

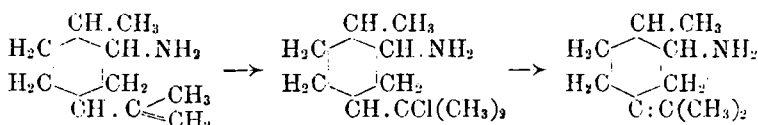
### 330. George Francis Morrell: Über Dihydro-terpenylamin.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.)

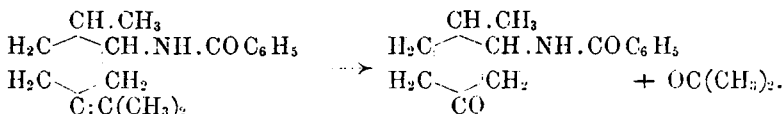
(Eingegangen am 2. August 1911.)

Als ich, einer Anregung von Hrn. Prof. Harries folgend, Dihydro-carvylamin in salzsaurer Lösung mit Ozon behandelte, beobachtete ich, daß diese Verbindung bereits nach kurzem Stehen durch die Chlorwasserstoffsäure allein eine Veränderung erleidet, indem daraus eine gesättigte, chlorhaltige Base gebildet wird. Letztere spaltet leicht wieder Chlorwasserstoff ab, und es entsteht ein neues, ungesättigtes Amin, welches optisch-inaktiv ist und ein Gemisch von zwei stereoisomeren Formen darstellt.

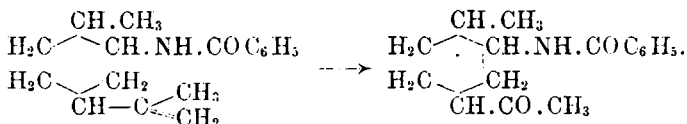
Durch Oxydation der Benzoylverbindungen mit Ozon in Eisessiglösung wurden Aceton und Benzoylamino-methyl-cyclohexanon erhalten, wodurch die Konstitution der neuen Base als Dihydro-terpenylamin aufgeklärt wird. Die Anlagerung und Abspaltung der Chlorwasserstoffsäure geht also in folgender Weise vor sich:



und die Oxydation mit Ozon verläuft:



Entsprechend erhält man aus dem Benzoyl-dihydrocarvylamin mit Ozon 1-Methyl-2-benzoylamino-4-acetyl-cyclohexan<sup>1)</sup>:



#### Experimentelles.

Chlor-tetrahydro-carvylamin wird erhalten, wenn 20 g Dihydrocarvylamin in 150 ccm absolutem Äther gelöst und mit wohltrocknetem Salzsäuregas zunächst unter Eiskühlung, später nach

<sup>1)</sup> Anm. Genauere experimentelle Angaben findet man in der demnächst erscheinenden Inaugural-Dissert. Kiel.

der Neutralisation ohne Kühlung behandelt werden. Der zunächst ausfallende Niederschlag löst sich dann vollkommen wieder auf. Durch Einstellen in Kältemischung bringt man einen Teil der neuen Verbindung in ziemlich reinem Zustande zur Abscheidung in langen, weißen Nadeln, während der Rest weniger rein durch Abdampfen des Äthers gewonnen werden kann. Wallach <sup>1)</sup> hat früher schon einmal eine ähnliche Beobachtung gemacht und gefunden, daß bei längerer Behandlung des Dihydrocarvylamins mit Chlorwasserstoffgas ein Dichlorhydrat entsteht. Es zeigte sich, als das auf oben beschriebenem Wege bereitete Salz über Kaliumhydroxyd einige Tage im Vakuum getrocknet wurde, daß es ständig Chlorwasserstoff abgab. Dagegen konnten bei einem nur kurze Zeit getrockneten Präparat auf ein Dichlorhydrat ziemlich befriedigend stimmende Werte erhalten werden.

0.1320 g Sbst.: 0.2631 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O. — 0.1562 g Sbst.: 0.1908 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>NCl, HCl. Ber. C 53.10, H 9.29, Cl 31.41.

Gef. » 54.35, » 9.24, » 30.19.

Der Schmelzpunkt der frisch gewonnenen weißen, festen Verbindung liegt bei 205°; sie wird von den meisten Lösungsmitteln spielend aufgenommen. Aus einer wäßrigen Lösung wird durch starke Kalilauge eine ölige, chlorhaltige Base abgeschieden, die, mit Äther ausgeschüttelt und über festem Kalihydrat getrocknet, unter 12 mm Druck bei 119—121° unter geringer Zersetzung siedet. Beim Benzoylieren dieser Base nach Schotten-Baumann erhält man nur eine kleine Menge einer festen Substanz, die bei 205—210° schmilzt und sich als die Benzoylverbindung des später beschriebenen chlorfreien Dihydroterpenylamins erwiesen hat. Hieraus geht hervor, daß die Chlorbase nicht ganz einheitlich ist. Auch das nicht destillierte Öl gab dasselbe Resultat. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Chlorbase unter starker Zersetzung, es entstehen Ammoniak und Terpene.

#### Dihydro-terpenylamine.

So leicht die Chlorbase Chlorwasserstoff abzuspalten schien, so schwierig waren die Bedingungen herauszufinden, unter welchen diese Abspaltung quantitativ erfolgte. Schließlich ergab es sich, daß die neue Base in sehr guter Ausbeute erhalten werden kann, wenn man das feste Chlorhydrat in der vierfachen Menge Pyridin (je 10 g in 40 g Pyridin) im Einschlußrohr bei einer Temperatur von 140—145° vier Stunden erhitzt. Die Reaktion tritt schon bei ca. 80° ein, indessen ist es für die Ausbeute

<sup>1)</sup> A. 275, 123 [1893].

besser, mit der Temperatur höher zu gehen<sup>1)</sup>. Aus der Reaktionsmasse wird durch Destillation im Vakuum das Pyridin möglichst vollständig entfernt. Der feste Rückstand wird in Wasser gelöst und daraus mit Ätzkali die Base abgeschieden, mit Äther aufgenommen und die ätherische Schicht mit Wasser zur Entfernung des Pyridins mehrfach durchgeschüttelt. Die Base siedet, über Kali getrocknet, zwischen 95° und 106° unter 15 mm Druck und hinterläßt kaum einen Rückstand. Die Ausbeute beträgt ca. 80 %. Zur weiteren Reinigung wurde das Chlorhydrat hergestellt, aus Wasser umkrystallisiert und hieraus die Base wieder abgeschieden. Der Siedepunkt liegt dann bei 96—100° unter 16 mm Druck. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, schwachem Geruch, die begierig Kohlendioxyd aus der Luft anzieht. Sie ist optisch-inaktiv.

$$d_{16.5}^{16.5} = 0.8909, n_{16.5}^D = 1.49284, n_D = 1.48906, n_D = 1.50749.$$

$$\text{Mol.-Ref.}_D \text{ ber. für } C_{10}H_{19}N = 49.13, \text{ gef. } 49.83.$$

Nach Eykman läßt sich das Inkrement daraus erklären, daß das Dihydroterpenylamin eine doppelte Bindung zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen  $>C=C<$  besitzt.

Zur Analyse wurde das Pikrat durch Vermischen von absoluten ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure bereitet. Es schmilzt bei ca. 176°.

0.1148 g Subst.: 0.2113 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O. — 0.1028 g Subst.: 12.9 ccm N (19.5°, 772 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 50.26, H 5.76, N 14.66.

Gef. » 50.17, » 5.85, » 14.62.

Bei der Untersuchung der Derivate dieser Base zeigte es sich, daß sie nicht einheitlich ist und aus einem Gemisch von zwei Stereoisomeren besteht, die ich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dihydro-terpenylamin nenne. Die Bildung dieses Isomeren ist deshalb merkwürdig, weil bei der Umwandlung von Dihydro-carvylamin in Dihydro-terpenylamin kein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom erzeugt wird, und man von einer ganz einheitlichen optisch-aktiven Verbindung, durch Reduktion von *d*-Carvonoxim erhalten, ausgeht. Es muß also eine Umlagerung durch die Wirkung des Pyridins stattfinden. Diese Umlagerung scheint aber sehr leicht vor sich zu gehen, denn aus einem mit vieler Sorgfalt dargestellten Pikrat der  $\beta$ -Base wurde nachher bei der Benzoylierung wieder ein Gemisch der Benzoylkörper von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Base erhalten,

<sup>1)</sup> Beim Erhitzen mit Pyridin auf ca. 80° bildet sich vorwiegend  $\alpha$ -Dihydroterpenylamin, bei höherer Temperatur entsteht das beschriebene Gemenge. Erhitzt man aber  $\alpha$ -Dihydroterpenylamin allein mit Pyridin bis auf 220°, so bleibt es unverändert.

das aber hauptsächlich aus dem  $\beta$ -Körper bestand. Aus diesem Grunde ist es mir nicht gelungen, die beiden Basen in vollständig reinen Zustand überzuführen. Am ehesten scheint noch die  $\beta$ -Base rein zu sein, da ihre Salze viel schwerer löslich als diejenigen der  $\alpha$ -Base sind. Indessen entsteht sie immer nur in sehr geringer Menge, während der Hauptanteil aus der  $\alpha$ -Base besteht.

**Benzoyl- $\alpha$ -dihydro-terpenylamin.** Benzoyliert man das Dihydroterpenylamin in Pyridin, welches, wie vorhin beschrieben, gereinigt wurde, so erhält man eine weiße Krystallmasse, die, unter dem Mikroskop betrachtet, als ein Gemisch von zweierlei Formen erscheint. Zur Trennung wird am besten folgender Weg eingeschlagen. Zunächst wird die Base im Vakuum (15 mm) fraktioniert und in zwei Fraktionen, ca. 95—100° und 100—105°, zerlegt. Die erste besteht hauptsächlich aus dem  $\alpha$ -, die zweite enthält das  $\beta$ -Isomere.

Die erste Fraktion wird darauf in absolutem Äther mit Salzsäuregas neutralisiert, wobei ein Teil als festes, reines Salz auskrystallisiert, etwa ein Drittel aber in Lösung bleibt. Vom Ausgeschiedenen wird abfiltriert: es ist das Chlorhydrat der  $\beta$ -Base. Das in Äther gelöste  $\alpha$ -Chlorhydrat wird darauf mit Kali zersetzt, die Base abgeschieden, getrocknet und destilliert. Sie siedet nunmehr hauptsächlich bei 96—97° unter 15 mm Druck. Durch Benzoylieren in Pyridin erhält man ein Produkt, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 219° schmilzt und weiße, lange Nadeln bildet.

0.0846 g Sbst.: 0.2458 g CO<sub>2</sub>, 0.07090 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.NH.CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 79.38, H 8.95.

Gef. » 79.25, » 9.31.

In der Mutterlauge findet sich noch etwas Benzoylderivat der  $\beta$ -Base, daher ist die  $\alpha$ -Base noch nicht ganz rein oder sie lagert sich beim Benzoylieren um.

Andere feste Derivate der  $\alpha$ -Base habe ich bisher in reinem Zustande nicht darstellen können, da sie alle leichter löslich als diejenigen der  $\beta$ -Base sind und deswegen immer von den letzteren Beimengungen enthalten.

**Oxydation des Benzoyl- $\alpha$ -terpenylamins mit Ozon.**

Die reine Verbindung wurde fein gepulvert in der achtfachen Gewichtsmenge Eisessig suspendiert und mit ca. 10—12-prozentigem Ozon solange behandelt, bis eine klare Lösung entstand, die nicht mehr Brom entfärbte. Die Reaktionsmasse wurde hierauf während einer halben Stunde auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt, damit sich das Ozonid zersetzte. Hierbei konnte eine Gasentwicklung nicht beobachtet werden. Darauf wurde die Flüssigkeit im Va-

kuum destilliert, wobei ich die erste Fraktion bis ca. 20°, bei 15 mm, getrennt anfang. Sie bestand zum großen Teil aus *Aceton*. Die zweite Fraktion enthielt Eisessig. Im Kolben verblieb eine weiße Masse, welche, aus Wasser oder besser sehr verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisiert, dünne, weiße Nadeln bildete, die bei 183—185° schmelzen.

0.1108 g Subst.: 0.2954 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 72.72, H 7.36.

Gef. » 72.78, » 7.50.

Da die Substanz Ketoncharakter besitzt, wie sich durch die leichte Überführung in ein Semicarbazon bzw. Nitrophenylhydrazon nachweisen läßt, so liegt hier sicher das 2-Benzoylamino-1-methyl-cyclohexanon-(4) vor.

### Derivate des β-Dihydro-terpenylamins.

Die vorher erwähnte höher siedende Fraktion der Rohbase wurde zur Darstellung der β-Derivate benutzt; die mit Ausnahme der Benzoylverbindung viel schwerer löslich als diejenigen der α-Base sind.

Nitrat. Die Base wird in Wasser suspendiert, mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert, wobei für die Gegenwart von soviel Wasser zu sorgen ist, daß nur ein Zehntel krystallinisch ausfällt. Nochmals aus Wasser umkrystallisiert, erhält man rechtwinklige Tafeln, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen.

Pikrat. Die Fraktion II wird in absolutem Äther mit einer Auflösung von Pikrinsäure in Äther versetzt, wobei sofort das Rohpikrat ausfällt. Zur Abscheidung des β-Pikrats wird mit heilem Wasser behandelt, worin die α-Verbindung leichter löslich ist. Bei wiederholtem Umkrystallisieren erhält man lange, goldgelbe Nadeln, die gegen 192° sintern und gegen 195° schmelzen.

Chlorhydrat. Der Unterschied in der Löslichkeit der Chlorhydrate der beiden Isomeren erscheint nicht so groß wie bei den bisher besprochenen Salzen. Immerhin erhält man ein ziemlich reines β-Chlorhydrat, wenn man das Gemenge des Chlorhydrats aus Wasser umkrystallisiert und den hierbei sich zuerst abscheidenden kleineren Anteil abfiltriert. Es bildet flache, quadratische Tafeln, die gegen 235° unter Zersetzung schmelzen.

0.1471 g Subst.: 0.3400 g CO<sub>2</sub>, 0.1374 g H<sub>2</sub>O. — 0.2079 g Subst.: 0.0394 g Cl. — 0.1542 g Subst.: 0.0291 g Cl.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.NH<sub>2</sub>, HCl. Ber. C 63.32, H 10.55, Cl 18.73.

Gef. » 63.04, » 10.39, » 18.95, 18.87.

### Benzoyl-β-dihydro-terpenylamin.

Das β-Amin erhält man in ziemlich reinem Zustande durch Zersetzung der eben beschriebenen Salze mit Alkali. Es siedet ein wenig höher als die α-Verbindung, nämlich bei 100—101° unter 16 mm Druck.

Durch Benzoylierung dieser Base in Pyridin erhielt ich aus Alkohol breite Tafeln mit stumpfen Enden, die konstant scharf bei 178—179° schmelzen.

0.0861 g Sbst.: 0.2511 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.NH.CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 79.38, H 8.95.

Gef. » 79.53, » 9.16.

Die Anlagerung von Chlorwasserstoffsäure an Dihydroterpenylamin ergab wieder dasselbe Hydrochlorprodukt wie aus Dihydrocarvylamin.

Oxydation des Benzoyl-dihydro-carvylamins mit Ozon.

2 g Benzoylkörper wurden in 20 ccm Eisessig suspendiert und bis zur Lösung mit Ozon behandelt. Die Reaktionsmasse wurde dann zur Zersetzung auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel eine weiße Masse aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 218—219° schmilzt.

0.1240 g Sbst.: 0.3362 g CO<sub>2</sub>, 0.0908 g H<sub>2</sub>O. — 0.1524 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 781 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>.NH.CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 74.13, H 8.10, N 5.40.

Gef. » 73.93, » 8.13, » 5.66.

Der Körper besitzt Ketoneigenschaften und ist deshalb *1-Methyl-2-benzoylamin-4-äthanoyl-cyclohexan* anzusprechen.

Es sollen besonders die Terpene, welche sich bei der Zersetzung des Dihydroterpenylamin-chlorhydrats und -phosphats bilden, noch eingehend untersucht werden.

### 331. C. Tubandt und W. Riedel: Über Superoxyde.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 29. Juli 1911.)

Unter gleichem Titel hat Tanatar<sup>1)</sup> in diesen Berichten eine Reihe von Mitteilungen veröffentlicht, in denen er die Ansicht vertritt, daß zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der sogenannten echten und unechten Superoxyde es vielleicht nicht nötig ist, konstitutionelle Unterschiede anzunehmen, sondern daß dazu thermochemische Gründe ausreichen könnten. Neben einer Reihe von Versuchen, die für die intermediäre Bildung zwar nicht direkt von Wasserstoffsuperoxyd, aber von Salzen desselben aus unechten Superoxyden sprechen könnten, führt

<sup>1)</sup> B. 33, 205 [1900]; 36, 1893 [1903]; 42, 1516 [1909].