

glänzende Blättchen aus, die luft-trocken bei 128—129° schmelzen, während aus kochendem Wasser feine, stark glänzende, hell- und rein-gelbe Blättchen, die bei 135° schmelzen, erhalten werden. Der Stoff ist übrigens in Wasser erheblich mit rein hellgelber Farbe löslich. Dagegen löst Eisessig mit dunkelroter Farbe, und die Lösung hinterläßt im Vakuum-Exsiccator über Kali rotbraune Krusten vom Schmp. 121°. Wasser verwandelt diese Form wieder in die helle, hochschmelzende.

Das aus diesen Präparaten (bereitet nach Sachs und Lewin) hergestellte Phenylhydrazon bildet gelbe, goldig glänzende Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 164,5°, während Rupe und Siebel, bei sonst gleichen Eigenschaften, 165° angeben. Es bestehen indes Anzeichen dafür, daß auch hier noch eine niedriger schmelzende, dunklere Form besteht.

Die hellgelbe, hochschmelzende Form des [*p*-Dimethylamino-benzal]-acetons wird durch intensive Bestrahlung tiefer farbig. In Lösung scheinen auch photolytische Zersetzungen auftreten zu können, die vorerst nicht näher untersucht wurden. Das Verhalten gegen Säuren wurde bereits von den genannten Forschern beschrieben.

Nachschrift bei der Korrektur. Die Abhandlung von Dilthey und Wizinger (Journ. prakt. Chem. [2] 118, 321 [1928]) ging uns erst nach Drucklegung vorstehender Mitteilung zu. Neue Tatsachen enthält dieselbe nicht. Wenn die „Erweiterung der Chromophor-Theorie“ in der Auflösung chromophorer Gruppen in chromophore Einzelatome bestehen soll, so ist diese Erweiterung längst von verschiedenen Forschern und mir selbst gegeben worden. Alle nach Dilthey formulierten Verbindungen können auch, sofern sie keinen „Radikal-Charakter“ (C<sup>III</sup>-, N<sup>II</sup>-, N<sup>IV</sup>-Atome) besitzen, zwanglos nach meiner Auffassung formuliert werden. Leider halten Dilthey und Wizinger die Verbindungen des drei- und vierwertigen Kohlenstoffs, trotz deren optischer Verschiedenheit, nicht auseinander, und benutzen den Begriff des Farbstoffs in recht unklarer und widerspruchsvoller Weise. Eine kritische Besprechung, die hier nicht erfolgen kann, behalten wir uns vor.

Lifschitz.

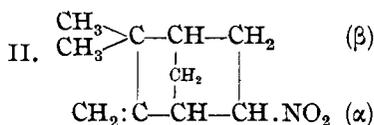
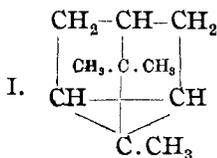
Groningen, Anorgan.-physikal.-chem. Laborat. d. Rijks-Universität.

### 223. S. Nametkin und Antonina Zabrodin: Über einen neuen bicyclischen, zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff Isocamphodien und sein Hydratationsprodukt Bornylenol.

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

(Eingegangen am 16. Mai 1928.)

Unlängst zeigten wir<sup>1)</sup>, daß bei der Einwirkung von verd. Salpetersäure auf Tricyclen (I) in zugeschmolzenen Röhren eine Spaltung des tricyclischen Systems dieses Kohlenwasserstoffes unter Bildung einer ungesättigten Nitroverbindung,  $\alpha$ -Nitro-camphen (II), zu beobachten ist.



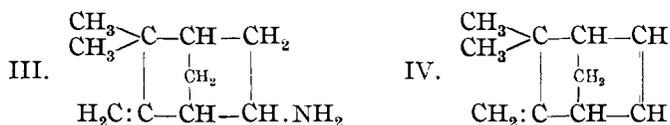
<sup>1)</sup> A. 441, 181 [1925]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 57, 87 [1925].

Diese sekundäre Nitroverbindung diente uns als Ausgangsmaterial zur Herstellung von  $\alpha$ -Amino-camphen (l. c.) und wahren Camphenon<sup>2)</sup>, die zur gleichen Reihe von Camphen-Derivaten gehören. Wir benutzten diese Camphen-Derivate, um die interessante Frage der Existenz eines ungesättigten, bicyclischen Kohlenwasserstoffes mit zwei Doppelbindungen zu entscheiden.

Die bis jetzt bekannten einfachen bicyclischen Kohlenwasserstoffe gehören entweder der gesättigten Reihe (Camphan, Fenchan) oder der ungesättigten Reihe mit einer Doppelbindung (Camphen, Bornylen) an. Die bicyclischen Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen, die theoretisch möglich erscheinen, sind Isomere des Benzols und seiner Homologen; wohl aus diesem Grunde sind bei den Reaktionen, die zur Bildung von Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen führen sollten, bisher immer nur die aromatischen Verbindungen erhalten worden. So entstehen z. B. bei der Einwirkung von Phosphorsäure-anhydrid auf Campher *p*-Cymol und auf Fenchon *m*-Cymol. Wir glaubten nun, daß die neuen, von uns erhaltenen Camphen-Derivate als ein günstiges Ausgangsmaterial zur Herstellung von bicyclischen Systemen mit zwei Doppelbindungen dienen könnten, umso mehr als sie eine semicyclische Doppelbindung haben.

Sollte es gelingen, die zweite Doppelbindung in das System des Camphens einzuführen, so wäre die Aufgabe der Herstellung von bicyclischen Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen gelöst. Infolge der zu erwartenden großen Spannung in einem Ringsystem dieser Art war es nötig, eine solche Methode zu wählen, welche die Erhaltung des bicyclischen Systems, ohne Isomerisation zum aromatischen System, am meisten garantierte. In unserer Arbeit verwandten wir die Methode der erschöpfenden Methylierung.

Als Ausgangsmaterial diente uns das schon früher beschriebene  $\alpha$ -Amino-camphen,  $C_{10}H_{15}.NH_2$  (III), das auf übliche Weise in die quaternäre Ammoniumbase  $C_{10}H_{15}.N(CH_3)_3.OH$  verwandelt wurde. Bei der vorsichtigen Destillation dieser Base erhielten wir, neben den gewöhnlichen Zersetzungsprodukten, einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}$ , die auch das Cymol besitzt. Der Kohlenwasserstoff ist krystallinisch und verhält sich gegen Permanganat und Brom als ungesättigt. Die Oxydation mit Benzoyl-hydroperoxyd wies zwei Doppelbindungen nach, wie es das normale Schema der Bildung des neuen Kohlenwasserstoffes verlangt, der deshalb Isocamphodien oder Camphenen (IV) genannt werden kann.

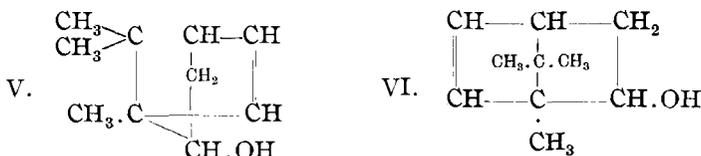


Wie sich aus der Formel ergibt, muß das Isocamphodien (IV) eine cyclische und eine semicyclische Doppelbindung haben. Schon G. Wagner hat den tiefgehenden Unterschied zwischen solchen Doppelbindungen festgestellt. Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Eisessig auf Kohlen-

<sup>2)</sup> B. 59, 368 [1926]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 381 [1926].

wasserstoffe mit verschiedenen Doppelbindungen ist nicht gleich; hierauf gründet sich z. B. die Trennung des Bornylens vom Camphen<sup>3)</sup>. Wir dachten, daß dieser Unterschied auch bei der gleichzeitigen Gegenwart beider Arten von Doppelbindungen in einem Molekül, wie es im Isocamphodien vorliegt, beibehalten sein würde, und daß sich demgemäß unter entsprechenden Bedingungen eine Doppelbindung, nämlich die semicyclische, leichter hydratisieren lassen würde. Diese Vermutungen sind vollständig bestätigt worden.

Bei der Einwirkung von Essigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure auf das Isocamphodien erhalten wir ein entsprechendes Additionsprodukt von Essigsäure an Isocamphodien, einen Essigester des ungesättigten bicyclischen Alkohols von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{15}.OH$ . Durch Verseifung des Esters wurde der entsprechende Alkohol erhalten. Angenommen, daß die Hydratation des Isocamphodiens von derselben Umlagerung begleitet wird wie die Hydratation des Camphens, so muß der von uns erhaltene, ungesättigte, bicyclische Alkohol in seiner Struktur dem Bornylen entsprechen und Bornylenol (V oder VI) genannt werden dürfen.



Dieser Alkohol, den wir als ungesättigtes Analogon des Isoborneols auffassen können, eröffnet eine ganz neue Reihe von Campher-Derivaten. Seine Untersuchung wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Zu 14 g  $\alpha$ -Amino-camphen (III), das durch Reduktion von  $\alpha$ -Nitrocamphen erhalten worden war, wurden 70 ccm Methylalkohol und 13 g Methyljodid hinzugefügt. Nach 1 Stde. wurden 5.3 g Kaliumhydroxyd (22-proz. Lösung in Methylalkohol) und 13 g Methyljodid hinzugesetzt. Nach Ablauf einer weiteren Stunde wurden nochmals 5.3 g Kaliumhydroxyd und 13 g Methyljodid zugegeben und das Gemisch dann 23 Stdn. am Rückflußkühler auf 45–50° erwärmt. Hiernach wurden der Methylalkohol und das überschüssige Methyljodid abdestilliert, der Rückstand im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und im Soxhlet-Apparat mit absol. Alkohol extrahiert. So wurden 22 g rohes Trimethyl-camphenammoniumjodid erhalten. Die Überführung des ungereinigten Salzes in die freie Ammoniumbase wurde durch Einwirkung von Silberoxyd ausgeführt. Nach 2-stdg. Stehen über Ätzkali wurde die Base vom Silberjodid und überschüssigen Silberoxyd abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen.

### Isocamphodien (Camphenen) (IV).

Die Zersetzung der wäßrigen Lösung des Trimethyl-camphenammoniumhydroxyds wurde in einem kleinen Quarzkolben ausgeführt. Nach der Destillation befand sich in der Vorlage eine ölige Flüssigkeit, die nach dem Waschen mit verd. Salzsäure erstarrte. Durch Überdestillieren mit Wasserdampf wurden 4 g Kohlenwasserstoff erhalten, der als Rohprodukt bei

<sup>3)</sup> G. Wagner und Brickner, B. 33, 2121 [1900].

38.5—39.5° schmolz; aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 41.5—42°; Sdp.<sub>763</sub> 149—150° (in der Capillare).

0.1204 g Sbst.: 0.3930 g CO<sub>2</sub>, 0.1107 g H<sub>2</sub>O. — 0.0900 g Sbst.: 0.2948 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.02, 89.33, H 10.29, 10.36.

In Aussehen, Geruch und Flüchtigkeit ist der Kohlenwasserstoff dem Camphen ähnlich. Gleich letzterem entfärbt er wäßrige Kaliumpermanganat-Lösung und auch Brom in Chloroform-Lösung rasch. Er reagiert energisch mit Salpetersäure. Eine charakteristische Reaktion gibt das Isocamphodien, gleich den Cyclohexadienen, mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung<sup>4)</sup>. Die Säure färbt sich nach Zugabe einiger Krystalle zuerst gelb, daraufhin rot und schließlich dunkelrot. Ein solcher Farbenübergang wurde mit Bornylen und Camphen nicht beobachtet.

Die Titration des Isocamphodiens mit Benzoyl-hydroperoxyd wurde nach der Methode, die ausführlich in der Arbeit von S. Nametkin und L. Brüssoff<sup>5)</sup> beschrieben ist, ausgeführt: 0.0839 g, 0.0844 g Sbst. verbrauchten zur Oxydation so viel Benzoyl-hydroperoxyd, wie 25.07, 25.22 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> äquivalent ist, entspr. 100.2, 100.2 % Kohlenwasserstoff C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> mit zwei Doppelbindungen.

#### Essigester des Bornylenols.

Ein Gemisch von 2.35 g Isocamphodien mit 6 g Eisessig, die 0.2 g 50-proz. Schwefelsäure enthielten, wurde im Laufe von 6 Stdn. auf 55° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde aus der Lösung durch Wasser abgeschieden, in Äther gelöst, mit verd. Sodalösung gewaschen, dann getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum fraktioniert. Aus 2.35 g Isocamphodien wurden 2.2 g Ester erhalten, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und dem Sdp.<sub>18</sub> 106—107°;  $d^{20} = 1.0019$ ,  $n^{20} = 1.4662$ , Mol.-Refrakt. gef. 53.68, für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> ber. 54.40.

0.0915 g Sbst.: 0.2482 g CO<sub>2</sub>, 0.0775 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.17, H 9.34. Gef. C 73.98, H 9.48.

Auffallend sind das hohe spezif. Gewicht<sup>6)</sup> und die damit im Zusammenhang stehende allzugeringe Mol.-Refraktion des Bornylenol-acetats.

#### Bornylenol, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>.OH (V oder VI).

Der Essigester (2 g) wurde mit 2 g Kaliumhydroxyd  $3\frac{1}{2}$  Stdn. in alkoholischer Lösung erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das abgeschiedene Öl mehrmals mit Wasser gewaschen, wobei es sich stark verdichtete. Es wurde dann in Äther gelöst, mit geglühter Pottasche getrocknet und nach Verdunsten des Äthers im Vakuum fraktioniert. Das Bornylenol (1 g) ging bei 103—104° (16 mm) über und erstarrte in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse, die bei 56—58.5° schmolz. Aus seiner Lösung im Petroläther (Pentan) krystallisiert es nach dem Abkühlen mit Eis, in farblosen Nadeln vom Schmp. 60—61°. Es ist sehr flüchtig und hat einen isorneol-artigen Geruch.

0.0879 g Sbst.: 0.2555 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 78.88, H 10.60. Gef. C 79.27, H 10.78.

<sup>4)</sup> vergl. A. v. Baeyer, B. 25, 1840 [1892]; A. 278, 95 [1894]. — W. Markownikoff, A. 302, 30 [1898]. — N. Zelinsky und A. Gorsky, B. 41, 2484 [1908] usw.

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 112, 169 [1926].

<sup>6)</sup> Die Bestimmung wurde 2-mal wiederholt.