

1,2ccm absol. Methylalkohol, 1ccm wasserfreie Ameisensäure und 3,4ccm Sulfurylchlorid wurden im Rohr auf 165° erhitzt. Das zähflüssige gelbe Reaktionsprodukt zeigte keine Spur von Verkohlung und war in Äther leicht löslich. Der Versuch, diese Substanz im Vakuum zu destillieren, blieb bis zu einer Außentemperatur von 150° erfolglos; oberhalb dieser Temperatur begann sich die Substanz zu zersetzen. Analoge Versuche mit wasserfreiem Zinkchlorid und Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel hatten dasselbe Ergebnis.

3ccm Äthylformiat wurden mit 3ccm Sulfurylchlorid im Rohr ca. 10 Stdn. auf 170° erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde bei Atmosphärendruck fraktioniert. Es destillierte hierbei zwischen 50—90° ein Öl über, welches im Exsiccator nach 1 Tage zu schönen, leicht sublimierbaren Nadeln erstarrte. Der Schmelzpunkt derselben lag zwischen 45—51°, der Misch-Schmelzpunkt mit Chloralhydrat zeigte keine Depression.

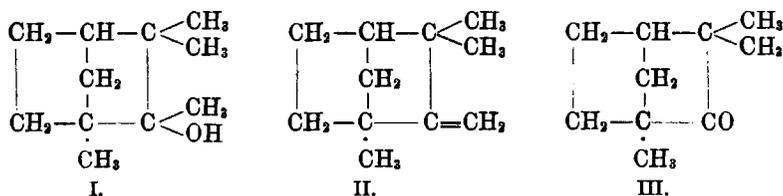
0,0593g Sbst.: 0,1337g AgCl. — $C_9H_9O_2Cl_3$. Ber. 64,32. Gef. Cl 64,12.

250. S. Nametkin und Lydia Brüssoff: Über das Methyl-cyclen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. Juni 1924.)

Bauveault und Blanc¹⁾, sowie auch Moycho und Zienkowsky²⁾ zeigten, daß die Abspaltung von Wasser von dem *tert.* Methyl-camphenilol von L. Tschugaeff³⁾ normal verläuft und zur Bildung des Camphens führt. Der Analogie nach war zu vermuten, daß die Dehydratation des nächsten Homologen des genannten Alkohols — des Methyl-fenchylalkohols (I) — ebenso normal verlaufen und demgemäß das Produkt dieser Reaktion, der von N. Zelinsky⁴⁾ zuerst erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$, nichts anderes als ein α -Methyl-camphen (II) vorstellen würde. In voller Übereinstimmung mit dieser Annahme steht die Bildung des Fenchons (III), welche wir bei der Oxydation des erwähnten Kohlenwasserstoffs beobachtet haben.



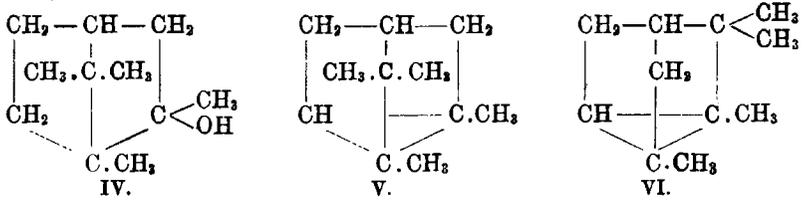
Etwas anders stellt sich diese Reaktion J. Bredt vor. Da bei der Dehydratation des *tert.* Methyl-fenchylalkohols derselbe Kohlenwasserstoff wie bei der Dehydratation des *tert.* Methyl-borneols (IV)⁵⁾, erhalten wird, so ist Bredts Vorstellungen gemäß, dieses gemeinsame Produkt der Wasserabspaltung aus den beiden verschiedenen gebauten tertiären Alkoholen ein tricyclischer Kohlenwasserstoff, das Methyl-cyclen, oder, nach Bredts Nomenklatur, das α -*pericyclo*-Homocamphen (V, VI). L. Ruzička

1) C. r. 140, 93 [1905]. 2) B. 38, 2461 [1905]; A. 330, 58 [1905].

3) B. 37, 1036 [1904]. 4) B. 34, 3256 [1901].

5) L. Ruzička, Helv. 1, 110 [1918]; J. Bredt, J. pr. [2] 98, 96 [1918]; S. Nametkin, A. Chuchrikoff, M. Schlesinger, M. 50, 254 [1918]; 51, 144 [1919]; A. 432, 216, 223 [1923].

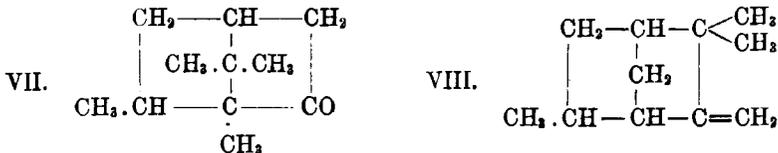
nimmt eine solche Struktur des genannten Kohlenwasserstoffs als bewiesen⁶⁾ an.



Um diese Frage vom experimentellen Standpunkte aus zu beleuchten, versuchten wir das genannte Methyl-cyclen darzustellen. Als Ausgangsmaterial diente uns der in unserem Laboratorium⁷⁾ und im Laboratorium von J. Bredt⁸⁾ gleichzeitig und voneinander unabhängig erhaltene 6-Methyl-campher (VII). Durch Erhitzen mit Hydrazin-Hydrat wurde dieses Keton in das entsprechende Hydrazon und letzteres durch Oxydieren mit gelbem Quecksilberoxyd nach H. Meerwein⁹⁾ in Methyl-cyclen (V, VI) übergeführt. Dieses nächste Homologe des Cyclens erwies sich seinen physikalischen Eigenschaften nach so verschieden von dem Dehydrationsprodukte der obenerwähnten tertiären Alkohole (α -Methyl-camphen), daß von ihrer Identität keine Rede mehr sein kann.

Methyl-cyclen	α -Methyl-camphen
Sdp. 168—168.5° (762 mm)	170.5—171° (764 mm)
Schmp. 110.5—111°	41—43°

Also ist das Dehydrationsprodukt der tertiären Alkohole — des Methyl-fenchylalkohols und des Methyl-borneols — mit dem Methyl-cyclen keineswegs identisch. Es ist ein wahres Homologes des Camphens, und seine Bildung aus dem *tert.* Methyl-fenchylalkohols verläuft folglich normal, während dessen Bildung aus dem *tert.* Methyl-borneol von einer Pinakolin-Umlagerung begleitet wird.



Die angeführte Tabelle gibt die Eigenschaften des α -Methyl-camphens, welches von den beiden tertiären Alkoholen mittels Bisulfats erhalten wurde, an. J. Bredt (l. c.) dehydratisierte dieselben Alkohole etwas anders, er erhitze nämlich die Alkohole mit Essigsäure-anhydrid bis 110°. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte den Sdp. 172—175° und den Schmp. (nach 2-maligem Umkrystallisieren aus absol. Äthylalkohol) 71—73°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren trat weitere Erhöhung des Schmelzpunktes ein. Der Kohlenwasserstoff von Bredt ist also kein einheitliches Produkt, worauf übrigens der Autor selbst hinweist. Jedenfalls steht es außer Zweifel, daß unter den erwähnten Bedingungen außer dem α -Methyl-camphen noch ein anderer Kohlenwasserstoff mit einem höheren Schmelzpunkt gebildet wird. Als solcher könnte sich nicht nur das Methyl-cyclen, sondern auch das schon von uns beschriebene β -Methyl-camphen

⁶⁾ A. 434, 217 [1923]. ⁷⁾ H. 50, 254 [1918].

⁸⁾ J. pr. [2] 98, 97 [1918]. ⁹⁾ B. 53, 1815 [1920].

(Schmp. 100—101°) (VIII) erweisen, aber die Frage nach der Konstitution des Kohlenwasserstoffs, genauer des Gemenges von Kohlenwasserstoffen, von J. Bredt muß zurzeit noch als unentschieden betrachtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsprodukt unserer Untersuchung, der 6-Methyl-campher (VII), wurde durch Oxydieren des 6-Methyl-borneols mit Salpetersäure nach dem schon früher beschriebenen Verfahren¹⁰⁾ dargestellt. Nach wiederholter Dampf-Destillation erhielten wir 26 g des trocknen Ketons mit dem Schmp. 167—169°.

Hydrazon des 6-Methyl-camphers.

26 g 6-Methyl-campher wurden mit 13 g Hydrazin-Hydrat in zugeschmolzenen Röhren 8 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhren wurde das Hydrazon mit Äther extrahiert und mit Potasche getrocknet. Beim Destillieren im Vakuum siedete das Hydrazon bei 153—154° (42 mm) und erstarrte in der Vorlage. Sein Schmp. war 103—105°. Das Hydrazon des 6-Methyl-camphers bindet, ähnlich anderen Hydrazonen, Wasserdämpfe, und sein Schmelzpunkt wird dabei stark erniedrigt (bis 58—60°). Wir erhielten 15 g Hydrazon.

0,1171 g Sbst.: 16,5 ccm N (19°, 740,1 mm).

$C_{11}H_{18}:N.NH_2$. Ber. N 15,55. Gef. N 15,69.

Azin des 6-Methyl-camphers.

Nach dem Abdestillieren des Hydrazons bleiben im Kolben beträchtliche Mengen einer höher siedenden Substanz, welche das Azin darstellt. Dieses Azin ist leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und in heißem Alkohol. Seine Löslichkeit in kaltem Alkohol ist dagegen bedeutend kleiner. Aus Alkohol umkrystallisiert, wird das Azin in Form von mikroskopischen Nadeln, welche Drusen bilden, erhalten. Schmp. 131—133°. Wir erhielten 7 g des Azins.

0 1509 g Sbst.: 11,3 ccm N (17°, 755,6 mm).

$C_{11}H_{18}:N.N:C_{11}H_{18}$. Ber. N 8,53. Gef. N 8,59.

Methyl-cyclen (V, VI).

Man fügte in drei Portionen 13 g des 6-Methyl-campher-Hydrazons, in 50 ccm Weingeist gelöst, zu gut gewaschenem und mit Eiswasser gekühltem Quecksilberoxyd, welches aus 27 g Quecksilberchlorid erhalten war. Es begann momentan eine Entwicklung von Stickstoff, welche sich jedoch nach einiger Zeit verlangsamte. Beim Herausnehmen des Kolbens aus dem Eiswasser nahm die Stickstoff-Entwicklung zu, und das Gemisch erhitzte sich merklich. Nach Verlauf einer Stunde wurde, als die Stickstoff-Entwicklung aufhörte, das Gemisch auf dem Wasserbade noch 5 Stdn. erwärmt und hiernach der Alkohol abdestilliert. Der Kohlenwasserstoff befand sich im Destillat teils in Krystallen, teils in Lösung. Aus der Lösung wurde er durch Wasser ausgeschieden. Wir erhielten 6 g rohen Methyl-cyclens, welches bei 110,5—111° schmolz. Beim Umkrystallisieren aus Weingeist blieb der Schmelzpunkt unverändert. Sdp. 168—168,5° bei 762 mm Druck.

0,1184 g Sbst.: 0,3818 g CO_2 , 0,1285 g H_2O .

$C_{11}H_{18}$. Ber. C 87,92, H 12,08. Gef. C 87,95, H 12,15.

Der Kohlenwasserstoff ist sehr flüchtig; sein Geruch erinnert sehr an Camphen; gegen eine Aceton-Lösung von Permanganat ist er sehr beständig. Seine Chloroform-Lösung entfärbt, genau wie die des Cyclens, momentan Brom unter merklicher Selbsterhitzung und Entwicklung von Bromwasserstoff.

¹⁰⁾ A. 432, 219 [1923].