

Verlust bei 100°, 15 mm: 14.9%, für 5H₂O ber. 15.57.

0.0549 g getr. Subst.: 6.7 ccm N (22°, 747 mm, kor.).

C₁₈H₂₅O₆N₅, HBr (488). Ber. N 14.34. Gef. N 13.90.

Weiteroxydation des Körpers C₁₇H₂₂O₆N₂ zur Säure C₁₇H₂₀O₆N₂.

0.5 g Tafeln wurden in derselben Weise wie bei der Gewinnung mit $\frac{2}{3}$ Mol. Chromsäure weiter 3 Stdn. behandelt. Reduktion trat erst bei 90–100° ein. Man isolierte 0.2 g (40%) hexagonale Tafeln der Säure von Wieland und Münster, deren Formel danach wohl in C₁₇H₂₀O₆N₂ abzuändern ist. Eine aus Wasser umgelöste Probe zeigte einen Verlust von 21.8% (100°, 15 mm) und eine Drehung:

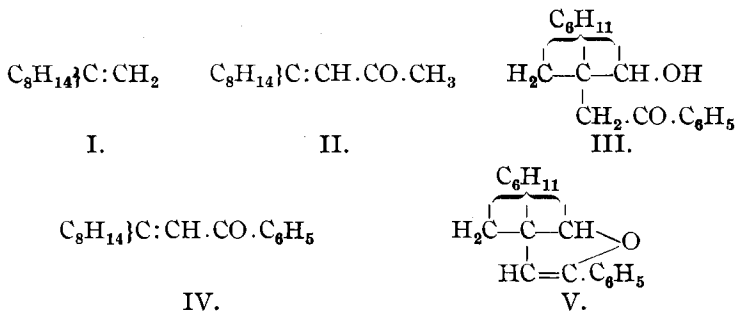
$$[\alpha]_D^{20} = +0.22^\circ \times 100/0.506 \times d = +43.5^\circ/d (\pm 4^\circ).$$

371. P. Lipp und M. Quaedvlieg: In ω -Stellung acylierte Camphene.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 2. August 1929.)

Versuche, die Friedel-Craftssche Keton-Synthese auf das Camphen (I) zu übertragen, waren seinerzeit ganz anders verlaufen, als normalerweise zu erwarten war¹⁾: Mit Acetylchlorid entstanden lediglich Spuren des gesuchten ω -Acetyl-camphens (II) und auch diese erst, als wir den Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel durch Äther ersetzten, oder als wir wasserfreies Magnesiumbromid an Stelle des üblichen Aluminiumchlorids als Komplex-Bildner benutzten; Benzoylchlorid dagegen ließ sich zwar in primärer Reaktion an Camphen addieren, das erste faßbare Reaktionsprodukt war aber bereits ein sekundäres, durch Hydrolyse daraus entstandenes: ω -Benzoyl-borneol (III). Als wir nun versuchten, durch Dehydratation aus ω -Benzoyl-borneol schließlich ω -Benzoyl-camphen (IV) zu gewinnen,



erhielten wir eine Verbindung, die mit den üblichen Keton-Reagenzien nicht reagierte, und die wir hauptsächlich deshalb mit Vorbehalt als 5-Phenyl-2.3-camphyliden-2.3-dihydro-furan (V) ansprachen. Diese Annahme der Angliederung eines 5-atomigen ungesättigten Heteroringes an das Camphan-System in 1.2-Stellung war immerhin ungewöhnlich und bedurfte

¹⁾ P. Lipp, Küppers und Holl, B. 60, 1575 [1927].

daher weiterer experimenteller Stützen. Unsere Aufgabe bestand also darin, zunächst einmal ω -Acetyl- und ω -Benzoyl-camphen auf einem Wege aufzubauen, der über ihre Konstitution keinen Zweifel läßt; wir wählten dazu die Methode von Blaise, indem wir auf grignardiertes ω -Brom-camphen die entsprechenden Nitrile einwirken ließen. In beiden Fällen ließ sich dabei das als Zwischenprodukt auftretende Ketimin nachweisen und als salzsaures Salz isolieren:

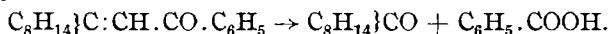


Diese Einführung von Acylresten in die ω -Stellung des Camphens läßt sich natürlich verallgemeinern; nur sind die bis jetzt erzielten Ausbeuten, wie meistens bei dieser Keton-Synthese, unbefriedigend. Dies ändert sich auch nicht, wenn man eine längere verzweigte Seitenkette wählt, z. B. $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2$ (VI), also das ω -Isovaleryl-camphen aufbaut. Daß sich das nach dem geschilderten Verfahren gewonnene ω -Acetyl-camphen als identisch erwiesen hat mit dem nach Friedel-Crafts bereiteten, und daß somit Acetylchlorid wenigstens teilweise in der erwarteten Weise auf Camphen einwirkt, ist früher schon kurz mitgeteilt worden²⁾. Wir haben die damals beschriebene Modifikation der Friedel-Craftsschen Keton-Synthese, die auf der Verwendung von wasser-freiem MgBr_2 in absol. Äther beruht, so ausbauen können, daß sie nunmehr ihre Launen verloren hat, und haben außerdem noch eine dritte Methode zum Aufbau von ω -Acetyl-camphen gefunden, indem wir, dem Vorgange Stadnikoffs³⁾ folgend, Zinn(IV)-chlorid als Komplexbildner wählten. Für die präparative Gewinnung von ω -Acetyl-camphen, das sich durch seinen feinen Duft auszeichnet, ist einstweilen aber noch der Weg über das ω -Brom-camphen der vorteilhafteste. Es reagiert in normaler Weise mit den üblichen Keton-Reagenzien und verrät trotz seiner α,β -ständigen Äthylen-Lücke keine Neigung zur Addition von Semicarbazid, ganz im Gegensatz zum Isovaleryl-camphen. Die Äthylen-Lücke ließ sich durch katalytisch angeregten Wasserstoff glatt verschließen, wobei ein gleichfalls flüssiges Acetyl-isocamphan entstand. Daß dem ω -Acetyl-camphen tatsächlich die erwartete Konstitution zukommt, haben wir außerdem durch oxydativen Abbau festgestellt, bei dem Camphenilon und Essigsäure als Spaltstücke nachgewiesen werden konnten. Als α,β -ungesättigtes Keton gab es sich durch das Auftreten von Halochromie-Erscheinungen beim Behandeln mit konz. Mineralsäuren zu erkennen. Die Addition von Bromwasserstoff zu einem gebromten Acetyl-camphan gelang jedoch nicht, ebensowenig diejenige von Essigsäure nach Bertram und Walbaum. Endlich haben wir noch das Verhalten des ω -Acetyl-camphens gegen Grignard-Reagens studiert. Die Reaktion mit Methyl-magnesiumjodid lieferte zwar kein durchsichtiges Resultat; dagegen führte Phenyl-magnesiumbromid über das nicht faßbare Carbinol hinweg zu dem doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$, dem wir die Konstitution VII. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{C}:\text{CH}.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}_2$ zuteilen, weil er autoxydabel ist und nach kurzer Zeit seine Methylengruppe als Formaldehyd abzuspalten beginnt.

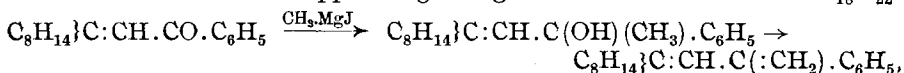
²⁾ P. Lipp, Küppers und Holl, l. c. S. 1576.

³⁾ B. 61, 268 [1928]; Brennstoff-Chemie 8, 343.

Bei der dem ω -Acetyl-camphen analogen Herstellung des ω -Benzoyl-camphens kam uns die auffallende Beständigkeit seines salzsauren Ketimins zustatten, die sein bequemes Herausarbeiten und Reinigen erlaubte. Wir haben uns natürlich auch in diesem Fall durch eine Reihe von Umsetzungen zu vergewissern versucht, ob in der gewonnenen Verbindung tatsächlich das gesuchte ω -Benzoyl-camphen vorliegt. Der Beweis für die normale Lage der Äthylen-Lücke und das noch unverändert vorhandene Camphen-Skelett ließ sich durch oxydativen Abbau mit Permanganat erbringen; wir konnten dabei Camphenilon und Benzoesäure als Spaltstücke analytisch nachweisen:



Bromwasserstoff in Eisessig wurde unter quantitativer Bildung des ω -Benzoyl-bornylbromids⁴⁾ addiert, das wir glatt in ω -Benzoyl-borneol⁴⁾ (III) überführen konnten. Dagegen ist die Carbonylgruppe im ω -Benzoyl-camphen gegen die üblichen Carbonyl-Reagenzien fast indifferent: Hydroxylamin lieferte zwar ein Kondensationsprodukt, das sich aber nicht näher charakterisieren ließ; Semicarbazon-Bildung war überhaupt nicht zu erzwingen. Wir versuchten daher, den Nachweis des Carbonyls wiederum durch die Umsetzung mit Grignard-Reagens zu führen. Der tertiäre Alkohol, welcher durch Kombination mit $\text{CH}_3:\text{MgJ}$ zunächst entsteht, läßt sich zwar beobachten, aber wegen seiner großen Neigung zur Dehydratation nicht herausarbeiten. Das isolierte Reaktionsprodukt bestand bereits aus dem doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$:



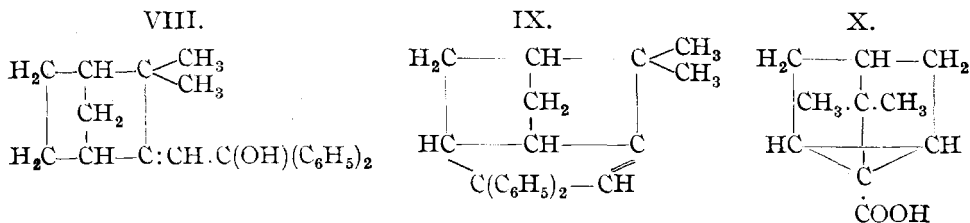
der sich in allen Stücken identisch erwies mit dem aus Acetyl-camphen und Phenyl-magnesiumbromid aufgebauten (VII), besonders auch darin, daß er schon nach 1-tägigem Stehen an der Luft seine Methylengruppe als Formalddehyd unter Regenerierung von ω -Benzoyl-camphen abzuspalten begann. Diese Autoxydations-Erscheinung war übrigens nach den längst bekannten Erfahrungen am 1,1-Diphenyl-äthylen, das ein ganz ähnliches Konjugationssystem besitzt, vor auszusehen.

Weniger durchsichtig sind die Ergebnisse, die wir beim Umsatz von ω -Benzoyl-camphen mit Phenyl-magnesiumbromid erhielten. Ein tertiärer Alkohol, wie er eigentlich zu erwarten gewesen wäre, konnte unter den Reaktionsprodukten überhaupt nicht beobachtet werden. Diese bestanden vielmehr nach der Reinigung durch Hochvakuum-Destillation aus einem sehr viscosen Sirup, aus dem sich in Hauptmenge ein in Rauten krystallisierender Kohlenwasserstoff der Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ herausarbeiten ließ; bei der quantitativen Hydrierung erwies er sich als einfach ungesättigt. Aus seiner Synthese aus ω -Benzoyl-camphen läßt sich für diesen Kohlenwasserstoff Formel IX als die zunächst wahrscheinlichste herleiten⁵⁾, wenn man annimmt, daß der primär zu erwartende Alkohol VIII in der räumlich begünstigten Form — von dem möglichen *trans*-Isomeren sei einstweilen ab-

⁴⁾ Lipp, Küppers und Holl, l. c. S. 1581.

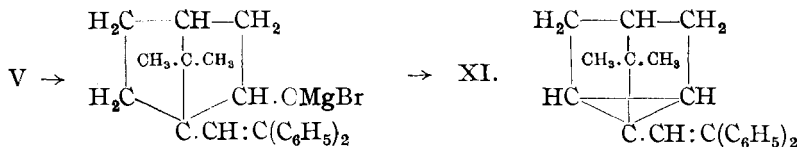
⁵⁾ Wenn man nicht etwa eine Verlagerung der Äthylen-Bindung vom „Brückenkopf“ zur Mitte unter Phenyl-Wanderung annehmen will; wir möchten jedoch die Bredt'sche Regel (über ihren Gültigkeitsbereich vergl. J. Bredt, Komppa-Festschrift, Helsingfors 1927) nicht ohne weiteres auf das vorliegende Ringsystem übertragen.

gesehen — sofort eine Dehydratation zu IX erleidet. Das Raummodell dieser Formel ist vom spannungs-theoretischen Standpunkt aus durchaus möglich.



Wir haben uns natürlich bemüht, diese Auffassung experimentell zu stützen. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat verläuft jedoch ziemlich verwickelt, so daß es uns bis jetzt noch nicht möglich war, außer geringen Mengen Benzoesäure größere Spaltstücke von diagnostischem Werte nachzuweisen. Das Gleiche gilt vom oxydativen Abbau mittels Ozons, der zu einem komplizierten Gemenge von Abbauprodukten führt. Aus den verschiedenen Umsetzungen des ω -Benzoyl-camphens, besonders auch aus seiner eindeutigen Bildungsweise, die über eine wohldefinierte, krystallinische Vorstufe führt⁶⁾, darf man also wohl auf seine Einheitlichkeit schließen.

Die Indifferenz des wahren ω -Benzoyl-camphens gegen die üblichen Keton-Reagenzien legte den Gedanken nahe, daß beim „Phenyl-camphyliden-dihydro-furan“ (V) das Fehlen einer Carbonylgruppe nur vorge-täuscht sein könnte, und daß eine solche durch geeignete Mittel doch nachweisbar sei. Wir ließen daher Phenyl-magnesiumbromid auf neu hergestelltes Phenyl-camphyliden-dihydro-furan einwirken und stellten dabei als Haupt-Reaktionsprodukt wiederum einen ungesättigten Kohlenwasserstoff der Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ fest, der sich aber schon durch sein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen („Spieße“) von den „Rauten“ unterschied. Bei seiner Hydrierung wurde bedeutend mehr Wasserstoff aufgenommen, als einer Äthylen-Lücke entspricht. Der Grund dafür ist vermutlich darin zu suchen, daß die eine isolierte Äthylen-Bindung in Konjugation zu den Phenylresten steht, so daß bei der Hydrierung auch diese zum Teil an-griffen werden. Einen überraschenden Einblick in den Aufbau dieses zweiten Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ gewährte der Abbau mit Ozon: Als einzige Spaltstücke traten dabei Benzophenon und Tricyclensäure (X) auf. Die Konstitution der „Spieße“ läßt sich infolgedessen eindeutig durch Formel XI wiedergeben und ihre Bildung aus dem „Furan“ so deuten, daß die Sauerstoff-Brücke des „Furans“ gegen Grignard-Reagens nicht in-different ist, wie dies auch sonst in einigen Fällen schon beobachtet wurde⁷⁾:



⁶⁾ Über die Stabilisierung des Camphen-Systems durch Substituierung am ω -Kohlenstoff vergl. Langlois, *Ann. Chim.* [9] **12**, 193 [1919] und *Bull. Soc. chim. France* [4] **41**, 384 [1927].

⁷⁾ vergl. z. B. die Spaltung von Äthylenoxyd; Blaise, *Compt. rend. Acad. Sciencés* **134**, 551 [1902] und Grignard, ebenda **136**, 1260 [1903].

Wir erblicken in diesem Reaktions-Mechanismus eine willkommene Bestätigung der ursprünglichen Auffassung über den Bau des 5-Phenyl-2.3-camphyliden-2.3-dihydro-furans. Allerdings ist diese nach der Methode von Lipp, Küppers und Holl gewonnene Verbindung nicht ganz einheitlich; sie enthält, entgegen der früheren Annahme, in geringer Menge wahres ω -Benzoyl-camphen: außer den „Spießen“ waren bei der Behandlung mit C_6H_5 .MgBr als Nebenprodukt auch „Rauten“ entstanden, die wir als charakteristisches Umsetzungsprodukt des wahren ω -Benzoyl-camphens kennen gelernt haben. Damit stimmt auch das Ergebnis eines Oxydationsversuchs an Phenyl-camphyliden-dihydro-furan überein, der neben Benzoesäure wenig Camphenilon lieferte, das natürlich nicht aus dem „Furan“, sondern nur aus ω -Benzoyl-camphen hervorgegangen sein konnte.

Nähere Angaben über die pharmakologischen Eigenschaften von ω -Acetylcamphen finden sich im zweiten Teil dieser Mitteilung (S. 2317).

Beschreibung der Versuche⁸⁾.

1. ω -Acetylcamphen (II).

a) aus Bromcamphen und Acetonitril: Als Ausgangsmaterial diente ein ω -Bromcamphen vom Drehwert $[\alpha]_D^{19} = -14.3^0$. Nach dem Vorgange Langlois⁹⁾ führen wir die Grignardierung des Bromcamphens so durch, daß 4.5 g (= fast das 2-fache der Theorie) Magnesiumpulver (Korngröße wie für Blitzlicht) mit Jod geätzt, mit absol. Äther überschichtet, mit einigen Tropfen Äthylbromid in Reaktion gebracht und dann mit 21.5 g ω -Bromcamphen (= 0.1 Mol.) und 2 g C_2H_5Br in 150 ccm absol. Äther versetzt werden. Nach etwa 1 Stde. wird die Reaktion so träge, daß sie durch 7–8-stdg. Schütteln in einem elektrisch auf 40–50⁰ beheizten Schüttelkasten zu Ende geführt werden muß. Dann kühlt man mit Eis ab und läßt 5 g Acetonitril (= 120% d. Th.), in Äther gelöst, allmählich zutropfen, kocht kurz auf und überläßt das Reaktionsgemisch eine Nacht lang sich selbst, wobei Niederschlags-Bildung und Gelbfärbung auftritt, und zersetzt den gebildeten Grignard-Komplex mit Eis. Will man das salzsaure Ketimin isolieren, so leitet man in die scharf getrocknete Äther-Lösung unter vollkommenem Feuchtigkeits-Abschluß bei 0⁰ Chlorwasserstoff ein und unterbricht, sowie sich die Lösung stärker zu färben beginnt. Das krystallinisch ausgefallene salzsaure Ketimin¹⁰⁾ läßt sich aus Methanol bzw. Äthanol und Äther umkrystallisieren und zersetzt sich bei 171–173⁰ unter Verkohlung. Kalte wäßrige Lösungen zerfallen schon nach etwa $\frac{1}{4}$ Stde., sehr schnell beim Kochen.

2.109 mg Sbst.: 0.12 ccm N (19⁰, 744 mm).

$C_{12}H_{20}NCl$ (213.62). Ber. N 6.56. Gef. N 6.51.

Für die Gewinnung von ω -Acetylcamphen ist es zweckmäßiger, ohne Umweg über das salzsaure Ketimin mit Chlorammonium-Lösung zu

⁸⁾ Durchgeführt mit finanzieller Unterstützung der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule, der wir für ihr wiederholtes Entgegenkommen zu aufrichtigem Dank verpflichtet sind. Außerdem erfreute sich der eine von uns 3 Monate lang einer Unterstützung der J. v. Liebig-Stipendien-Stiftung, deren Kuratorium wir gleichfalls Dank schulden. Die Durchführung der Mikro-Bestimmungen verdanken wir Fr. M. Lipp-Bredt-Savelsberg und Hrn. W. Schwan.

⁹⁾ a. a. O.

¹⁰⁾ Bei weniger peinlichem Wasser-Ausschluß fällt es gerne schmierig aus.

zersetzen und mit Dampf abzublasen. Das ausgeätherte Reaktionsprodukt wird nach dem Trocknen durch Fraktionieren im gewöhnlichen Vakuum von überschüssigem Camphen und Acetonitril befreit und die über 100° (12 mm) siedenden Anteile (6—8 g) in der üblichen Weise mit Semicarbazid kondensiert. Das rohe Semicarbazon trocknet man im Trockenschrank bei 80° (7 g aus 2 vereinigten Ansätzen), reibt zur Entfernung eventuell noch anhaftenden Brom-camphens mit Petroläther an und kristallisiert nach dieser Reinigung 1-mal aus Xylol um (5.5 g). Die Zerlegung wird am besten durch Aufkochen mit konz. wäßriger Oxalsäure-Lösung vorgenommen, das regenerierte Acetyl-camphen mit Dampf abgeblasen und schließlich einer Fraktionierung im Vakuum unterworfen (3.8 g = 10.7% d. Th., bezogen auf Brom-camphen).

b) Aus Camphen, Acetylchlorid und $MgBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$: In einem mit Eis gekühlten 5-l-Kolben, der mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, werden 48.6 g Magnesiumpulver mit 750 ccm Äther überschichtet und mit 317.7 g Brom, das langsam zutropft¹¹⁾, umgesetzt — Farbe des Reaktionsproduktes schmutzig rotbraun. Man gibt dann 300 g Camphen in 1500 ccm absol. Äther zu, versieht den Kolben außerdem mit Rührer und Rührverschluß und läßt unter kräftigem Rühren 160 g frisch über Dimethyl-anilin destilliertes Acetylchlorid langsam zutropfen, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Man vollendet die Umsetzung durch 12-stdg. Kochen unter dauerndem Rühren und zersetzt dann durch Aufgießen auf Eis. Das rohe Acetyl-camphen wird mit Dampf abgeblasen und wie unter a) gereinigt. Rein-Ausbeute an Semicarbazon 12 g = 2.3% d. Th., bezogen auf Camphen.

Acetylbromid anstelle des Acetylchlorids verbesserte die Ausbeute bei einem zweiten Ansatz auf 4.7% der Theorie.

c) Aus Camphen, Acetylchlorid und Zinntetrachlorid¹²⁾: Wir lösten 20 g Camphen und 16 g Acetylchlorid in 100 ccm absol. Äther und gaben unter Kühlung und Feuchtigkeits-Ausschluß langsam 50 g $SnCl_4$ zu. Zunächst bildete sich in lebhafter Reaktion das Äther-Additionsprodukt, nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen schieden sich dunkle Öltropfen ab, die sich zusehends vermehrten. In diesem Stadium wurde durch Ausgießen auf Eis zerlegt, was etwa 1 Stde. in Anspruch nahm, und wie unter a) aufgearbeitet. Rein-Ausbeute an Semicarbazon 1.8 g = 5.2% d. Th. (bezogen auf Camphen). Vermutlich wird sich die Ausbeute durch Wahl eines geeigneteren Lösungsmittels und günstigerer Reaktions-Bedingungen nicht unwesentlich verbessern lassen.

ω -Acetyl-camphen stellt eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit vor von sehr angenehmem, blumigem Duft (erinnert an Isobornylacetat) und herb bitterem Geschmack. Wir konnten es selbst bei -15° noch nicht zum Erstarren bringen.

Sdp.₁₂ 112.6—114° (korr.); $d_4^{11.4} = 0.98178$; $M_D = 54.20$, ber. für $C_{12}H_{18}O''$ [$\bar{m} = 52.76$; $E\Sigma_D = +0.80^{13)}$; $[\alpha]_D^{20} = -43.66^\circ$.

0.0914 g Sbst.: 0.2711 g CO_2 , 0.0833 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O$ (178.14). Ber. C 80.83, H 10.18. Gef. C 80.89, H 10.19.

¹¹⁾ Spitze des Tropftrichters reicht bis an die Flüssigkeits-Oberfläche!

¹²⁾ Siliciumtetrachlorid ist wirkungslos.

¹³⁾ v. Auwers, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 21 [1911], gibt für Ketone der allgemeinen Formel $R'C:CH.CO.R$ eine durchschnittliche spez. Exaltation von $+0.85$ an.

Semicarbazon, $C_{13}H_{21}ON_3$, Schmp. 199.5—200.5° korr. unt. Zers. Löslichkeitsangaben und Analysen sind früher schon mitgeteilt worden.

Das Oxim des ω -Acetyl-camphens bildet farblose, schaumige Blättchen aus wäßrigem Methylalkohol, Schmp. unscharf 95—105°; spielend löslich in Methanol, Äthanol, etwas schwerer in Benzol, Xylol.

5.412 mg Sbst.: 0.334 ccm N (18.5°, 738 mm).

$C_{12}H_{19}ON$ (193.16). Ber. N 7.25. Gef. N 7.02.

Leitet man in die absolut-ätherische Lösung von ω -Acetyl-camphen trocknen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung, so färbt sich die Lösung erst nach einigen Stunden citronengelb und wird dann allmählich undurchsichtig braunrot; mit konz. Schwefelsäure tritt nach einiger Zeit kirschrote Färbung auf. Überchlorsäure liefert schon als 20-proz. wäßrige Lösung ähnliche Erscheinungen. Versuche, Bromwasserstoff in Eisessig an Acetyl-camphen zu addieren, führten nur zu lockeren, tief rot gefärbten Molekül-Verbindungen. Ebenso mißlang ein Versuch Essigsäure nach Bertram-Walbaum bei Anwesenheit von wenig konz. H_2SO_4 zu ω -Acetyl-isobornylacetat zu addieren. Es entstand lediglich eine tief rot gefärbte, vergängliche Molekül-Verbindung.

Über die pharmakologischen Eigenschaften des ω -Acetyl-camphens verdanken wir Hrn. Joachimoglu (Athen) folgende Angaben: Eine Lösung, bestehend aus 0.416 ccm Acetyl-camphen auf 1000 ccm Ringer-Lösung, wirkt lähmend auf das isolierte Frosherz. Bei Verwendung verdünnterer Lösungen tritt verlangsamte Herzaktion ein. Auf Blutegel-Muskulatur wirkt die erwähnte Lösung stark erregend. Bactericide Wirkung auf Coli-Kulturen besitzt sie nicht.

2. Acetyl-isocamphan.

2 g Keton nahmen, in absol. Äther gelöst, mit 0.5 g Platinmohr¹⁴⁾ in 2 Stdn. 333 ccm Wasserstoff (reduziert auf Normalumstände) auf, während sich für eine Äthylen-Bindung 251 ccm berechnen. Die Fraktionierung des Reaktionsproduktes ergab geringe Mengen eines nicht mit Semicarbazid kondensierbaren Vorlaufs vom Sdp.₁₁ 98° und eine Hauptfraktion vom Sdp.₁₁ 117°, die beständig gegen $KMnO_4$ war und sehr leicht ein Semicarbazon bildete: längliche, farblose Täfelchen von ähnlichen Löslichkeits-Eigenschaften wie das Semicarbazon des nicht hydrierten Ketons. Schmp. 203° unt. Zers. Schmp. der Mischprobe 180—183°.

0.1254 g Sbst.: 0.2999 g CO_2 , 0.1086 g H_2O .

$C_{13}H_{23}ON_3$ (237.3). Ber. C 65.76, H 9.77. Gef. C 65.22, H 9.69.

3. Oxydativer Abbau des ω -Acetyl-camphens.

Wir schüttelten 2.2 g Keton mit einer wäßrigen Lösung von 5.5 g Permanganat (5.2 g entsprechen 4 O) und Pottasche 15 Stdn. bei Raumtemperatur und nach Zugabe von weiteren 1.67 g Permanganat 5 Stdn. bei 40° auf der Maschine und trieben dann die neutralen Oxydationsprodukte mit Dampf ab. Den Destillationsrückstand brachten wir nach Entfernung des Manganschlammes zur Trockne und wiesen darin Essigsäure durch die Kakodyl-Reaktion nach. Das flüchtige Oxydationsprodukt wurde mit Semicarbazid kondensiert und das gebildete Semicarbazon fraktioniert umkrystallisiert. I. Krystallisat: flache, lange Prismen, Schmp. 221—222° korr. unt. Zers., die Mischprobe mit reinem Camphenilon-Semicarbazon

¹⁴⁾ Nach Feulgen, B. 54, 360 [1921].

schmolz bei 222—223⁰. Rein-Ausbeute 0.28 g. II. Krystallisat von ähnlichem Krystallhabitus; Zers.-Pkt. 216—217⁰.

I. Krystallisat: 1.601, 3.204 mg Sbst.: 0.305 ccm N (738 mm, 18⁰), 0.620 ccm N (729 mm, 19.5⁰).

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195.16). Ber. N 21.54. Gef. N 21.70, 21.66.

4. ω -Isovaleryl-camphen (VI, R = $(CH_3)_2CH.CH_2$).

50 g grignardiertes ω -Brom-camphen kochten wir in ätherischer Lösung 2 Stdn. mit 20 g *i*-Valeronitril, ließen die wieder klar gewordene Lösung über Nacht stehen und zersetzten dann mit Eis und Chlorammonium (wie unter Ia). Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden mit Dampf abgeblasen und die über 100⁰ siedenden Anteile mit Semicarbazid kondensiert. Durch Abpressen auf Ton, Anreiben mit Ligroin und Umkrystallisieren aus Benzol gelang die Isolierung eines Semicarbazons, das, wie unter Ia beschrieben, zerlegt wurde. ω -Isovaleryl-camphen bildet eine farblose, unangenehm leimartig riechende Flüssigkeit.

Sdp.₉ 131—132⁰; $d_4^{12.2} = 0.9437$; $M_D = 68.44$, ber. für $C_{15}H_{24}O''$ $\bar{M} = 66.61$; $E\Sigma_D = +0.83$.

0.1263, 0.1624 g Sbst.: 0.3778, 0.4868 g CO₂, 0.1229, 0.1575 g H₂O.

$C_{15}H_{24}O$ (220.19). Ber. C 81.74, H 10.99,
Gef. „ 81.58, 81.75, „ 10.89, 10.85.

Das Semicarbazon des Isovaleryl-camphens wird zweckmäßig mit der genau äquimolekularen Menge Semicarbazid in konz. methylalkohol. Lösung durch kurzes Schütteln in der Kälte hergestellt. Erwärmen des Ansatzes und Überschuß an Semicarbazid führt zu einem öligen Reaktionsprodukt (Semicarbazido-semicarbazon?). Man fällt mit Wasser, trocknet bei 70—80⁰ und krystallisiert aus Benzol um; feine Nadelchen, Schmp. 186—187⁰ unt. Zers.

0.1706 g Sbst.: 23.0 ccm N (14⁰, 736 mm).

$C_{16}H_{27}ON_3$ (277.25). Ber. N 15.16. Gef. N 15.53.

5. ω -Acetyl-camphen und Phenyl-magnesiumbromid: 1.1-Phenyl-camphenyl-äthylen (VII).

Die zunächst unternommenen Versuche, ω -Acetyl-camphen mit $CH_3.MgJ$ umzusetzen, haben zu keinen eindeutigen Resultaten geführt; ihre Beschreibung kann daher unterbleiben. Wir ließen dann $C_6H_5.MgBr$ in geringem Überschuß auf ω -Acetyl-camphen in ätherischer Lösung einwirken (3 Stdn. Kochen unter Rückfluß, Zerlegen mit Eis und Chlorammonium-Lösung). Nach dem sorgfältigen Trocknen des Reaktionsproduktes in Äther mit Na_2SO_4 (vergl. unter Nr. 9) ging fast alles bei 126—127⁰ unter 0.19 mm über als farbloses und fast geruchloses Öl.

0.0875 g Sbst.: 0.2900 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

$C_{18}H_{22}$ (238.17). Ber. C 90.69, H 9.31. Gef. C 90.39, H 9.49.

Nach 2-tägigem Stehen des 1.1-Phenyl-camphenyl-äthylens trat bereits deutlicher Geruch nach Formaldehyd auf.

6. ω -Benzoyl-camphen (IV).

Man kondensiert grignardiertes ω -Brom-camphen mit 120% d. Th. an Benzonnitril in ätherischer Lösung, wobei sofort ein gelblich weißer Niederschlag entsteht, der beim Kochen (12 Stdn.) wieder in Lösung geht. Anschließend wird mit Eis und Chlorammonium-Lösung zersetzt und nach

dem Trocknen und Abtreiben des Äthers im gewöhnlichen Vakuum alles abdestilliert, was unter 100° siedet. Den infolge abgeschiedenen Dehydrodicamphens meist dünnbreiigen Rückstand verdünnt man mit etwas Methanol und filtriert das lästige Nebenprodukt ab, wonach die Vakuum-Destillation des rohen Ketimins keine Schwierigkeiten mehr bereitet. Sdp._{0,4} 132 bis 133° . Aus seiner mit Eis gekühlten absolut-ätherischen Lösung fällt trockner Chlorwasserstoff sofort das salzsaure Ketimin. Beim Eintreten stärkerer Verfärbung der Lösung wird das Einleiten unterbrochen, abgenutscht, mit Äther nachgewaschen und aus Methanol und absol. Äther umkrystallisiert. Zers.-Pkt. $213.5-214.5^{\circ}$.

0.1128 g Sbst.: 0.3049 g CO_2 , 0.0844 g H_2O . — 0.1401 g Sbst.: 0.0736 g AgCl (durch direktes Fälln aus der wäßrigen Lösung).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NCl}$ (275.64). Ber. C 74.01, H 8.05, Cl 12.86. Gef. C 73.72, H 8.37, Cl 13.00.

Das Platin-Doppelsalz entsteht leicht in alkohol. Lösung als goldgelber, sehr schön in Spießn krystallisierender Niederschlag, der aber auch bei Vermeidung des üblichen Zusatzes von HCl bei der Darstellung stets Ammoniumchloroplatinat enthält, wie das mikroskopische Bild und die Analysen zeigen, die stets rd. 3% Pt. zu viel ergeben.

Zur Gewinnung des ω -Benzoyl-camphens zersetzt man das salzsaure Ketimin durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit wenig verd. Schwefelsäure, zieht mit Äther aus und destilliert nach der üblichen Aufarbeitung im Hochvakuum. Sdp._{0,7} $137-138.5^{\circ}$, schwach gelblich gefärbtes Öl, fast geruchlos, gibt gelbrote lebhaft Farbreaktion mit konz. H_2SO_4 und ist gegen Brom in CHCl_3 lange Zeit beständig. $d_4^{19.8} = 1.0568$.

0.1749 g Sbst.: 0.5429 g CO_2 , 0.1284 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ (240.16). Ber. C 84.94, H 8.39. Gef. C 84.66, H 8.22.

	M_x	M_D	$M_{\beta-x}$	$M_{\gamma-x}$
gef.	74.86	75.54	2.44	4.09
ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}'' \left[\frac{1}{4} \right]$	71.80	72.25	1.49	2.42
EM	+3.06	+3.29	+0.95	+1.67
EΣ	+1.27	+1.37	+63.76%	+69.01%

7. ω -Benzoyl-borneol (III) aus ω -Benzoyl-camphen.

Im Gegensatz zu ω -Acetyl-camphen addiert ω -Benzoyl-camphen Bromwasserstoff unter Systemwechsel, ohne daß die intermediäre Bildung einer Molekül-Verbindung zu beobachten ist. Eine Lösung von 2 g Benzoylcamphen in 4 ccm Eisessig-Bromwasserstoff erstarrt schon nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bei Raum-Temperatur im Dunkeln zu einem farblosen Krystallbrei. Nach rd. 12 Stdn. schüttelt man mit Eiswasser, nimmt in Äther auf und entsäuert mit Bicarbonat. Der Äther-Rückstand, ω -Benzoyl-bornylbromid, krystallisiert aus Pentan in derben, gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 73° ; Ausbeute fast quantitativ. 2.4 g davon haben wir mit einem Überschuß von Silberacetat in Eisessig aufgeschlämmt und 10 Stdn. geschüttelt. Die Aufarbeitung ergab fast die theoretische Menge an ω -Benzoyl-borneol, das, zunächst aus Petroläther (Sdp. $30-50^{\circ}$), dann aus wäßrigem Methanol umkrystallisiert, dünne Blättchen vom Schmp. $84-84.5^{\circ}$ bildete; Mischprobe mit einem Standard-Präparat¹⁵⁾ (Schmp. $85-86^{\circ}$) schmolz bei $84-85.5^{\circ}$.

¹⁵⁾ vergl. Lipp, Küppers und Holl, B. 60, 1579 [1927].

8. Oxydativer Abbau des ω -Benzoyl-camphens.

4.9 g Benzoyl-camphen wurden, in wenig reinstem Benzol gelöst, mit 9.1 g (ber. 8.6 g) KMnO_4 in soda-alkalischer wäßriger Lösung zunächst 20 Stdn. bei Raum-Temperatur, dann 5 Stdn. bei 50° geschüttelt. Durch Wasserdampf-Destillation trennten wir das flüchtige Camphenilon und Spuren unveränderten Ausgangsmaterials ab. Den Destillations-Rückstand filtrierten wir, engten stark ein, säuerten an und zogen mit Äther aus. Der Äther-Rückstand wurde 2-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert: 1.39 g = 55.8% d. Th. an reiner Benzoesäure, die wir durch Schmp. und Mischschmp. identifizierten. Das Camphenilon wurde als Semicarbazon charakterisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol und Essigester: 0.35 g = 8.78% d. Th.; Zers.-Pkt. $220-221^\circ$.

3.451, 1.755 mg Sbst.: 0.68 ccm N ($726 \text{ mm}, 22^\circ$), 0.345 ccm N ($722 \text{ mm}, 20^\circ$).
 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ (195.16). Ber. N 21.53. Gef. N 21.78, 21.76.

9. ω -Benzoyl-camphen und Methyl-magnesiumjodid: 1.1-Phenyl-camphenyl-äthylen (VII).

Zu 4 g Benzoyl-camphen in absolut-ätherischer Lösung gibt man das $1\frac{1}{2}$ -fache der Theorie an Methyl-magnesiumjodid, wobei schwache Erwärmung eintritt. Nach 3-stdg. Kochen zerlegt man mit Eis und Chlorammonium-Lösung. Die Äther-Lösung des Reaktionsproduktes klärt sich erst bei längerem Durchschütteln mit wiederholt erneuertem Na_2SO_4 ¹⁶⁾. Eigenschaften des Phenyl-camphenyl-äthylens: Kaum gefärbtes, fast geruchloses Öl, Sdp._{0.07} $104-105.5^\circ$; autoxydabel: nach mehrstündigem Stehen tritt bereits Formaldehyd-Geruch auf; ω -Benzoyl-camphen wird regeneriert. Unmittelbar nach seiner Herstellung wurden folgende Werte an Phenyl-camphenyl-äthylen ermittelt: $d_4^{10.5} = 1.0033$.

0.2273 g Sbst.: 0.7542 g CO_2 , 0.1887 g H_2O .
 $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ (238.17). Ber. C 90.69, H 9.31. Gef. C 90.49, H 9.29.

	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$
gef.	76.96	77.52	2.14	3.52
Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22} \left \frac{5}{5} \right.$	75.89	76.39	1.64	2.65
EM	+1.07	+1.13	+0.50	+0.87
EΣ	+0.45	+0.48	+30.5%	+32.8%

10. ω -Benzoyl-camphen und Phenyl-magnesiumbromid: IX.

Zu 5 g ω -Benzoyl-camphen in absol. Äther gaben wir eine Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, bereitet aus 5.7 g (ber. 3.27 g) Brom-benzol und 0.9 g Mg in 100 ccm absol. Äther, wobei unter Erwärmung ein anfänglich auftretender Niederschlag wieder in Lösung ging. Nach 20-stdg. Kochen wurde, wie üblich, aufgearbeitet (s. unter Nr. 9). Sdp. des Reaktionsproduktes unter 0.5 mm: $176-177^\circ$, fast farblose Masse von der Konsistenz einer konz. Wasserglas-Lösung; Ausbeute: fast quantitativ. Nach 6 Wochen langem Stehen setzte Krystallisation ein, die durch Anreiben mit Methanol wesentlich befördert werden konnte¹⁷⁾. Aus wäßrigem Methanol umkrystal-

¹⁶⁾ Es findet also spontane Wasser-Abspaltung schon in kalter Äther-Lösung statt. Ein einziges Mal gelang es uns bei schnellem Arbeiten, ein krystallinisches Zwischenprodukt (Carbinol?) zu beobachten.

¹⁷⁾ Bei wiederholter Darstellung erstarrte das Destillat beim Anreiben mit wenig Methanol und Impfen ohne weiteres.

liert, bildet der Kohlenwasserstoff IX kleine, rautenförmige, farblose Blättchen, gegen Brom in Chloroform und Permanganat in Eisessig ungesättigt. Schmp. $83-84^{\circ}$.

5.038, 4.921 mg Sbst.: 16.885, 16.510 mg CO_2 , 3.61, 3.42 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ (300.19). Ber. C 91.94, H 8.06. Gef. C 91.42, 91.50, H 8.02, 7.78.

Bei der quantitativ durchgeführten Hydrierung mit Platinmohr in ätherischer Lösung nahmen 1.1307 g Kohlenwasserstoff 106.9 ccm Wasserstoff (reduz.) auf; bei für eine isolierte Äthylen-Bindung 85.76 ccm. Das Hydrierungsprodukt (Sdp. $0.4-172^{\circ}$) konnte noch nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Bei einem mit 3.8 g „Rauten“ in Benzol und überschüssigem KMnO_4 in der unter 8) beschriebenen Weise ausgeführten Oxydationsversuch wurde neben geringen Mengen Benzoesäure das Ausgangsmaterial zum Teil zurückgewonnen; es zeigte nach dem Erstarren und Umkrystallisieren den ursprünglichen Schmp. von 82° . Mit 9-proz. Ozon reagiert der Kohlenwasserstoff in 4-proz. Eisessig-Lösung sehr leicht unter schwacher Erwärmung. Aus dem komplizierten Gemenge der Spaltprodukte haben wir zwar einige isoliert, aber noch nicht identifiziert.

II. 1.1-Diphenyl-2-tricyclenyl-äthylen (XI).

Für das als Ausgangsmaterial verwendete 5-Phenyl-2.3-camphyliden-2.3-dihydro-furan seien folgende Konstanten nachgetragen: $d_4^{10.4} = 1.0670$; $M_D = 74.50$, ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ $\sqrt[4]{4} = 71.68$; $E_{\Sigma D} + 1.17$. Die Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid geschah nach der unter 10) gegebenen Arbeits-Vorschrift. Sdp. des Reaktionsproduktes bei 0.5 mm $183-186^{\circ}$. Dickliche, fast farblose Masse, Ausbeute rd. 50% d. Th. Bei wiederholter, sorgfältiger Fraktionierung erstarrt der Kohlenwasserstoff unmittelbar in der Vorlage krystallinisch, sonst erst, nachdem das Rohprodukt mit Benzol verdünnt und mit Permanganat-Lösung (120% der für eine Äthylen-Bindung ber. KMnO_4 -Menge) 15 Stdn. geschüttelt und von flüchtigen Oxydationsprodukten durch Dampf-Destillation befreit worden ist. Aus verd. Methanol schießt das 1.1-Diphenyl-2-tricyclenyl-äthylen in zentimeterlangen Spieß an. Schmp. $70-71^{\circ}$. Schmp. der Mischprobe mit „Rauten“ $53-58^{\circ}$.

0.1793, 0.1147 g Sbst.: 0.6036, 0.3861 g CO_2 , 0.1308, 0.0821 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ (300.19). Ber. C 91.94, H 8.06. Gef. C 91.81, 91.81, H 8.16, 8.01.

0.4029 g Sbst. (Rohprodukt) deprimierten in 25.1116 g Benzol den Gefr.-Pkt. um 2.55° ; gef. $M = 314.5$.

Die Mutterlaugen des rohen 1.1-Diphenyl-2-tricyclenyl-äthylens liefern beim Aufarbeiten geringe Mengen des in Rauten krystallisierenden Isomeren. Schmp. $83-84^{\circ}$. Gegen Brom in CHCl_3 verhalten sich die Spieße ungesättigt. Ihre Kontakt-Hydrierung mittels Platinmohrs in Äther lieferte kein einheitliches Reaktionsprodukt, da stets wechselnde Mengen Wasserstoff (bis zu 3 Mol.) aufgenommen wurden.

Die Ozonisation des 1.1-Diphenyl-2-tricyclenyl-äthylens wurde in 1-proz. Eisessig-Lösung mit 9-proz. Ozon (10 l in der Stde.) durchgeführt. Nach 5 Stdn. unterbrachen wir, destillierten das Lösungsmittel im Vakuum ab, setzten zum Rückstand Bicarbonat und behandelten mit Wasserdampf. Aus dem Destillat konnte durch erschöpfendes Ausäthern Benzophenon isoliert und als Phenyl-hydrazon Schmp. 135° , Schmp. der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat $135-137^{\circ}$, identifiziert werden.

4.292 mg Sbst.: 0.379 ccm N (21° , 751 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (272.15). Ber. N 10.30. Gef. N 10.13.

Aus dem Wasserdampf-Destillations-Rückstand fiel beim Ansäuern ein feinkrystallinischer Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus

wäßrigem Aceton schöne Tafeln vom Schmp. 149–150° bildete und den wir durch Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat als Tricyclensäure charakterisierten.

8.038, 5.518 mg Sbst. neutralisierten 2.701, 1.806 mg KOH; ber. 2.654, 1.822 mg KOH.

12. Versuch zum oxydativen Abbau des 5-Phenyl-2.3-camphyliden-2.3-dihydro-furans.

5 g „Furan“ mischten wir mit reinstem Benzol und schüttelten mit 12.8 g KMnO_4 in pottasche-alkalischer Lösung 20 Stdn. bei Raum-Temperatur, dann 10 Stdn. bei 50–60°. Bei der üblichen Aufarbeitung zeigte sich, daß ein erheblicher Teil des Ausgangsmaterials trotz großen Permanganat-Überschusses unangegriffen war. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil der Oxydationsprodukte bestand im wesentlichen aus Camphenilon, das wir als Semicarbazon daraus isolieren konnten. Seine Reinigung erforderte gründliches Waschen mit Äther und wiederholtes Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol. Schmp. 222–223° unt. Zers.; die Mischprobe mit einem Standard-Präparat schmolz ebenso; Ausbeute 0.22 g

3.730 mg Sbst.: 0.705 ccm N (737 mm, 16°).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ (195.16). Ber. N 21.54. Gef. N 21.65.

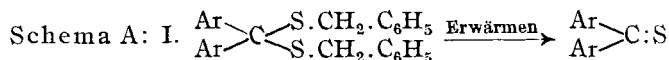
Aus dem Rückstand der Wasserdampf-Destillation endlich ließen sich 0.35 g Benzoesäure herausarbeiten, die wir gleichfalls durch Schmp. und Misch-Schmp. als solche charakterisierten.

372. Alexander Schönberg und Otto Schütz: Über die Beziehungen zwischen der Dissoziations-Tendenz von Thio-acetalen und von Verbindungen der Äthan-Reihe; ein Beitrag zur Hexaphenyl-äthan-Forschung. (14. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen.¹⁾)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 31. Mai 1929.)

I. Vor einiger Zeit²⁾ haben wir gezeigt, daß die Benzyl-thioacetale aromatischer Ketone (I) teilweise überraschend wärme-empfindliche Körper sind, und daß ihr thermischer Zerfall nach:



verläuft. Es entstehen die den Benzyl-thioacetalen entsprechenden Thio-ketone³⁾ — falls letztere unter den Versuchs-Bedingungen, bei denen die Zersetzung vorgenommen wird, beständig sind —, sonst erhält man ihre Zersetzungsprodukte.

Hinsichtlich des Reaktions-Mechanismus haben wir jetzt gefunden, daß bei der thermischen Zersetzung der Benzyl-thioacetale (I) neben den Thio-

¹⁾ 13. Mittel.: B. 62, 1663 [1929].

²⁾ A. 454, 47 [1927].

³⁾ In dieser Mitteilung wird in Ergänzung früherer Untersuchungen die Darstellung von *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon und Thio-xanthion $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ durch thermische Zersetzung der entsprechenden Benzylmercaptole XIII resp. XX beschrieben.