

Isopropylmethyl-bicyclo-nonan stellt eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit dar und besitzt einen charakteristischen terpenartigen Geruch. Es siedet unter 755 mm Druck bei 232—233° [F. g. i. D.] und unter 28 mm Druck bei 132° [F. g. i. D.] Der Kohlenwasserstoff ist optisch inactiv; es hat demnach bei der Reduction der optisch activen Glykole Racemisirung stattgefunden, was bei den energischen Reactionsbedingungen nicht verwundern kann.

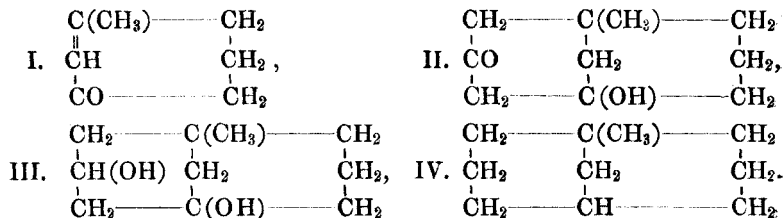
256. Paul Rabe: Synthesen bicyclischer Systeme mit Brückenbindung. III. Mittheilung: Ueber die Anlagerung von Acetessigester an Methyl-cyclohexenon.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. April 1904.)

In den beiden ersten Mittheilungen¹⁾ ist eine Methode zur Gewinnung von bicyclischen Systemen mit Brückenbindung durch Anlagerung von Acetessigester an α, β -ungesättigte Ketone der alicyclischen Reihe beschrieben worden. Es erschien mir wünschenswerth, das zum Aufbau verwandte Carvon, welches ausser der in Nachbarstellung zum Carbonyl befindlichen doppelten Bindung noch eine zweite in der Seitenkette enthält, durch ein einfacher gebautes Keton zu ersetzen, um an einem durchsichtigeren Beispiele die Brauchbarkeit der synthetischen Methode darzuthun. Hierzu diente das Methyl-cyclohexenon.

Wird Methylcyclohexenon (I) ganz in der gleichen Weise, wie früher beim Carvon angegeben wurde, mit Acetessigester behandelt, so entsteht Methyl-bicyclo-nonanolon (II). Dieser bicyclische Ketonalkohol geht bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in den zweiwerthigen Alkohol Methyl-bicyclo-nonandiol (III) und bei weiterer Reduction mit Jodwasserstoff in den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff Methyl-bicyclo-nonan (IV) über.



¹⁾ Diese Berichte 36, 225 [1903] und die voraufgehende Mittheilung.

Experimentelles.

3-Methyl- Δ^2 -cyclohexen-1-on (Formel I).

Das zu den Anlagerungsversuchen verwandte Methylcyclohexenon¹⁾ wurde aus dem jüngst beschriebenen Methylcyclohexanolondicarbonsäureester²⁾, welcher durch innere Aldolcondensation aus dem Methylenbisacetessigester hervorgeht, in folgender Weise bereitet:

300 g Methylcyclohexanolondicarbonsäureester und 1000 ccm 10-procentiger Schwefelsäure wurden (unter Zusatz von Thonscherben) am Rückflusskühler erhitzt. Nach 9-stündigem Sieden ist die Verseifung und Kohlensäureabspaltung vollendet. Zur Isolirung des in Wasser leicht löslichen Methylcyclohexenons wird die erkaltete Lösung mit Ammoniak fast neutralisirt, mit festem Ammoniumsulfat bis zur Sättigung versetzt und wiederholt mit Aether extrahirt. Die so erhaltene ätherische Lösung wird über Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt destillirt. Die Ausbeute an Methylcyclohexenon beträgt ca. 85 pCt. der Theorie.

Das nach obiger Vorschrift dargestellte Methylcyclohexenon ist in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar. Es unterscheidet sich demnach von dem Keton, welches Knoevenagel durch directe Verseifung des nach seinen Angaben gewonnenen Methylenbisacetessigesters erhalten hat. Die Knoevenagel'schen Präparate bestehen nämlich aus einem in Wasser leicht und aus einem in Wasser schwer löslichen Theile³⁾. Auf diesen Punkt komme ich vielleicht später bei anderer Gelegenheit zurück.

1-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan-5-ol-7-on (Formel II).

Die Darstellung dieser Verbindung entspricht dem früher angegebenen Verfahren zur Gewinnung des bicyclischen Ketonalkohols aus Carvon und Acetessigester. 110 g Methylcyclohexenon, 260 g Acetessigester und 1000 ccm Natriumäthylatlösung, enthaltend 23 g Natrium, wurden 48 Stunden in schwachem Sieden erhalten. Dann wurde eine Auflösung von 270 g Aetzkali in 1350 ccm Wasser hinzugefügt und noch 18 Stunden erhitzt. Nach dem Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf wurde das ausgeschiedene Oel mit Aether gesammelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. So resultirten 96 g eines rothbraun gefärbten Oeles, welches bei der fractionirten Destil-

¹⁾ Hagemann, diese Berichte 26, 876 [1893] und Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 97 [1894].

²⁾ Ann. d. Chem. 332, 1 [1904].

³⁾ Ann. d. Chem. 297, 142 [1897].

lation unter starkem Minderdruck in 35 g unveränderten Methylcyclohexenons¹⁾ und in 24 g Methylbicyclononanolon zerlegt wurde.

0.2868 g Subst.: 0.7519 g CO₂, 0.2435 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.53.

Gef. » 71.50, » 9.43.

Das Methyl-bicyclo-nonanolon siedet bei 170—173° (F. g. i. D.) und 17—18 mm Druck. Es stellt bei Zimmertemperatur ein dickflüssiges Oel dar und erstarrt beim Abkühlen zu einer halbfesten Masse. Es ist gelbstichig gefärbt, besitzt einen schwachen, erfrischenden Geruch, löst sich in viel kaltem Wasser und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Das

Acetat des Methyl-bicyclo-nanolons, [C₁₀H₁₅O]O.COCH₃, wurde durch Erhitzen des Ketonalkohols mit Essigsäureanhydrid gewonnen und in der früher beschriebenen Weise²⁾ isolirt. Es geht bei 172—176° (F. bis 140° i. D.) und 16 mm Druck als ein fast farbloses Oel über.

0.2442 g Subst.: 0.6108 g CO₂, 0.1872 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₃. Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 68.22, » 8.52.

1-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan-5.7-diol (Formel III).

18.5 g Ketonalkohol in 600 ccm absolutem Alkohol wurden mit 50 g Natrium reducirt. Nach Zusatz von Wasser wurde solange Wasserdampf eingeblasen, bis das Destillat anfang, trübe überzugehen, und das ausgeschiedene Oel in viel Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach kurzem Trocknen über Kaliumcarbonat ein dickes Oel, aus dem sich beim längeren Stehen im Eisschranke Krystalle ausschieden. Dieselben wurden durch Behandeln mit Aether von der Mutterlauge befreit (11.2 g) und aus Aether umkrystallisirt.

0.1574 g Subst.: 0.4066 g CO₂, 0.1498 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.59, H 10.58.

Gef. » 70.45, » 10.63.

Das Glykol scheidet sich aus der ätherischen Lösung in Form weisser Blättchen vom Schmp. 124—125° ab. Es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen ziemlich leicht. Gegen Kaliumpermanganat und gegen Brom verhält sich das Glykol wie eine gesättigte Verbindung.

¹⁾ Dasselbe enthielt von dem in Wasser schwer löslichen Isomeren.

²⁾ Diese Berichte 36, 230 [1903].

Das

Diacetat des Methyl-bicyclo-nonandiols, $C_{10}H_{16}(O.COCH_3)_2$, bildet sich leicht beim Erhitzen des Glykols mit Essigsäureanhydrid. Das Rohproduct, ein dickes, bräunlich gefärbtes Oel, wurde direct zur Analyse verwandt.

0.1900 g Sbst.: 0.4581 g CO_2 , 0.1481 g H_2O .

$C_{14}H_{22}O_4$. Ber. C 66.14, H 8.66.

Gef. » 65.76, » 8.66.

1-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonan (Formel IV).

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurden 4 g Glykol, 1.7 g amorpher Phosphor und 29 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.9 in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohre 24 Stunden auf 195° erhitzt. Die ätherische Lösung des gebildeten Kohlenwasserstoffs wurde nach dem Behandeln mit Natronlauge und mit Natriumthio-sulfatlösung über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. 8 g Glykol lieferten 2 g reines Methyl-bicyclo-nonan.

0.1666 g Sbst.: 0.5290 g CO_2 , 0.1984 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.04.

Gef. » 86.60, » 13.23.

Volumgewicht d_4^{20} 0.8416

Brechungsindex n_D^{20} 1.4519

Molekularrefraction M_{Na} . Ber. $C_{10}H_{18}$ 44.928

Gef. » 44.315

Die Verbindung stellt eine farblose, sehr flüchtige, terpenartig riechende Flüssigkeit dar. Ihr Siedepunkt liegt bei $176-178^\circ$ (F. g. i. D.) und 751 mm Druck.

Bei Ausführung obiger Versuche bin ich von den Herren W. Denham und Dr. K. Weilingen in dankenswerther Weise unterstützt worden.

257. Paul Rabe und William Denham:

Notiz über eine Jodmethylatspaltung in saurer Lösung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. April 1904.)

Die Untersuchungen des Einen von uns haben gelehrt, dass sich gewisse 1.5-Diketone unter dem Einflusse basischer Substanzen in cyclische Ketonalkohole umlagern. Es liegt nahe, zu versuchen, ob die ähnlich gebauten 1.5-Aminoketone, zu denen mit grösster Wahrscheinlichkeit die von den Chinaalkaloïden abstammenden