,4°.

$$d_4^{20} = 0,8141, \quad n_D^{20} = 1,45064.$$

0,1501 g gaben 0,4787 CO<sub>2</sub> und 0,1746 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	Gef.
C	87,18	86,98
H	12,82	13,01
Molref. <sub>D</sub>	36,48	36,39

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, daß der bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol entstehende Kohlenwasserstoff aus einem Gemisch von 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen und  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten besteht.<sup>3)</sup>

Da die Ausbeute an Nitrosochlorid aus reinem  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten 50—60 Proz. beträgt, so ergibt sich aus den oben mitgeteilten Zahlen das Mengenverhältnis von  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten zu 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen wie etwa 1:3.

Diese Schlußfolgerungen werden bestätigt durch die

<sup>1)</sup> Eine ähnliche kondensierende Wirkung ist bei den Zinkalkylen bereits beobachtet; vgl. Pawlow, diese Annalen 188, 126 (1877); Granichstädten und Werner, Wiener Monatsh. 22, 326 (1901).

<sup>2)</sup> Dasselbe ist bereits von Wallach [diese Annalen 353, 308 (1907)] kurz erwähnt.

<sup>3)</sup> Auf Grund dieses Ergebnisses darf das von Wallach [diese Annalen 329, 88 (1903)] durch Wasserabspaltung aus dem Puleol (2,2,5-Trimethylcyclohexanol) erhaltene Pulenen mit ziemlicher Sicherheit als ein Gemisch von 1,2,4-Trimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen und 1,3-Methylisopropylcyclopenten angesprochen werden.

in der folgenden Tabelle wiedergegebene Zusammenstellung der physikalischen Daten der in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe.

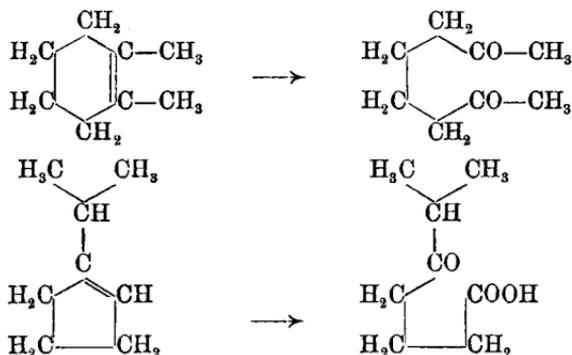
	Siedepunkt	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen . .	135,5—137,5°	0,821	1,460
$\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten . . .	131,4—133,4°	0,8141	1,45064
Kohlenwasserstoff aus 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 . . . .	131,5—137,5°	0,8162	1,45534

Wie man sieht, liegen die Zahlen des aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches zwischen den für das 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen und das  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten gefundenen Werten.

*Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches mittelst Ozon.*

Die im vorhergehenden mitgeteilten Ergebnisse werden in jeder Beziehung bestätigt durch die Resultate, welche bei der Oxydation des aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches mittelst Ozon gewonnen wurden.

Es entstehen hierbei, abgesehen von geringen Mengen eines nicht isolierten Ketonaldehydes, das 2,7-Diketoocetan und  $\gamma$ -Isobutyrylbuttersäure. Die Verbindungen können nur aus dem 1,2-Dimethyl- $\Delta^1$ -cyclohexen bzw. dem  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopenten entstanden sein:

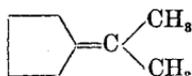


Das bereits mehrfach beschriebene 2,7-Diketoocetan konnte durch seine charakteristischen Eigenschaften

leicht identifiziert werden. Die noch unbekannte  $\gamma$ -Isobutyrylbuttersäure stellten wir zum Vergleich durch Oxydation des oben beschriebenen, synthetisch gewonnenen  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentens dar und konnten ihre Identität durch Umwandlung in das vortrefflich kristallisierende Semicarbazon erweisen.

Wir geben in Nachfolgendem die experimentellen Einzelheiten des Oxydationsverlaufes.

25 g des Kohlenwasserstoffgemisches werden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser so lange ozonisiert, bis eine herausgenommene Probe Brom nicht mehr entfärbte. Das entstandene Ozonid wird durch vorsichtiges Erhitzen der Eisessiglösung zersetzt und der Eisessig größtenteils im Vakuum abdestilliert. Mit den Essigsäuredämpfen gehen geringe Mengen einer leicht flüchtigen, ketonartig riechenden Verbindung über, die wir für *Cyclopentanon* halten, obgleich uns eine genaue Identifizierung bei der außerordentlich geringen Substanzmenge nicht gelang. Das Auftreten von Cyclopentanon würde beweisen, daß in dem Kohlenwasserstoffgemisch geringe Mengen *Isopropylidencyclopentan*



enthalten sind, das, wie schon im theoretischen Teile hervorgehoben wurde, als das *primäre* Dehydratationsprodukt des 2,2-Dimethylcyclohexanols anzusehen ist.

Die nach dem Abdestillieren des Eisessigs zurückbleibenden Oxydationsprodukte können durch Behandlung mit Sodalösung in einen *neutralen* und einen *sauer* reagierenden Bestandteil getrennt werden.

*Der neutrale Anteil* bildet ein gelblich gefärbtes Öl, das ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduziert, fuchsinschweifige Säure rötet, also typische Aldehydreaktionen zeigt. Wir haben den Aldehyd seiner geringen Mengen wegen nicht isolieren können, doch liegt wohl zweifellos der der gleichzeitig entstehenden

$\gamma$ -Isobutyrylbuttersäure entsprechende  $\gamma$ -Isobutyrylbutyr-  
aldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$  vor.

Bei der Destillation im Vakuum geht fast das gesamte Öl unter 15 mm Druck zwischen  $115^\circ$  und  $125^\circ$  als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über (13 g). Das Destillat erstarrt leicht beim Abkühlen und kann durch Krystallisation aus Petroläther in farblosen Krystallblättchen vom Schmelzp.  $44^\circ$  erhalten werden. Das sich fast augenblicklich bildende *Disemicarbazon* schmilzt nach dem Auskochen mit Alkohol oder nach dem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig bei  $222^\circ$  unter Zers.

Für das *2,7-Diketoocetan* finden sich in der Literatur<sup>1)</sup> folgende mit unseren Beobachtungen vorzüglich übereinstimmenden Angaben: Farblose Blättchen aus Petroläther, vom Schmelzp.  $44^\circ$  und Siedep.<sub>10</sub>  $114^\circ$ . Schmelzpunkt des *Disemicarbazons*  $223^\circ$ . Im auffallenden Gegensatz hierzu steht nur eine Angabe von Blaise und Köhler<sup>2)</sup>, die den Schmelzpunkt des *Disemicarbazons* nach der Krystallisation aus Eisessig bei  $260^\circ$  fanden. Wir haben diesen hohen Schmelzpunkt ebenfalls zweimal an unseren Präparaten beobachtet; doch wandelten sich die Präparate beim längeren Aufheben im Exsiccator von selbst in die bei  $223^\circ$  schmelzende Form um. Ob hier ein Fall von Stereoisomerie vorliegt, oder ob das *Disemicarbazon* einer intramolekularen Kondensation zum *Semicarbazidsemicarbazon* des 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^1$ -cyclopentens unterliegt<sup>3)</sup>, haben wir bisher nicht weiter untersucht.

*Der saure Anteil der Oxydationsprodukte, der keine*

<sup>1)</sup> Marshall u. Perkin, Journ. chem. Soc. 57, 241 (1890); Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 656 (1900).

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. [4] 5, 684 (1909).

<sup>3)</sup> Vgl. Harries, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 785 (1914). Die Verwirrung wird dadurch noch größer, daß für das *Semicarbazon* des 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^1$ -cyclopentens ebenfalls zwei ganz verschiedene Schmelzpunkte angegeben werden. Blaise u. Köhler [Bull. Soc. chim. [4] 7, 659 (1910)] fanden denselben zu  $180^\circ$ , Haworth [Journ. chem. Soc. 103, 1249 (1913)] zu  $221^\circ$ .

Aldehydreaktionen zeigte, bildet leicht ein *Semicarbazon*, das aus Alkohol in schönen, durchsichtigen, zugespitzten Prismen krystallisiert. Zersetzungsp. 185,5°.

0,3276 g verbrauchten 15,31 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

0,1024 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 17° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}O_3N_3$	Gef.
N	19,57	19,83
Äquiv.	215,2	214

Da wir das gleiche Produkt bei der Oxydation des  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentens erhielten, so kann nur das Semicarbazon die  $\gamma$ -*Isobutyrylbuttersäure*  $(CH_3)_2:CH-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H$  vorliegen.

Bei der Oxydation des  $\Delta^1$ -Isopropylcyclopentens erhielten wir nebenher den schon oben erwähnten  $\gamma$ -*Isobutyrylbutyraldehyd*, dessen *Disemicarbazon* nach dem Auskochen mit Methylalkohol bei 214° unter Zersetzung schmilzt.

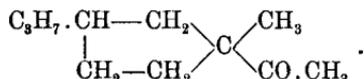
0,0824 g gaben 23,2 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2N_6$	Gef.
N	32,86	33,07

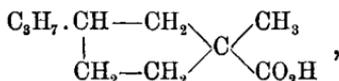
## II. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan.

(Mitbearbeitet vom *W. Mühlendyk*.)

*3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan*,



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des oben genannten Ketons diente die von Wallach<sup>1)</sup> bei der Spaltung des Fenchons mit Ätzkali entdeckte *Fencholsäure* oder 3-Isopropyl-1,1-methylcyclopentancarbonsäure

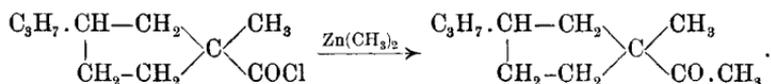


<sup>1)</sup> Diese Annalen 369, 71 (1910).

deren Konstitution durch Abbau und Synthese einwandfrei bewiesen ist.<sup>1)</sup>

Das ebenfalls schon von Wallach dargestellte *Fencholsäurechlorid* entsteht leicht beim Erwärmen der Säure mit Phosphortrichlorid. Wir fanden in Übereinstimmung mit seinen Angaben den Siedepunkt bei 100° unter 15 mm Druck.

Zur Darstellung des *3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentans* wurde das Fencholsäurechlorid in üblicher Weise mit Zinkmethyl umgesetzt:



Zu einem Gemisch von 20 g Zinkmethyl und 70 ccm Äther, das sich in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben mit seitlich angeschmolzenem Kühler befindet, läßt man langsam 39,5 g Fencholsäurechlorid eintropfen. Die im Anfang schwache, durch gelindes Erwärmen unterstützte Reaktion wird nach etwa einstündigem Stehen häufig so lebhaft, daß Kühlung mit Eis erforderlich ist. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig mit Eis zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die abgehobene ätherische Lösung getrocknet, und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende *3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan* geht unter 18 mm Druck bei 103—104° als farbloses, leicht flüssiges Öl von starkem campher- und terpenartigem Geruch über. Ausbeute 33 g, entsprechend 88 Proz. der Theorie.

$$d_4^{20} = 0,8881, \quad n_D^{20} = 1,44874.$$

0,0953 g gaben 0,2738 CO<sub>2</sub> und 0,1023 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	Gef.
C	78,50	78,36
H	11,98	12,01
Molref. <sub>D</sub>	50,81	50,76

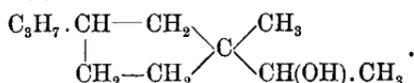
<sup>1)</sup> Wallach, diese Annalen **379**, 182 (1911); Bouveault und Levallois, Bull. Soc. chim. [4] **7**, 968 (1910).

Das sich leicht bildende *Semicarbazon* krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in schönen, großen Prismen vom Schmelzp. 130°.

0,1236 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 20,5° und 764 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> ON <sub>3</sub>	Gef.
N	18,66	18,84

*3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan,*



In einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben werden 20 g 3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan in 120 ccm Äther gelöst und mit 16,4 g Natrium unter langsamem Zusatz gesättigter Kaliumcarbonatlösung reduziert. Wenn alles Natrium verbraucht ist, wird die ätherische Schicht von der wäßrigen Lauge getrennt, letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Lösungen über Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Das *3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan* geht unter 16 mm Druck bei 108° als farbloses, dickflüssiges Öl über. Es besitzt einen intensiven, angenehm erfrischenden Blumengeruch. Ausbeute 16 g, entsprechend 78 Proz. der Theorie.

$$d_4^{20} = 0,8915, \quad n_D^{20} = 1,46013.$$

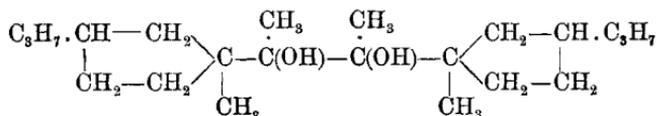
0,2206 g gaben 0,6259 CO<sub>2</sub> und 0,2570 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	Gef.
C	77,57	77,38
H	13,03	13,03
Molref. <sub>D</sub>	52,32	52,29

Der bei der Destillation des 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentans verbleibende Rückstand erstarrt bei längerem Stehen krystallinisch. Durch Aufstreichen auf Ton und Krystallisation aus Alkohol erhält man kleine prismatische Nadeln vom Schmelzp. 85–86°.

Die Verbindung stellt laut der Elementaranalyse

das aus dem 3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan entstandene *Pinakon* von folgender Konstitutionsformel dar:



0,1019 g gaben 0,2908 CO<sub>2</sub> und 0,1126 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	78,03	77,83
H	12,51	12,36

*Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan.*

Die Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan wurde in der gleichen Weise ausgeführt wie beim 2,2-Dimethylcyclohexanol-1. Wir erhielten eine Ausbeute von 92 Proz. der Theorie. Der erhaltene Kohlenwasserstoff geht unter 19 mm Druck zwischen 84° und 87° als farblose, leicht bewegliche, terpenartig riechende Flüssigkeit über.

Die physikalischen Konstanten der zwischen 84—85° und 85—87° unter 19 mm Druck siedenden Fraktionen sind folgende:

- I. Siedep.<sub>19</sub> 84—85°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,822; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,45954.  
 II. Siedep.<sub>19</sub> 85—87°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,825; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,46112.

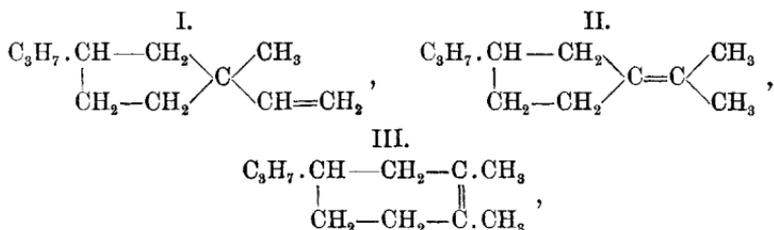
	Ber. für	Gef.	
	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> ⌈	I	II
Molref. <sub>D</sub>	50,33	50,65	50,62

Eine Verbrennung wurde von der Fraktion I ausgeführt.

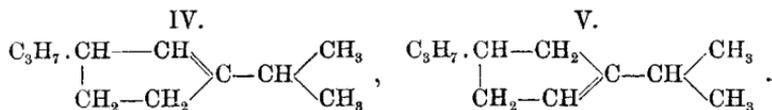
- I. 0,2007 g gaben 0,6350 CO<sub>2</sub> und 0,2391 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1072 g „ 0,3393 CO<sub>2</sub> „ 0,1281 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	I	II
C	86,75	86,29	86,32
H	13,25	13,33	13,38

Bei der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan konnten folgende drei Kohlenwasserstoffe entstehen:



je nachdem die Wasserabspaltung ohne Umlagerung (I), unter Wanderung einer Methylgruppe (II), oder unter Wanderung einer dem Ring angehörenden Methyleneinheit (III) erfolgte. Hierbei war noch zu berücksichtigen, daß unter dem Einfluß des zur Wasserabspaltung verwendeten Chlorzinks eine Umlagerung des 3-Isopropylisopropylidencyclopentans (II) unter Verschiebung der semicyclischen Doppelbindung in ein 1,3-Diisopropylcyclopenten erfolgen konnte, für das die folgenden beiden Formeln in Betracht kommen:



Wie aus den oben mitgeteilten physikalischen Konstanten direkt ersichtlich ist, handelt es sich bei dem vorliegenden Kohlenwasserstoff um ein Gemisch isomerer Verbindungen, die wegen ihres fast zusammenfallenden Siedepunktes durch fraktionierte Destillation nicht voneinander getrennt werden können.

Da es uns nicht gelang, irgendwelche krystallinischen Derivate (Dibromid, Nitrosochlorid, Nitrosit, Nitrosat) zu erhalten, unternahmen wir zur Aufklärung der Konstitution die

*Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches mittelst Ozon.*

Zu diesem Zwecke wurden 107 g Kohlenwasserstoff in 250 ccm Eisessig gelöst und in der weiter oben angegebenen Weise ozonisiert. Der nach dem Zersetzen des Ozonids und Abdestillieren des Eisessigs hinterbleibende Rückstand wurde durch Behandeln mit Soda-lösung in einen *sauren* und einen *neutralen* Anteil getrennt.

Die neutralen Oxydationsprodukte.

Die neutralen Oxydationsprodukte (80 g), die den weitaus größten Teil ausmachen, bestehen aus einem Gemisch verschiedener Substanzen, die sich durch Destillation unter 21 mm Druck in einen von 120—130° und einen von 135—150° siedenden Anteil zerlegen lassen.

Der niedrig siedende Anteil liefert leicht und in reichlicher Menge ein *Semicarbazon*, das aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 186° krystallisiert. Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. Seine Zusammensetzung ist C<sub>11</sub>H<sub>18</sub> (:N.NH.CONH<sub>2</sub>).

I. 0,2126 g gaben 0,5015 CO<sub>2</sub> und 0,1835 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1834 g „ 19,95 cem Stickgas bei 19° u. 756 mm Druck.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ON <sub>3</sub>	Gef.	
		I	II
C	64,52	64,33	—
H	9,48	9,65	—
N	18,83	—	18,99

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit verdünnter Oxalsäure regenerierte *Keton* bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl von angenehmem, an Ionon erinnernden Geruch. Sein Siedepunkt liegt konstant bei 116° unter 11 mm Druck.

d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,914; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,47722.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	Gef.
Molref. <sub>D</sub>	50,34	51,38

0,1243 g gaben 0,3626 CO<sub>2</sub> und 0,1223 H<sub>2</sub>O.

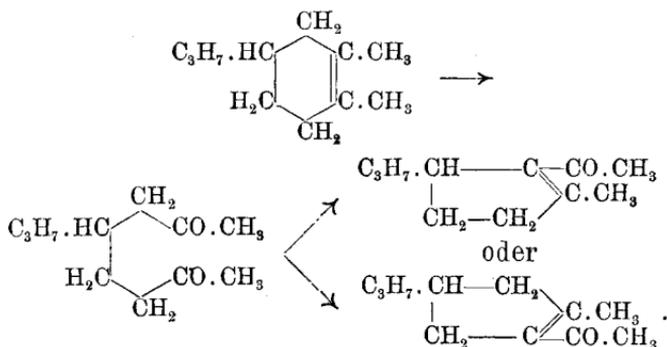
	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	Gef.
C	79,45	79,56
H	10,92	11,01

Das Keton erweist sich überraschenderweise als ungesättigt, indem Brom und Kaliumpermanganat von demselben momentan entfärbt werden. Zu dem gleichen Resultat führt die aus den mitgeteilten physikalischen Konstanten berechnete Molekularrefraktion, die gleichzeitig den sicheren Schluß gestattet, daß ein α,β-un-

gesättigtes Keton vorliegt, da nur so die auffallend hohe Exaltation erklärlich ist.

Es ist von vornherein klar, daß ein derartiges ungesättigtes Keton nicht das primäre Produkt der Ozonisation sein kann, daß es vielmehr erst durch einen nachträglichen Kondensationsprozeß, wahrscheinlich unter der Einwirkung des siedenden Eisessigs entstanden ist.

Vollkommen ungezungen erklärt sich die Bildung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{18}O$  unter der Annahme, daß aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan bei der Wasserabspaltung *unter Erweiterung des fünfgliedrigen Ringes zum sechsgliedrigen* das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexen (vgl. oben Formel III) entstanden ist. Dasselbe liefert bei der Oxydation mittelst Ozon das 4-Isopropyl-2,7-diketo-octan, das sich nach Art der 1,6-Diketone<sup>1)</sup> unter Wasser Austritt zu einem *Isopropylmethylacetylcyclopenten* kondensiert, für das zwei Formeln zur Auswahl stehen:



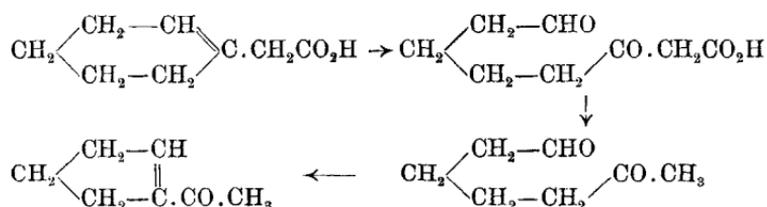
Welche von beiden Formeln dem Keton zuzuschreiben ist, konnte bisher nicht entschieden werden. Daß das Keton in der Tat ein Methylketon ist, ergibt sich daraus, daß es beim Erwärmen mit Natriumhypobromit unter reichlicher Bildung von Bromoform bzw. Tetrabromkohlenstoff zu einer Säure oxydiert wird. Wir vermochten dieselbe bisher leider nicht in reinem Zustande abzuscheiden,

<sup>1)</sup> Blaise und Köhler, *Compt. rend.* **148**, 852 (1909).

da anscheinend zum Teil bromhaltige Produkte entstanden waren.

Die Bildung eines ungesättigten Ketons bei der Oxydation des 1,2-Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexens erscheint auf Grund dieser Auffassung nicht mehr merkwürdig, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit der Adipindialdehyd in Cyclopentaldehyd<sup>1)</sup>, das 2,7-Diketo-octan in 1,2-Methylacetyl- $\Delta^1$ -cyclopenten<sup>2)</sup> übergeht.

Ein besonders treffendes Beispiel für einen völlig analogen Reaktionsverlauf liefert die von Wallach und Perkin<sup>3)</sup> untersuchte Oxydation der  $\Delta^1$ -Cyclohexenessäure. Dieselbe liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben der  $\delta$ -Acetylvaleriansäure das durch innere Kondensation und Kohlendioxydabspaltung entstandene  $\Delta^1$ -Acetylcyclopenten:



Man darf danach wohl mit Recht bei der Oxydation des 1,2 Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexens einen ähnlichen Reaktionsverlauf annehmen.

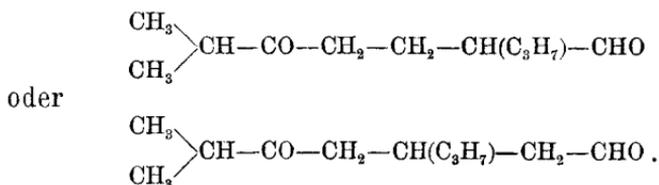
Die Annahme wird noch gestützt durch die Untersuchung der *höher siedenden* Anteile der neutralen Oxydationsprodukte.

Dieselben enthalten wie aus ihrem Reduktionsvermögen hervorgeht, geringe Mengen aldehydischer Produkte, wahrscheinlich den der weiter unten beschriebenen Ketonsäure entsprechenden Ketonaldehyd:

<sup>1)</sup> Harries und von Splawa-Neymann, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 693 (1909).

<sup>2)</sup> Marshall und Perkin, Journ. chem. Soc. **57**, 242 (1890).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 145 (1909). Vgl. Haworth, Perkin und Wallach, diese Annalen **399**, 164 (1913). Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 785 (1914). Semmler, ebenda **41**, 867 (1908).



Den Hauptbestandteil bildet jedoch das primäre Oxydationsprodukt des 1,2-Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexens, das *4-Isopropyl-2,7-diketoctan*. Wenn es uns auch nicht gelungen ist, dieses Diketon in reiner Form zu isolieren, so darf sein Vorliegen aus folgenden Tatsachen wohl mit Sicherheit gefolgert werden. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit findet reichliche Bromoformabspaltung statt, ein Beweis für das Vorliegen eines Methylketons. Erwärmt man die hochsiedenden Oxydationsprodukte einige Zeit mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, so gehen sie bis auf einen kleinen Rest in das *niedrig siedende*, oben beschriebene Isopropylmethylacetylcyclopenten über. Gerade diese letzte Tatsache dürfte mit hinreichender Sicherheit beweisen, daß das ungesättigte Keton durch intramolekulare Kondensation aus dem primär entstehenden 4-Isopropyl-2,7-diketoctan hervorgegangen ist.

*Daraus folgt aber, daß bei der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclohexen entstanden ist.*

#### *Die sauren Oxydationsprodukte.*

Der relative kleine saure Anteil der Oxydationsprodukte besteht zur Hauptsache aus einer unter 16 mm Druck zwischen 180—186° siedenden Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Ausbeute 15 g.

I. 0,2471 g verbrauchten 12,1 cem  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge,

II. 0,1589 g gaben 0,3831  $\text{CO}_2$  und 0,1413  $\text{H}_2\text{O}$ .

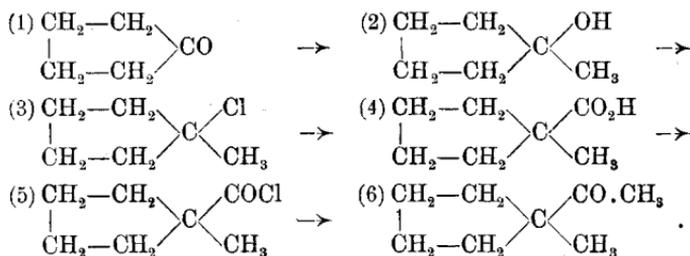
	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$	I	II
C	65,95	65,75	—
H	10,07	9,95	—
Äquiv.	200	—	204



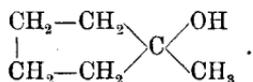
mögen im Anschluß an die vorstehenden Untersuchungen mitgeteilt werden, wenn auch dieser Zweck, wie schon im theoretischen Teil erwähnt wurde, nicht vollständig erreicht worden ist. Wir können uns dabei kurz fassen, da ein großer Teil der dargestellten Substanzen schon von anderer Seite beschrieben ist, zum Teil allerdings erst längere Zeit nach Abschluß unserer Versuche.

Zur Darstellung des *1,1-Methylacetylcyclopentans*, das durch Reduktion in das *1,1-Methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan* übergeführt werden sollte, haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

Das durch Umsetzung von Cyclopentanon(1) mit Methylmagnesiumjodid leicht erhältliche *1,1-Methylcyclopentanol*(2) läßt sich durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure glatt in das *1,1-Methylchlorcyclopentan*(3) überführen. Die Magnesiumverbindung des letzteren liefert bei der Behandlung mit  $\text{CO}_2$  die *1,1-Methylcyclopentan-carbonsäure*(4) deren Chlorid(5) mit Zinkmethyl das *1,1-Methylacetylcyclopentan*(6) ergibt. Folgendes Formelschema erläutert den Gang der Synthese:



*1,1-Methylcyclopentanol,*



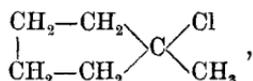
Dasselbe ist bereits von Zelinsky und Namjetkin<sup>1)</sup> und neuerdings von Tschitschibabin<sup>2)</sup> beschrieben worden. Wir erhielten das *1,1-Methylcyclopentanol* in

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2683 (1902).

<sup>2)</sup> Zentralbl. **1913** I, 2028.

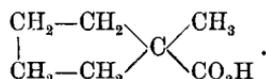
einer Ausbeute von 62 Proz. als farbloses, rasch erstarrendes Öl vom Siedep. 51—53° unter 16 mm Druck. Nebenher bilden sich, ähnlich wie bei der Darstellung des 1,1-Isopropylcyclopentanol, höher siedende Produkte, die durch Selbstkondensation des Cyclopentanons unter der kondensierenden Einwirkung des Methylmagnesiumjodids entstanden sind.

*1,1-Methylchlorcyclopentan,*



entsteht leicht beim Sättigen des 1,1-Methylcyclopentanol mit gasförmiger Salzsäure in der Kälte. Farbloses, dünnflüssiges Öl vom Siedep. 71° unter 138 mm Druck.  $d_{20} = 0,9633$ ,  $n_D^{20} = 1,44593$ . Markownikoff<sup>1)</sup> fand den Siedepunkt bei 97° unter 349 mm Druck.

*1,1-Methylcyclopentancarbonsäure,*



Man erhält die Säure durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die zweckmäßig in der Kälte dargestellte Magnesiumverbindung des 1,1-Methylchlorcyclopentans. Die Ausbeute ist nicht besonders gut, da stets nebenher durch Salzsäureabspaltung  $\Delta^1$ -Methylcyclopenten gebildet wird.<sup>2)</sup> Wir erhielten aus 53 g 1,1-Methylchlorcyclopentan 12 g reine Säure. Ist das Chlorid nicht absolut rein, so versagt die Reaktion zuweilen vollkommen. Die *1,1-Methylcyclopentancarbonsäure* bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl vom Siedep. 116—117° unter 16 mm Druck.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Annalen 307, 360 (1899).

<sup>2)</sup> Ähnliche Erfahrungen wurden bei Verwendung tertiärer Alkylhaloide bei der Grignardschen Reaktion schon wiederholt gemacht. Bouveault, Zentralbl. 1904 I, 1644; Tschelinzew, ebenda 1904 II, 183.

<sup>3)</sup> Tschitschibabin (Zentralbl. 1913 I, 2028) fand: Siedepunkt 219—219,5°,  $d_4^{20} = 1,0218$ .

$d_{20} = 1,0211$ ,  $n_D^{20} = 1,45294$ .

0,1084 g gaben 0,2601 CO<sub>2</sub> und 0,0908 H<sub>2</sub>O.

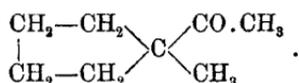
	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	65,57	65,44
H	9,45	9,37

Das aus der Säure durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid erhaltene *Chlorid* siedet bei 61° unter 15 mm Druck.

0,2252 g gaben 0,4716 CO<sub>2</sub> und 0,1554 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> OCl	Gef.
C	57,32	57,11
H	7,57	7,72

*1,1-Methylacetylcyclopentan,*



Die Umsetzung des 1,1-Methylcyclopentancarbonsäurechlorids mit Zinkmethyl verlief überraschend schlecht. Es bildet sich nur eine geringere Menge an 1,1-Methylacetylcyclopentan, während die Hauptmenge in hochsiedende Produkte überging, die wahrscheinlich ihre Entstehung der kondensierenden Wirkung des Chlorzinks oder Zinkmethyls auf das ursprünglich entstandene Keton verdanken.<sup>1)</sup>

Das aus dem 1,1-Methylacetylcyclopentan leicht entstehende *Semicarbazon* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142°.

0,0821 g gaben 16,08 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> ON <sub>3</sub>	Gef.
N	22,98	23,07

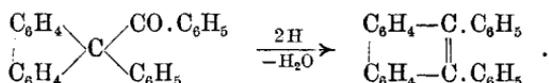
Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzte 1,1-Methylacetylcyclopentan besitzt einen intensiven campher- und pfefferminzartigen Geruch. Die zur Verfügung stehende Substanzmenge gestattete keine genaue Bestimmung der

<sup>1)</sup> Vgl. Pawlow, diese *Annalen* 188, 126 (1877).

physikalischen Konstanten. Der Siedepunkt liegt ungefähr bei 56—60° unter 13 mm Druck.

Zum Schluß mögen noch einige Versuche erwähnt werden, die bei der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- $\alpha$ -oxäthylcyclopentan beobachtete *Ring-erweiterung* auf andere cyclische Pinakolinalkohole, insbesondere solche der Fluorensreihe auszudehnen.

Diese Versuche versprachen um so eher Erfolg, als bereits von Werner und Grob<sup>1)</sup> ein Übergang aus der Fluorensreihe in die Phenanthrenreihe bei einer analogen Reaktion beobachtet worden ist. Dieselben fanden nämlich, daß das 9,9-Phenylbenzoylfluoren bei der Destillation über Zinkstaub 9,10-Diphenylphenanthren liefert:



In analoger Weise versuchte ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Mühlendyk, von dem von mir und Splittegarb<sup>2)</sup> dargestellten 9,9-Methylacetylfluoren (I) und 9,9-Äthylpropionylfluoren (II) ausgehend



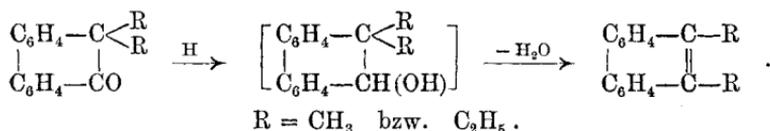
zum 9,10-Dimethyl- bzw. 9,10-Diäthylphenanthren zu gelangen. Beide Kohlenwasserstoffe sind bereits von Zincke und Tropp<sup>3)</sup> durch Reduktion des 9,9-Dimethyl- bzw. 9,9-Diäthylphenanthrons<sup>4)</sup> mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor dargestellt werden. Die Reaktion verläuft in beiden Fällen unter Wanderung eines Alkyls:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2894 (1904).

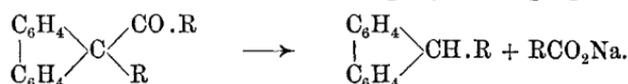
<sup>2)</sup> Diese Annalen 396, 241, 244 (1913).

<sup>3)</sup> Diese Annalen 362, 250, 254 (1908).

<sup>4)</sup> Zur Konstitution der Dialkylphenanthrene vgl. Meerwein und Kremers, diese Annalen 396, 248 (1913).



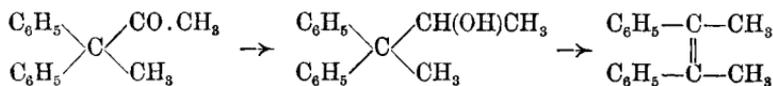
Die Reduktion des 9,9-Methylacetylfluorens bzw. 9,9-Äthylpropionylfluorens begegnete unerwarteten Schwierigkeiten. Bei Verwendung alkalischer Reduktionsmittel, Natrium und Alkohol, Natrium und feuchtem Äther, werden die Pinakoline unter Bildung von 9-Alkylfluorenen und Natriumacetat bzw. Natriumpropionat gespalten:<sup>1)</sup>



Auch die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor führte nicht zum Ziele. Es entstanden überraschenderweise saure, phosphorhaltige Substanzen, wahrscheinlich Phosphinsäuren.<sup>2)</sup>

Schließlich gelang es, allerdings in beiden Fällen nur ein einziges Mal, durch Destillation des 9,9-Methylacetylfluorens mit Zinkstaub, bzw. durch Reduktion des 9,9-Äthylpropionylfluorens mit Natriumamalgam in saurer Lösung zwei Kohlenwasserstoffe zu erhalten, die in Kristallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt mit dem von Zincke und Tropp dargestellten 9,10-Dimethyl- bzw.

<sup>1)</sup> Dagegen gelingt es leicht, das ganz ähnlich konstituierte 1,1,1-Diphenylmethylacetone [diese Annalen **396**, 259 (1913)] mit Natrium und Alkohol zum entsprechenden Alkohol zu reduzieren. Beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure liefert dieser Alkohol unter Wanderung einer Phenylgruppe das sym-Diphenyldimethyläthylen



ein vollkommenes Gegenstück also zu den obigen Reaktionen. Über diese Versuche werde ich später ausführlicher berichten.

<sup>2)</sup> Die Bildung von Phosphinsäuren bei der Reduktion von Ketonen bzw. Aldehyden mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor ist bereits beim Dibenzylketon [Michaelis und Flemming, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1292 (1901)], sowie beim Benzaldehyd [Litthauer, ebenda **22**, 2144 (1889)] beobachtet worden.

9,10-Diäthylphenanthren völlig übereinstimmten, so daß ihre Identität sehr wahrscheinlich ist. Die geringen Substanzmengen gestatteten keine Konstitutionsbestimmung, da es, wie schon erwähnt, bisher nicht gelang, die Bildungsbedingungen für die Gewinnung dieser Kohlenwasserstoffe wieder aufzufinden. Ich hoffe jedoch, demnächst ausführlicher über diese Versuche berichten zu können.

---

Mitteilungen aus der naturwissenschaftlich-mathematischen  
Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu  
Freiburg i. B.

---

## I. Jodhaltige Abkömmlinge des Cineols;

von *Emil Fromm* und *Hermann Fluck*.

(Eingelaufen am 16. April 1914.)

---

Bei der Untersuchung des Galgantöles wurde gelegentlich die Fraktion vom Siedep. 171—173°, welche nach früheren Arbeiten Cineol enthält, mit roher, wäßriger, konz. Jodwasserstoffsäure geschüttelt. Dabei bilden sich in augenscheinlich sehr glatter Reaktion auffällig hübsche, ziemlich beständige, dunkelgrüne Krystalle einer Jodverbindung. Durch Wiederholung desselben Verfahrens mit reinerem Cineol anderer Herkunft (Eukalyptol) ließ sich leicht feststellen, daß diese Reaktion für Cineol charakteristisch ist. Dies ergab den Anlaß zu der folgenden Untersuchung über die jodhaltigen Abkömmlinge des Cineols.

Wallach und Brass haben gezeigt<sup>1)</sup>, daß durch

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen 225, 300 (1884).