

penen und anderen, nicht aldehydartigen Substanzen herröhrt, die sich dem aus Lemongrasöl gewonnenen Pseudojonon und Jonon beimischen. Die Angabe des oben erwähnten englischen Patentes¹⁾, dass das künstliche Veilchenöl kein Jonon enthalte, sondern von letzterem wesentlich verschieden sei, muss demnach als unzutreffend bezeichnet werden. Dieser Identitätsnachweis bestätigt ferner die Richtigkeit der von mir aus dem Ergebniss der Anwendung der β -Naphtylamin-Brenztraubensäure-Reaction auf das Lemongrasöl gezogenen Schlussfolgerung, dass das inactive Citral der einzige in grösserer Menge und zwar in einer Menge von 80—82 pCt. im Lemongrasöl enthaltene Aldehyd sei. Die Zweifel, welche den Anlass zu vorstehenden Versuchen gaben, sind mithin völlig beseitigt.

321. Paul Rabe: Synthese des Phenanthrens und hydrirter Phenanthrenderivate aus α -Naphtoësäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Durch die Arbeiten von Claisen²⁾, Michael³⁾, Auwers⁴⁾, Bredt⁵⁾, Stolle⁶⁾, Knoevenagel⁷⁾ und Vorlaender⁸⁾ ist gezeigt worden, dass sich Malonsäureester wie Acetessigester an $\alpha\beta$ -ungeättigte Säureester, Ketone oder Ketonsäureester zu addiren vermag.

Auf dieses Additionsvermögen sind bisher nur Körper untersucht worden, welche die doppelte Bindung in einer offenen Kohlenstoffkette enthalten. Ich habe die Untersuchung ausgedehnt auf entsprechend constituirte alicyclische Verbindungen mit einer doppelten Bindung in der geschlossenen Kohlenstoffkette.

¹⁾ Engl. Patent Nr. 26350.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. **35**, 413 (s. a. Komnenos, Ann. d. Chem. **218**, 161).

³⁾ Journ. für prakt. Chem. **35**, 349; **43**, 390; **45**, 55; **49**, 20, und diese Berichte **27**, 2126.

⁴⁾ Diese Berichte **24**, 307, und **28**, 1130.

⁵⁾ Diese Berichte **24**, 603.

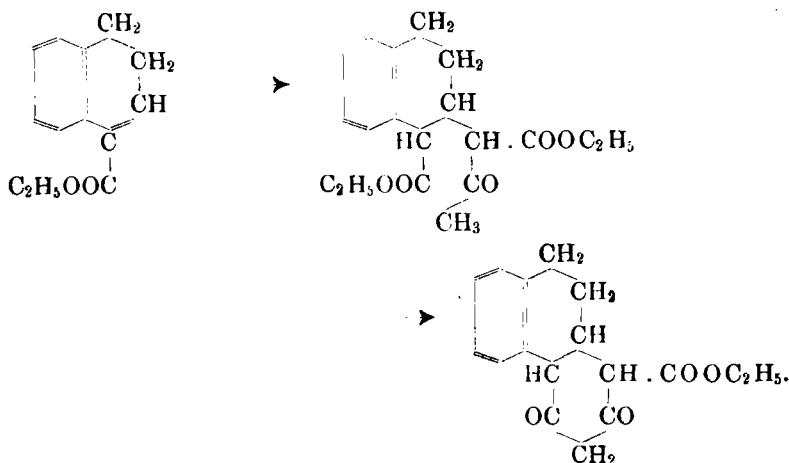
⁶⁾ Dissertation Bonn 1893.

⁷⁾ Diese Berichte **26**, 1085; **27**, 2337, und **29**, 172; Ann. d. Chem. **281**, 25.

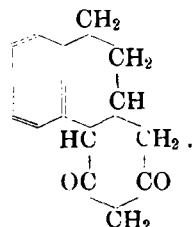
⁸⁾ Diese Berichte **27**, 2053, und Ann. d. Chem. **294**, 253.

Zunächst soll über das Studium der Einwirkung von Acetessigester auf Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäureester Mittheilung gemacht werden.

Kocht man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Natriumacetessigester und 1 Molekül Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäureester, so lagert sich im ersten Stadium der Reaction der Acetessigester an die doppelte Bindung des Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäureesters an unter Bildung eines δ -Ketonsäureesters. Aber unter dem condensirenden Einflusse des Natriumäthylates tritt, wie es nach den Untersuchungen von Knoevenagel und von Vorlaender nicht anders erwartet werden konnte, Ringschliessung ein zu dem 1,3-Diketo-octohydrophenanthren-carbonsäureester:



Aus diesem Carbonsäureester erhält man durch Eliminirung der Carboxäthylgruppe leicht das 1,3-Diketo-octohydrophenanthren:

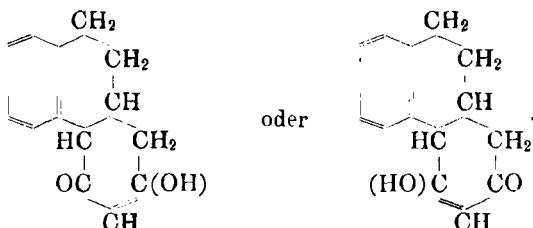


Das Diketo-octohydrophenanthren zeigt die charakteristischen Eigenschaften der von Merling¹⁾ und von Vorlaender²⁾ untersuchten Dihydroresorcine. Es ist eine starke einbasische Säure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 20.

²⁾ loc. cit.

Deshalb ist es vielleicht besser aufzufassen, als ein ungesättigtes Oxyketon der Formel:



Es gelingt leicht, diese Verbindung durch Zinkstaubdestillation in das Phenanthren überzuführen.

Es lässt sich demnach das Phenanthren aus dem Naphtalin durch eine Reihe durchsichtiger Reaktionen aufbauen:

Naphtalin \rightarrow α -Naphtalinsulfosäure \rightarrow α -Naptonitril \rightarrow α -Naphtoësäure \rightarrow Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäure \rightarrow 1,3-Diketo-octahydrophenanthren \rightarrow Phenanthren.

Experimenteller Theil.

Der Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäureäthylester wurde aus der von v. Baeyer und Schöder beschriebenen Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäure¹⁾ bereitet.

α -Naphtoësäure.

Die α -Naphtoësäure erhielten Bamberger und Philip²⁾ aus dem α -Naptonitril nach einem umständlichen Verfahren: sie erhitzten das Nitril mit alkoholischer Natronlösung im Rohr auf 160°. Schöder behielt diese Darstellungsweise bei, da er beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure und Eisessig keine günstige Ausbente erzielen konnte³⁾.

Aber die von Besemfelder⁴⁾ zur Verseifung des β -Naptonitrils gegebene Vorschrift, Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Eisessig, lässt sich auf das α -Naptonitril übertragen, sodass die α -Naphtoësäure leicht und glatt gewonnen werden kann.

So wurden 100 g α -Naptonitril durch 12-stündiges Erhitzen im Oelbade quantitativ in α -Naphtoësäure übergeführt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 176. Schöder, Dissert. Würzburg 1890.

²⁾ Diese Berichte 20, 242.

³⁾ Dissert. Würzburg 1890, Seite 7.

⁴⁾ v. Baeyer und Besemfelder, Ann. d. Chem. 266, 187, und Besemfelder, Dissert. Stuttgart 1890.

Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäure.

Aus der α -Naphtoësäure erhielten v. Baeyer und Schoder durch Reduction mit Natriumamalgam in der Kälte unter geeigneten Bedingungen die labile Δ^2 -Dihydro- α -naphtoësäure. Dieselbe lagerten sie durch Kochen mit 20-prozentiger Natronlauge in die stabile Δ^1 -Dihydrosäure um.

Zur Darstellung der entsprechenden Δ^1 -Dihydro- β -naphtoësäure reduciren v. Baeyer und Besemfelder die β -Naphtoësäure mit Natriumamalgam direct in der Wärme. Sie erhielten hierbei bis zu 65 pCt. der stabilen Δ^1 -Dihydro- β -naphtoësäure, neben labiler Δ^2 -Dihydrosäure und Tetrahydrosäure.

Es schien mir deshalb folgendes Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen von Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäure zweckmässig.

10 g α -Naphtoësäure, in 100 g 10-prozentiger Natronlauge gelöst, wurden in einer Schale auf dem Wasserbade mit 250 g Natriumamalgam (3 pCt.) reducirt.

Auf diese Weise wurden 100 g α -Naphtoësäure in zehn Portionen verarbeitet. Aus der alkalischen Lösung der vereinigten zehn Portionen schied verdünnte Schwefelsäure ein bald erstarrendes Oel ab. Das so erhaltene Reductionsproduct wurde in 50-prozentigem heissem Alkohol gelöst. Es krystallisirten 50 g Δ^1 -Dihydrosäure vom Schmp. 110—120⁰) aus.

Aus der Mutterlauge schieden sich nach dem Abtreiben des Alkohols 50 g eines nur schwer erstarrenden Oeles ab. Diese 50 g wurden mit 500 g 20-prozentiger Natronlauge 10 Stunden im Oelbade erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschah in der oben geschilderten Weise. — So konnten noch 10 g Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäure vom Schmp. ca. 110° erhalten werden. Der Rest bestand aus der labilen Δ^2 -Dihydronaphtoësäure.

Demnach konnten aus 100 g α -Naphtoësäure 60 g rohe Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäure gewonnen werden.

 Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäureäthylester.

Die Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäure esterificirte ich nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier²⁾. Aus 50 g Säure wurden 50 g reiner Ester erhalten.

Der Δ^1 -Dihydro- α -naphtoësäureäthylester, eine wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischen Gerüche, siedet bei 305—306° bei 748 mm Druck (F. g. i. D.).

¹⁾ Nach v. Baeyer und Schoder schmilzt die rohe Säure bei 115°, die aus Essigester umkristallisierte bei 125°.

²⁾ Diese Berichte 28, 3252.

0.2505 g Sbst.: 0.7048 g CO₂, 0.1545 g H₂O.
 C₁₃H₁₄O₂. Ber. C 77.23, H 6.93.
 Gef. » 76.74, » 6.85.

Condensation von A¹-Dihydro- α -naphtoësäureäthylester mit Acetessigester.

40.4 g A¹-Dihydro- α -naphtoësäureester wurden mit einer Auflösung von 4.6 g Natrium in 160 ccm absolutem Alkohol und 26 g Acetessigester 48 Stunden erhitzt. Das nach Essigester riechende Reactionsproduct wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur ein-tretenden sauren Reaction versetzt und das ausgeschiedene Oel durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Die ausgeätherte Lösung wurde nunmehr mit Schwefelsäure stark sauer gemacht. Durch Aether konnten 19.6 g eines dickflüssigen Oeles isolirt werden. Dieses Oel enthielt, wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, etwa 60 pCt. *Diketo-octohydrophenanthren carbonsäureester*. Da es bei der Destillation sich zersetze und nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, wurde es direct auf Diketo-octohydrophenanthren verarbeitet.

1,3-Diketo-octohydrophenanthren.

10 g des ungereinigten Diketo-octohydrophenanthren carbonsäureesters wurden mit 30 g Kalilauge (1:2) und 100 ccm Alkohol 3 Stunden erhitzt. Die mit Wasser verdünnte Reactionsmasse wurde mit Aether ausgeschüttelt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Nun wurde mit Schwefelsäure stark sauer gemacht und das ausgeschiedene Oel mit Aether gesammelt. Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterliess, bei ca. 50—60° eingedampft, 9 g eines dicken Oeles, das der Hauptsache nach wohl aus der *Diketo-octohydrophenanthren carbonsäure* bestand.

Das Oel gab im siedenden Wasserbade unter Aufschäumen Kohlensäure¹⁾ ab und ging in eine feste Masse (7 g) über, aus der durch Anreiben mit Aether 4.3 g schmutzig-weisses *Diketo-octohydrophenanthren* gewonnen wurden.

Demnach konnte ich aus 100 g α -Naphtoësäure 12.5 g Diketo-octohydrophenanthren erhalten; das entspricht einer Ausbeute von 10 pCt. der Theorie.

Das Diketo-octohydrophenanthren krystallisiert man zweckmässig aus wenig heissem Xylol um, aus dem es in kleinen, sehr gut ausgebildeten Krystallen (sechsseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden) herauskommt.

0.1586 g Sbst.: 0.4552 g CO₂, 0.0987 g H₂O.
 C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.50, H 6.54.
 Gef. » 78.28, » 6.91.

Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol.

¹⁾ Durch Barytwasser nachgewiesen.

Alkohol 16.65 g. 0.1904 g Sbst. lieferten eine Siedepunktserhöhung von 0.061°, 0.3352 g Sbst. von 0.103°.

Ber. 214. Gef. 215.6, 224.8.

Das Diketo-octohydrophenanthren schmilzt bei ca. 160° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Ligroin, löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in warmem Xylool.

In seinem chemischen Verhalten gleicht das Phenanthrenderivat den von Merling und Vorlaender untersuchten Dihydroresorcinen. Es ist eine einbasische Säure, die Lakmus röthet, sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung löst und sich mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator austitriren lässt.

0.1635 g Sbst., in Alkohol gelöst, brauchten

7.5 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH statt berechnet 7.64 ccm.

Die Salze der Verbindung sind in Wasser sehr leicht löslich. Näher untersucht wurde nur das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_{13}O_2)_2Ba$. Es wurde aus der Diketoverbindung und der äquivalenten Menge Baryhydrat erhalten. Seine wässrige Lösung hinterliess beim Eindunsten im Vacuum über Schwefelsäure wie beim Eindampfen in einer Platinsschale ein gelblich gefärbtes, dickes Oel, das allmählich kry stallinisch erstarrte.

0.2016 g Sbst., bei 130° getrocknet: 0.0824 g $BaSO_4$.

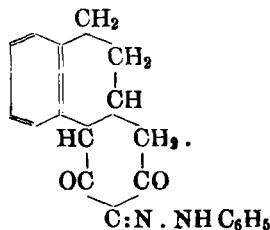
$(C_{14}H_{13}O_2)_2Ba$. Ber. Ba 24.33.

Gef. » 24.04.

Die Salze dieses Phenanthrenderivates leiten sich wohl zweifellos von einer der beiden oben angeführten Enolformen ab. Dagegen bleibt es zweifelhaft, ob die freie Verbindung vom Schmp. 160° eine Keto- oder Enol-Form darstellt.

Das Diketo-octohydrophenanthren gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung, im Gegensatz zu den von Merling und Vorlaender beschriebenen Dihydroresorcinen. Es reducirt beim Kochen Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Mit *Diazobenzolechlorid* erhält man aus dem Diketo-octohydrophenanthren leicht und glatt das *Phenylhydrazon*:



Es krystallisiert aus Alkohol in orange gefärbten, kugelförmigen Krystallaggregaten vom Schmp. 156°. Es löst sich schwer in verdünnten Alkalien und verdünnten Mineralsäuren.

0.1919 g Sbst.: 14.8 ccm N (750 mm, 22°).

$C_{20}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 8.81.

Gef. » 8.62.

Umwandlung des Diketo-octohydrophenanthrens in Phenanthren.

Bei der Zinkstaubdestillation wird die Diketoverbindung zum Phenanthren reducirt. Dasselbe konnte leicht und mit aller Sicherheit durch Ueberführung in Phenanthrenchinon identificirt werden.

3 g des Diketo-octohydrophenanthrens lieferten bei der Zinkstaubdestillation 1.1 g eines nicht erstarrenden Destillationsproduktes. Nach der Vorschrift von Graebe¹⁾ wurde mit Chromsäure und Eisessig oxydiert und das entstandene Phenanthrenchinon durch die Natriumbisulfitverbindung hindurch gereinigt. So konnten 0.25 g Phenanthrenchinon erhalten werden, das aus Alkohol in den charakteristischen Nadeln vom Schmp. 200° krystallisierte, in Nadeln sublimirte und die Laubenheimer'sche Reaction lieferte.

322. P. Duden und A. E. Macintyre: Ueber das Amidoborneol.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegange am 14. Juli.)

In dem letzterschienenen Heft der »Berichte« veröffentlichten P. Konowalow und W. Ischewsky²⁾ eine Mittheilung über das Amidomenthon und die daraus durch Reduction mit Natrium entstehende Alkoholbase, das Amidomenthol. Diese Mittheilung veranlaßt uns, kurz eine ähnliche Alkoholbase zu beschreiben, die wir gelegentlich synthetischer Versuche in der Terpen- und Campher-Gruppe dargestellt haben. Da diese Versuche, welche die Gewinnung verschiedener cyclischer Basen aus Verbindungen der Terpen- und Campher-Gruppe zum Gegenstand haben, in nächster Zeit in den Annalen erscheinen sollen, beschränken wir uns hier auf die Charakterisirung der den Verbindungen Konowalow's und Ischewsky's nahestehenden Base, des Amidoborneols.

Wird der aus Isonitrosocampher durch Reduction mit Zinkstaub entstehende Amidocampher, den Claisen und Manasse³⁾ vor einigen Jahren eingehend beschrieben haben, in siedender alkoholischer Lö-

¹⁾ Ann. d. Chem. 167, 140.

²⁾ Diese Berichte 31, 1478. ³⁾ Ann. d. Chem. 274, 90.