

flüssigen Azoxyverbindungen können selbst durch Anwendung von Schwefelsäure keine Oxyazoverbindungen erhalten werden; es entsteht bloß eine harzige Masse; e) ähnlich den Äthern des Chinonoxims addieren sie in Chloroformlösung Brom und spalten es beim Schmelzen als Bromwasserstoff ab; f) in ihrer ungewöhnlichen Beständigkeit und anderen Eigenschaften sind sie den tertiären Bisnitrosylen Baeyers sehr ähnlich: wie die Bisnitrosyle bildet sich *p*-Azoxyanisol beim Stehen des Nitrosoanisols in geschlossenen Gefäßen, schmilzt mit grünen Nuancen, löst sich schwer in Alkohol und Äther, ändert sich nicht beim Zusammenschmelzen mit Alkalien und läßt sich aus einer solchen Schmelze leicht abdestillieren.

Der Schmelzpunkt, wie der Punkt des Klarwerdens der anisotropflüssigen Azoxyverbindungen sind vollkommen konstant und ändern sich bei mehrmaligem Umkrystallisieren und Destillieren nicht.

152. F. W. Semmler und K. Bartelt: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Über Derivate des Santens, im besonderen über das Santenglykol, $C_9H_{14}(OH)_2$, und über das ungesättigte Keton $C_9H_{12}O$, das sich aus dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ bildet).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Februar 1908.)

In einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ wurde über das Santen, C_9H_{14} , und seine Abkömmlinge berichtet; nur allmählich konnte es gelingen, völlige Klarheit in die Konstitution dieses sich in einigen ätherischen Ölen findenden bicyclischen, einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu bringen. Es wurde festgestellt, daß er in naher Beziehung zum Camphen steht, daß aber seine doppelte Bindung eine cyclische ist, während das Camphen eine semicyclische, doppelte Bindung aufweist. Nichtsdestoweniger zeigen das Camphen und das Santen in einzelnen Reaktionen große Ähnlichkeit, so z. B. geht der Camphentypus in den Camphertypus über das Isoborneol hinweg über, ebenso läßt sich das Santen in den Norcamphertypus umwandeln über das Norisoborneol hinweg. Schwerer gelingt es, in dem Camphensystem eine Sprengung eines Fünfrings vorzunehmen, leichter kann man diese Sprengung im Santen bewirken, da ja, wie wir bereits erwähnten, die doppelte Bindung cyclisch ist. Hierbei entsteht das Diketon $C_9H_{14}O_2$, von

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4594, 4844 [1907]; **41**, 125, 385 [1908].

dem wir nachwiesen, daß es der Hauptsache nach ein Dimethylketon ist. Dieses Dimethylketon sowohl als auch das Santen selbst konnten in der letzten Abhandlung in ihrer Konstitution zweifellos aufgeklärt werden.

Es erübrigt, die Derivate des Santens sowohl als auch im besonderen des Diketons in ihrer Konstitution ebenso zweifellos festzulegen; in einer früheren Abhandlung (loc. cit.) konnte nachgewiesen werden, daß das Diketon $C_9H_{14}O_2$ durch intramolekulare Kondensation übergeht in ein ungesättigtes Keton $C_9H_{12}O$, das seinerseits durch Reduktion einen gesättigten Alkohol $C_9H_{16}O$ lieferte; letzterer hinwiederum konnte in das gesättigte Keton $C_9H_{14}O$ übergeführt werden. Alle diese Verbindungen zeichneten sich durch hohes Molekulargewicht aus; schon aus diesem Grunde wurden sie als nicht zugehörig zu bisher bekannten Systemen angenommen, sondern als von einem Bicyclo-octan derivierend angesehen. Diese Anschauung hat sich nun in der Folgezeit als vollkommen richtig herausgestellt, nur haben wir es nicht mit einem Derivat des Bicyclo-[2.2.2]-octans zu tun, sondern mit einem Bicyclo-[1.2.3]-octanderivat, also mit einem System, das bisher ebenfalls unbekannt ist, und wie es von Tutin¹⁾ seinerzeit für das Umbellulon angenommen wurde. Semmler konnte nachweisen, daß schon die physikalischen Konstanten des Umbellulons gegen diese Annahme sprachen.

Die Konstitutionsaufklärung des Ketons $C_9H_{12}O$ ließ sich bei der Darstellung dieses Ketons seinerzeit schlecht ausführen, da die damalige Ausbeute eine äußerst mangelhafte war; das ungesättigte Keton $C_9H_{12}O$ wurde aus dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ (sämtliche Übergänge und Formeln vergl. weiter unten) durch Kondensation mit Natriumalkoholat gewonnen, während also, wie erwähnt, die Ausbeute hierbei zu wünschen übrig läßt, wurde das gesättigte Keton $C_9H_{14}O$ in ausgezeichneter Ausbeute durch direkte Reduktion des Diketons $C_9H_{14}O_2$ mit Natrium und Alkohol usw. gewonnen. Inzwischen ist es gelungen, durch Anwendung eines anderen Kondensationsmittels auch die Ausbeute an ungesättigtem Keton zu einer sehr guten zu gestalten und auf diese Weise Material zur Konstitutionsaufklärung dieses Ketons zu gewinnen (vergl. weiter unten).

Außer dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ entsteht bei der Oxydation des Santens mit Kaliumpermanganat als Zwischenprodukt das

¹⁾ Vergl. Semmler, Aufklärung der Konstitution des Umbellulons, diese Berichte **40**, 5017 [1907].

I. Santenglykol, $C_9H_{14}(OH)_2$.

10 g Santen werden in ca. 150 g Aceton gelöst und Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugesetzt, alsdann Kaliumpermanganat in gepulvertem Zustand (1 Atom Sauerstoff) allmählich hinzugesetzt. Nach vollendeter Oxydation wird durch Durchleiten von Wasserdampf das Aceton und etwas unverändertes Santen abgeblasen; der Rückstand wird abgesaugt und die wäßrige Lösung, die das Santenglykol enthält, wiederholt unter Aussalzen ausgeäthert. Nach dem Absieden des Äthers destilliert man das Santenglykol am besten im Vakuum über.

Eigenschaften des Santenglykols: $Sdp_{10} = 135^\circ$, Schmp. 193° (aus Äther umkrystallisiert).

0.1004 g Subst.: 0.2534 g CO_2 , 0.0938 g H_2O .

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.22, H 10.25.

Gef. » 68.83, » 10.39.

Das Santenglykol zeichnet sich durch großes Krystallisationsvermögen aus und kann zum Identitätsnachweis des Santens dienen; es ist eine außerordentlich beständige Verbindung Wasser abspaltenden Mitteln gegenüber. Löst man das Santenglykol z. B. in viel Wasser, setzt Schwefelsäure hinzu und leitet einen Wasserdampfstrom hindurch, so erhält man zwar als Hauptprodukt eine Verbindung vom $Sdp_{10} = 76-80^\circ$, $d_{20} = 0.988$, $n_D = 1.47980$, die ein Keton $C_9H_{14}O$ darstellen dürfte. Diese Verbindung ist aber nicht identisch mit dem Camphenilol, $C_9H_{14}O$, das bei dieser Reaktion erwartet werden könnte.

II. Derivate des Diketons $C_9H_{14}O_2$.

a) Santendiketon-dioxim, $C_9H_{14}(NOH)_2$, und Base $C_9H_{17}N$. Bereits früher (loc. cit.) wurde ein Dioxim des Diketons $C_9H_{14}O_2$ beschrieben. Da das Dioxim der Hauptsache nach aus einer monocyclischen Verbindung besteht, so wurde versucht, von neuem, event. über das Diamin hinweg, einen Ringschluß auszuführen. Aber schon die Darstellung des Diamins stieß auf große Schwierigkeiten, indem bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol hauptsächlich ein Monamin bezw. ein Imin entstand.

8 g Diketondioxim wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 16 g Natrium reduziert; das Ganze wurde schließlich mit Wasserdämpfen überdestilliert in eine mit Oxalsäure angesäuerte Vorlage. Das Destillat wurde schließlich zunächst sauer ausgeäthert, darauf stark alkalisch gemacht und von neuem ausgeäthert. Letzterer Äther hatte eine

Base $C_9H_{17}N$ aufgenommen: $Sdp_{10.} = 78-80^\circ$, $d_{20} = 0.953$, $n_D = 1.49856$, Mol.-Ref. gef. 42.79, ber. für $C_9H_{17}N = 42.82$ ($N=2.45$).

0.0834 g Sbst.: 0.2386 g CO_2 , 0.0922 g H_2O .

$C_9H_{17}N$. Ber. C 77.70, H 12.20.

Gef. » 78.02, » 12.28.

N-Bestimmung: 0.1201 g Sbst.: 10.6 ccm N (18° , 771 mm).

$C_9H_{17}N$. Ber. N 10.1. Gef. N 10.3.

Pikrat der Base, $C_9H_{17}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3(OH)$, fällt beim Mischen der Komponenten in absolut-ätherischer Lösung aus und zeigt den Schmp. 192° .

b) Keton $C_9H_{12}O =$ Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octenon.

Während bei der früheren Kondensation dieses Keton $C_9H_{12}O$ aus dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ mit Natriumalkoholat dargestellt wurde, wurde nunmehr konzentriertes alkoholisches Ammoniak im Bombenrohr angewendet; bei dieser Methode wurde die Ausbeute außerordentlich verbessert.

Das Diketon $C_9H_{14}O_2$ wurde mit seinem doppelten Gewicht an konzentriertem alkoholischem Ammoniak zwei Stunden lang im Rohr auf 170° erhitzt. Nachdem der Alkohol von dem Reaktionsprodukt im Vakuum abdestilliert war, wurde in Wasser gegossen, das zur Aufnahme von eventl. gebildeter Base schwach angesäuert wurde. Alsdann wurde diese saure wäßrige Lösung ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei die Hauptmenge unter 10 mm Druck bei $104-110^\circ$ überging (Ausbeute ca. 60%). Diese Fraktion wurde über das Semicarbazon, das, wie früher bereits angegeben wurde, bei 205° schmilzt, gereinigt. Aus diesem Semicarbazon wurde das Keton mit Phthalsäureanhydrid und Wasserdampf regeneriert.

Eigenschaften des Ketons $C_9H_{12}O$: $Sdp_{10.} = 104-105^\circ$, $d_{20} = 1.029$, $n_D = 1.51390$, Mol.-Ref. gef. 39.78, ber. für Keton $C_9H_{12}O = 39.12$ (Ausbeute ca. 50%).

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstand der bereits früher (diese Berichte 40, 4845 [1907]) beschriebene Alkohol $C_9H_{16}O$ vom $Sdp_{10.} = 100^\circ$ ($d_{15} = 1.012$, $n_D = 1.50045$, Mol.-Ref. gef. 40.73, ber. für Alkohol $C_9H_{16}O$ 40.85); die Oxydation dieses Alkohols $C_9H_{16}O$ führte zum Keton $C_9H_{14}O$ (diese Berichte 40, 4847 [1907]) vom $Sdp_{10.} = 87-91^\circ$ ($d_{20} = 1.002$, $n_D = 1.48519$, Mol.-Ref. gef. 35.49, ber. für Keton $C_9H_{14}O$ 39.51); Semicarbazon, $C_9H_{14}N:NH.CO.NH_2$, schmilzt bei 214° .

Methylketosäure $C_8H_{12}O_3$. Daß diesem ungesättigten Keton die weiter unten angegebene Konstitution eines Bicyclo-[1.2.3]-octenons zukommt, wurde durch die Oxydation bewiesen.

6 g Keton $C_8H_{12}O$ wurden in 150 g Aceton gelöst und in bekannter Weise mit gepulvertem Kaliumpermanganat (3 Atome Sauerstoff) oxydiert. Das Aceton usw. wurde mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand abgesaugt und die wäßrige alkalische Lösung ausgeäthert, jedoch nahm der Äther sehr wenig indifferente Produkte auf. Alsdann wurde die wäßrige Lösung angesäuert und unter Aussalzen ausgeäthert. Der Äther nahm eine Säure auf, die im Vakuum überdestilliert wurde.

Eigenschaften der Ketosäure $C_8H_{12}O_3$: $Sdp_{10} = 173-175^\circ$, $d_{20} = 1.150$, $n_D = 1.47936$, Mol.-Ref. gef. 39.0, ber. für Ketosäure $C_8H_{12}O_3$ 39.1 (Ausbeute quantitativ).

0.1239 g Sbst.: 0.2785 g CO_2 , 0.0866 g H_2O .

$C_8H_{12}O_3$. Ber. C 61.53, H 7.70.

Gef. » 61.30, » 7.77.

Semicarbazon der Ketosäure, $C_8H_{11}O_2:N.NH.CO.NH_2$. Da der Analyse nach kein Zweifel über die Bruttoformel $C_8H_{11}O_3$ sein konnte, so mußte die Natur des dritten Sauerstoffatoms aufgeklärt werden. Das Semicarbazon der Säure $C_8H_{11}O_3$ scheidet sich nach 12-stündigem Stehen der Reagenzien in alkoholischer Lösung in nadelförmigen Krystallen ab; es wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 182° .

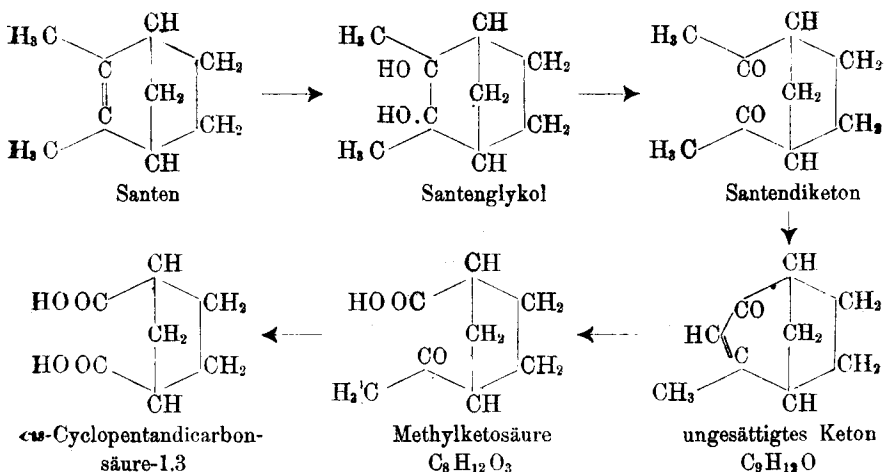
0.1088 g Sbst.: 18.6 ccm N (19° , 768 mm).

$C_8H_{11}O_3N_3$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.76.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, daß die Säure $C_8H_{12}O_3$, die in quantitativer Ausbeute aus dem ungesättigten Keton $C_8H_{12}O$ entsteht, das dritte Sauerstoffatom in Keto- oder Aldehydform enthält.

Daß aber eine Methylketosäure in dem Oxydationsprodukt $C_8H_{12}O_3$ vorliegt, wurde durch ihre weitere Oxydation mit alkalischer Bromlösung erwiesen; hierbei entsteht die *cis*-Cyclopentan-dicarbon-säure-1.3 vom Schmp. 121° , die noch weiterhin durch Darstellung des Anhydrids vom Schmp. $160-161^\circ$ identifiziert wurde.

Wir erkennen demnach, daß bei der Oxydation des ungesättigten Ketons $C_8H_{12}O$ ein Kohlenstoffatom aboxydiert wird und die doppelte Bindung verschwindet, wobei eine Methylketo-cyclopentan-monocarbonsäure von eindeutiger Konstitution entsteht; demnach ist aber auch die Konstitution des ungesättigten Ketons $C_8H_{12}O$ und seine Bildungsweise eindeutig:



Letzteres ungesättigte Keton $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ läßt sich durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in den vollkommen gesättigten Alkohol $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ überführen (vergl. oben); dieser Alkohol gibt wiederum durch Oxydation in Eisessiglösung das vollkommen gesättigte Keton $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate: 1) Das Santen liefert bei geeigneter Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr guter Ausbeute ein Glykol $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ vom Schmp. 193° , das sich zur Identifizierung des Santens gut eignet.

2) Das durch weitere Oxydation dieses Glykols entstehende Diketon $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ läßt sich zu einem bicyclischen ungesättigten Keton $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ zu 60% Ausbeute kondensieren, wenn man konzentriertes alkoholisches Ammoniak in der Bombe verwendet und ca. 2 Stunden auf 170° erwärmt; dieses ungesättigte Keton ist identisch mit dem durch Kondensation mit alkoholischem Kali gewonnenen und liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol denselben gesättigten bicyclischen Alkohol $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$, der auch durch direkte Reduktion des Diketons $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ mit Natrium und Alkohol entsteht.

3) Alle diese letzteren bicyclischen Verbindungen gehören dem Bicyclo-[1.2.3]-octen an.

Berlin, Ende Februar 1908.