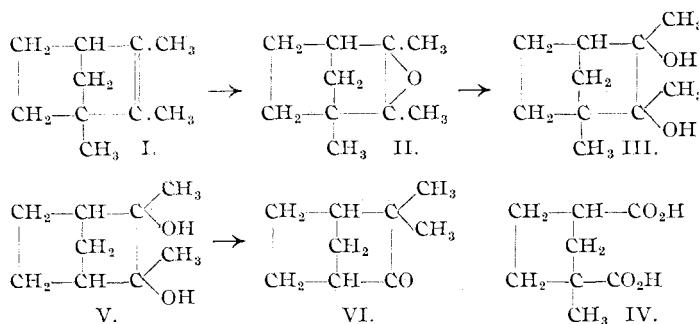


4. Gust. Komppa und G. A. Nyman: Über 1-Methyl-santenoxyd und Methyl-santenglykol.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Finnlands.]

(Eingegangen am 21. November 1938.)

1-Methyl-santenoxyd (II) läßt sich durch Einwirkung von Perbenzoësäure auf 1-Methyl-santen (I)¹⁾ in guter Ausbeute darstellen. Beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure wird das Oxyd sehr leicht zum entsprechenden Diol, 1-Methyl-2,3-dioxy-dihydrosanten oder 1-Methyl-santenglykol (III) hydratisiert. Palmen²⁾ hat den oxydativen Abbau solcher tertiarer Glykole mit Hypobromit studiert und hierbei die entsprechenden, um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Dicarbonsäuren erhalten, und zwar im Falle des Santenglykols Cyclopentan-dicarbonsäure-(1,3). Unsere Versuche, in analoger Weise 1-Methyl-santenglykol zu oxydieren, wobei 1-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1,3) (IV) entstehen sollte, zeigten, daß die Reaktion in diesem Fall nicht so glatt verläuft. Die Ausbeute an krystalliner Säure war sehr klein, und auch diese konnte nicht ganz rein erhalten werden. Toivonen, Veijola und Friberg³⁾ haben die Säure durch Oxydation von 1-Methyl-santendiketon mit Hypobromit dargestellt. Dabei entstanden aber bromhaltige Oxydationsprodukte, die erst enthalogenisiert werden müßten.



Wenn 1-Methyl-santenoxyd bei gewöhnlichem Druck mit Silicagel destilliert wird, trifft eine Atomverschiebung ein. Der Siedepunkt steigt von 179—181° auf 215—216°, und es wird ein farbloses Öl erhalten, dessen Geruch angenehm, aber sehr verschieden von dem des Methyl-santenoxyds ist. Dieselbe Substanz entsteht auch beim Destillieren sowohl von Methyl-santenoxyd als auch von Methyl-santenglykol mit Kaliumbisulfat. Das Umlagerungsprodukt gibt mit Fuchsinslösung eine kräftige Aldehydreaktion. Silberoxyd aber wird ziemlich langsam reduziert. Mit Tetranitromethan gibt die Substanz eine intensive Färbung und wird auch von Kaliumpermanganat stark angegriffen, sie muß also ungesättigt sein. Semicarbazidacetat reagiert beinahe augenblicklich unter Semicarbazonbildung. Das Kondensationsprodukt krystallisiert in glänzenden Tafeln vom Schmp. 179—180°. Von der Konstitution des Umlagerungsprodukts kann noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden, aber höchstwahrscheinlich ist die Substanz monocyclisch.

¹⁾ Toivonen u. Tikkanen, Suomen Kemistilehti **2**, 174 [1929] (C. **1931** II, 2150); Komppa u. Nyman, A. **517**, 105 [1935] (C. **1935** II, 1183).

²⁾ Dissertat. Helsingfors 1914; Journ. prakt. Chem. [2] **141**, 113 [1934].

³⁾ Suomen Kemistilehti **8**, 44 B [1935] (C. **1936** I, 4012).

Palmen⁴⁾ hat mit Santenglykol (V) ähnliche Umlagerungsversuche gemacht und dabei Camphenilon (VI) als Reaktionsprodukt erhalten. In diesem Fall tritt also eine einfache Pinakolinumlagerung ein. Falls die Umlagerung des Methyl-santenglykols und Methylsantenoxyds eine Parallele zu der des Santenglykols wäre, sollte also Fenchon als Reaktionsprodukt erhalten werden, was jedoch nicht der Fall ist. Man kann eher annehmen, daß die Umlagerungsreaktion gewissermaßen ein Analogon ist zu der Umlagerung des Dimethyl-dioxy-camphans unter der Einwirkung saurer Agenzien⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

1-Methyl-santenoxyd.

11.7 g Methyl-santen wurden in 40 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit Eis gut gekühlt und dann 125 ccm einer Lösung von Perbenzoësäure in Chloroform, entspr. 1.26 g aktivem Sauerstoff, zugesetzt. Unter gelinder Wärmeentwicklung war nach 1 Stde. praktisch die ganze Menge des aktiven Sauerstoffs verbraucht. Die Lösung wurde noch 20 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nun wurde so viel verd. Natronlauge zugesetzt, daß das Reaktionsgemisch schwach alkalisch blieb. Die Chloroformlösung wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter Verwendung eines gut wirkenden Dephlegmators abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vak. destilliert. Sdp._{7,5} 57.5—58°. Sdp. bei gewöhnlichem Druck 179—181°. Ausb. 11.2 g = 85%. n_D^{20} : 1.46342; d_4^{20} : 0.9559.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. MR 43.99. Gef. MR 43.86.

Methyl-santenglykol.

4.9 g Methyl-santenoxyd wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und 2 ccm 10-proz. Schwefelsäure zugesetzt. Das Gemisch wurde mit Eis gut gekühlt und 4 Stdn. kräftig geschüttelt. Nach Zusatz von ein wenig Äther wurde noch einige Zeit geschüttelt, der Äther abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde sehr sorgfältig mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 4.8 g krystallines farbloses Glykol zurück (88% d. Th.).

Nach 2-maligem Umlösen aus Benzol-Petroläther war der Schmp. 197° bis 198°. Das Glykol bestand aus kleinen Nadeln oder Prismen, die zu größeren Tafeln zusammengefügt waren.

21.91 mg Sbst.: 56.73 mg CO_2 , 20.26 mg H_2O .

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.5, H 10.7. Gef. C 70.5, H 10.3.

Die Umlagerung des Methyl-santenoxyds und Methyl-santenglykols.

3 g Methyl-santenoxyd wurden aus einem langhalsigen Kölbchen, in dem sich 1 g pulverisiertes Silicagel befand, destilliert. Da, nach dem Siedepunkt zu schließen, noch etwas Methyl-santenoxyd unverändert überging, wurde das Destillat mit Silicagel nochmals destilliert. Das so erhaltene Produkt siedete konstant bei 215—216°, war farblos und hatte

⁴⁾ Dissertat. Helsingfors 1914.

⁵⁾ Palmen, Ann. Acad. Science. fenn. (A) **29**, Nr. 9 [1927] (C. 1927 II, 2296).

einen angenehmen süßlichen Geruch, sehr verschieden von dem des Methyl-santenoxyds, das menthonartig riecht. Gegen Brom und Kaliumpermanganat reagierte die Substanz ungesättigt und gab mit Tetranitromethan eine starke Färbung. Mit Semicarbazidacetat in Alkohol-Lösung bildete der Stoff beinahe augenblicklich ein Semicarbazon, das aus Alkohol-Wasser hübsche Tafeln bildete und bei 179—180° schmolz.

5.410 mg Sbst.: 12.465 mg CO₂, 4.420 mg H₂O.

C₁₁H₁₉ON₃. Ber. C 63.1, H 9.3. Gef. C 62.8, H 9.1.

3 g Methyl-santenglykol wurden bei 8 mm über 1 g Kaliumbisulfat im Vak. aus einem kleinen Kolben destilliert. Der Siedepunkt war nicht konstant, sondern stieg während der ganzen Destillation. Das Destillat wurde deshalb mit Natriumsulfat getrocknet und nochmals bei gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. 214—216°. Mit Semicarbazidacetat gab die Substanz ein Semicarbazon, das bei 179—180° schmolz. Die Substanz hat also denselben Schmelzpunkt wie das Semicarbazon, das aus dem Umlagerungsprodukt des Methyl-santenoxyds erhalten wird. Die beiden Stoffe geben, miteinander gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes und müssen somit identisch sein.

Das Umlagerungsprodukt lässt sich aus dem Semicarbazon durch Erhitzen mit verd. Salzsäure und Destillation mit Wasserdampf leicht in reinem Zustand wiedergewinnen.

Oxydation des Methyl-santenglykols mit Hypobromit.

3 g feingepulvertes Methyl-santenglykol wurden in 100 ccm Wasser suspendiert. 400 ccm Hypobromit-Lösung aus 7.6 g Brom und 16.2 g Natriumhydroxyd wurden in kleinen Anteilen zugesetzt und das Reaktionsgefäß lebhaft auf der Maschine geschüttelt. Nach 40 Std. wurde das ausgeschiedene Tetrabrommethan (5 g) abfiltriert. Theoretisch sollten 11.7 g ausgeschieden werden. Natriumbisulfit wurde zugesetzt, um nicht umgesetztes Hypobromit zu zerstören, dann wurde mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert und wieder Sodalösung bis zu gelinde alkalischer Reaktion zugesetzt. Nun wurde auf kleineres Volumen eingedunstet, mit Schwefelsäure angesäuert und in einem Extraktionsapparat für Flüssigkeiten mit Äther extrahiert. Es wurden 2.2 g hellbraunes Öl erhalten, das auch nach längerem Stehenlassen im Vakuumexsiccator nicht erstarrte. Es wurde nun Acetylchlorid zugesetzt und das Gemisch bei Zimmertemperatur in offenem Gefäß stehen gelassen, bis das Acetylchlorid abgedunstet war. Das so erhaltene Öl wurde im Vak. destilliert, und das Destillat, in dem sich voraussichtlich das Auhydrid der gesuchten Säure befand, mit Wasser gekocht, wobei wieder die Säure entstand. Nach dem Eindunsten der Wasserlösung blieb ein hellgelbes Öl zurück, das bald erstarrte und aus Benzol-Ligroin umgelöst wurde. Schmp. 78°. Die Säure war vielleicht noch nicht ganz rein, da der Schmelzpunkt etwas niedriger war als der von Toivonen (a. a. O.) angegebene. Die geringe Menge ließ jedoch eine genauere Untersuchung nicht zu.

Das Nitrosochlorid des Methylsantens wurde in gewöhnlicher Weise mit Äthynitrit und Salzsäure in Essigsäurelösung dargestellt. Das Nitrosochlorid, das in prachtvollen, intensiv grünblauen Platten krystallisiert, schmilzt bei 111—112°. Es ist recht unbeständig und zerfällt bei Zimmertemperatur schon nach einigen Tagen.