

Bornylchlorid mit Schmp. 124.2° als Lösungsmittel:

0.502 mg	Naphthalin . . . . .	in 10.008 mg	Lösngsm.: $\Delta = 18.4^\circ$ , $E = 46.97$
0.787 „	Äthyl - $\beta$ - naph-		
	thyl-äther . . . . „	11.394 „ „	$\Delta = 18.9^\circ$ , $E = 47.09$
0.510 „	Methyl - $\beta$ - naph-		
	thyl-äther . . . . „	10.676 „ „	$\Delta = 14.2^\circ$ , $E = 46.99$
0.702 „	Azobenzol . . . . .	10.636 „ „	$\Delta = 17.4^\circ$ , $E = 48.01$

Bornylchlorid mit Schmp. 116.7° als Lösungsmittel:

0.519 mg	Naphthalin . . . . .	in 9.123 mg	Lösngsm.: $\Delta = 20.6^\circ$ , $E = 46.37$
0.642 „	Methyl - $\beta$ - naph-		
	thyl-äther . . . . „	9.812 „ „	$\Delta = 19.5^\circ$ , $E = 47.11$

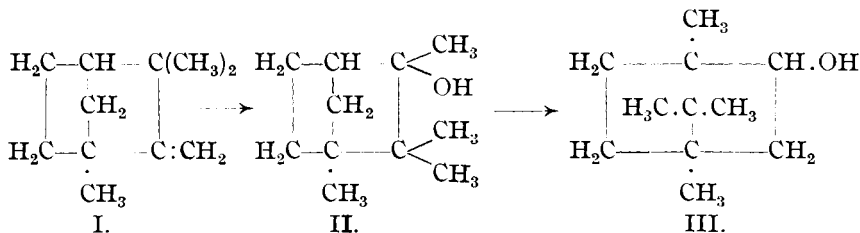
Die Beschreibung weiterer Lösungsmittel-Gemische, die für die praktische Anwendung von Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung eine gewisse Bedeutung erlangen werden, erfolgt in nächster Zeit.

### 107. S. S. Nametkin und A. I. Schawrigin:

#### Der tertiäre Propyl-bornylalkohol und seine Umwandlungen.

[Aus d. Laborat. d. Chem.-technolog. Instituts, z. Z. II. Universität, Moskau.]  
(Eingegangen am 22. Februar 1933.)

Untersuchungen in unserem Laboratorium haben gezeigt, daß der Übergang von Kohlenwasserstoffen des Camphen-Typus zu Alkoholen vom Typus des Isoborneols, und umgekehrt, nicht immer nur der Camphen-Umlagerung I. Art oder Wagnerschen Umlagerung entsprechen muß, vielmehr kann dabei auch eine Isomerisation anderer Art stattfinden: die Camphen-Umlagerung II. Art. Beim Übergang des  $\alpha$ -Methylcamphens (I) in 4-Methylisoborneol (III) kann diese letztere Umlagerung durch das folgende Schema ausgedrückt werden:



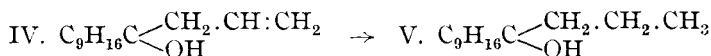
Eine ähnliche Umlagerung erleidet auch das  $\alpha$ -Phenylcamphen bei seinem Übergang in 4-Phenylisoborneol<sup>2)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch gemacht, einen neuen Homologie-Fall auf dem Gebiete der Camphergruppe, den des 4-Propylcamphers, eingehender zu untersuchen. Als Ausgangsmaterial diente uns der noch nicht beschriebene *tert.* Propyl-bornylalkohol. Ein Versuch, diesen Alkohol

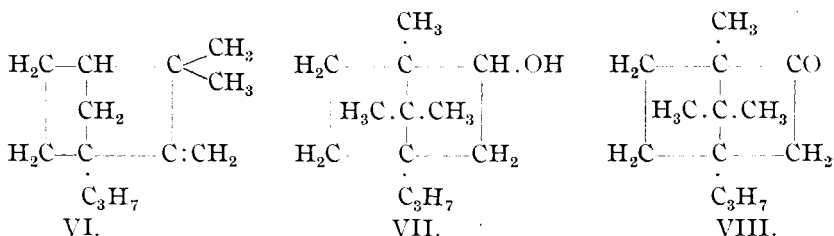
1) S. Nametkin u. L. Brüssoff, A. 459, 144 [1927].

2) S. Nametkin, A. Kitschkin u. D. Kursanow, Journ. prakt. Chem. [2] 124, 144 [1930].

aus Campher und Propyl-magnesiumbromid nach Grignard zu erhalten, führte nicht zum Ziele; deshalb mußte folgender Umweg gewählt werden: Bei der Einwirkung von Allyl-magnesiumbromid auf Campher erhielten wir zunächst den *tert.* Allyl-bornylalkohol (IV), der uns dann bei der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur in Gegenwart von Platin-Schwarz den *tert.* Propyl-bornylalkohol (V) lieferte:



Die weiteren Umwandlungen des tertiären Propyl-bornylalkohols zuerst in das  $\alpha$ -Propyl-camphen (VI) und dann über das 4-Propyl-isoborneol (VII) in den 4-Propyl-campher (VIII) kann man sich, analog dem Übergang des  $\alpha$ -Methyl-camphens in den 4-Methyl-campher (I–III), im Sinne des folgenden Schemas vorstellen (VI–VIII):



Es gelang in der Tat, alle diese Umwandlungen mit Hilfe der von uns schon früher beim *tert.* Methyl- und Phenyl-bornylalkohol angewendeten Methoden auszuführen. Weil man aber über die Struktur der weiter unten beschriebenen neuen Verbindungen der Camphergruppe bis jetzt nur nach der Analogie urteilen kann, so muß die Formulierung VI–VIII zunächst noch als eine vorläufige, wenn auch sehr wahrscheinliche, betrachtet werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### *tert.* Allyl-bornylalkohol (IV).

Wurde von uns durch Einwirkung von Allyl-magnesiumbromid auf den *d*-Campher nach Hoyn<sup>3)</sup> erhalten:  $d_4^{20} = 0.9493$ ;  $n_D^{20} = 1.4910$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{21} \cdot \text{OH}$  Ber. M.-R. 58.89. Gef. M.-R. 59.55.

#### *tert.* Propyl-bornylalkohol (VII).

Um den Allyl- in den Propyl-bornylalkohol überzuführen, wurde er in Alkohol-Lösung bei Zimmer-Temperatur in Gegenwart von Platin-Schwarz nach Fokin und Willstätter hydriert. Bei der Vakuum-Destillation (24 mm) von 100 g des Hydroproduktes wurde zuerst eine flüssige Fraktion bei 110<sup>0</sup> bis 133<sup>0</sup> aufgefangen (20 g), dann ging ein Gemisch von Flüssigkeit und krystallinischer Substanz über (5 g). Der Rückstand (73 g) destillierte scharf bei 133<sup>0</sup> (24 mm) und erstarrte in der Vorlage zu einer dichten, krystallinischen Masse mit dem Schmp. 34–36<sup>0</sup>.

0.1266, 0.1253 g Subst.: 0.3704, 0.3668 g CO<sub>2</sub>, 0.1410, 0.1390 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23} \cdot \text{OH}$ . Ber. C 79.51, H 12.33. Gef. C 79.79, 79.84, H 12.46, 12.41.

<sup>3)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1844 [1912].

Der *tert.* Propyl-bornylalkohol ist ziemlich leicht flüchtig. Er ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Äther. Der dem rohen Alkohol beigemischte flüssige Teil ist wahrscheinlich das Produkt einer teilweisen Wasser-Abspaltung.

Der Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{22}$  und seine Hydratation.

Um das Wasser aus dem *tert.* Propyl-bornylalkohol (1 Tl.) abzuspalten, wurde er mit Natriumbisulfat (2 Tle.) 3 Stdn. auf dem Ölbad bei 120–125° erwärmt. Hierbei wurde mit einer Ausbeute von 94 % ein Kohlenwasserstoff erhalten vom Sdp.<sub>22</sub> 100–101°;  $d_4^{20} = 0.8702$ ;  $n_D^{20} = 1.4778$ .

$C_{13}H_{22}$  [17]. Ber. M.-R. 57.37. Gef. M.-R. 57.94.

Dieser Kohlenwasserstoff, ein farbloses Öl mit camphen-ähnlichem Geruch, wurde 7 Stdn. mit 3 Tln. Eisessig in Gegenwart von Schwefelsäure nach Bertram und Walbaum auf 50–60° erwärmt und das Produkt im Vakuum destilliert; hierbei ging nur nicht in Reaktion getretener Kohlenwasserstoff über; der Rückstand, der aus dem Essigsäure-ester besteht, wurde ohne Destillation weiter verarbeitet (s. u.).

Oxydation des Kohlenwasserstoffes  $C_{13}H_{22}$ : Die physikalischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes  $C_{13}H_{22}$  hatten sich nach der Reaktion mit Eisessig fast nicht geändert. Um seine chemische Struktur festzustellen, wurde der Kohlenwasserstoff mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Nach Aufarbeitung der wäßrigen Lösung schied sich eine fein kristallinische Säure ab, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurde; sie gab sich durch Schmp. und Mischprobe als Camphersäure zu erkennen. Ihr bei der Einwirkung von Acetylchlorid erhaltenes Anhydrid besaß den Schmp. 222–223° des reinen Camphersäure-anhydrids. Die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes  $C_{13}H_{22}$  war mithin kein Camphen, sondern ein Kohlenwasserstoff mit unverändertem Campher-Kern, vielleicht ein Propyl-bornylen oder sein Isomeres, das Propenylen-camphan.

#### 4-Propyl-isoborneol (VII).

Für die Herstellung dieses Alkohols wurden die nach dem Abdestillieren des in die Reaktion von Bertram-Walbaum nicht eingetretenen Kohlenwasserstoffes  $C_{13}H_{22}$  zurückgebliebenen Rückstände benutzt. Sie wurden 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade mit alkohol. Kalilauge erwärmt. Dann wurde das Produkt in kaltes Wasser eingegossen und von dem ausgeschiedenen Öl noch unveränderter Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{22}$  im Vakuum abdestilliert. Nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand nunmehr zu einer grob-kristallinischen, mit Öl durchtränkten Masse. Nach dem Abpressen auf Ton erhielten wir 2 g eines farblosen, kristallinischen Alkohols vom Schmp. 57–58°.

0.1162 g Subst.: 0.3386 g  $CO_2$ , 0.1290 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{23}.OH$ . Ber. C 79.51, H 12.33. Gef. C 79.47, H 12.42.

Das *tert.* Propyl-isoborneol hat einen dem Borneol ähnlichen Geruch; es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und niedrigsiedendem Benzin. Bei langsamem Abdunsten der Lösung in letzterem kristallisiert das Propyl-isoborneol in farblosen, dicken Rhomboedern.

#### 4-Propyl-campher.

Durch Oxydation des Propyl-isoborneols mit Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) erhielten wir ein Produkt vom Schmp. 62–63°. Dieser Schmp. blieb unver-

ändert auch als der Propyl-campher in das Semicarbazon übergeführt worden war.

0.1086 g Sbst.: 0.3192 g CO<sub>2</sub>, 0.1124 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 80.34, H 11.42. Gef. C 80.16, H 11.58.

Der 4-Propyl-campher, eine farblose, krystallinische Substanz, ist in seinem Geruch dem Campher nur wenig ähnlich. Er ist sehr leicht flüchtig und löst sich leicht in Äther und Alkohol; in Wasser ist er sehr wenig löslich und rotiert dabei auf dessen Oberfläche, aber nur schwach im Vergleich zum Campher. Die Krystalle des Propyl-camphers sind ziemlich hart und lassen sich, im Gegensatz zu denen des Camphers, leicht zu Pulver zerreiben.

Das Semicarbazon des Propyl-camphers schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 203—204° ohne Zersetzung.

Durch Oxydation des 4-Propyl-camphers mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung erhielten wir die 1.2.2-Trimethyl-3-propyl-cyclopentan-1.3-dicarbonsäure (Propyl-camphersäure) vom Schmp. 189.5—190°, deren Anhydrid sich bei 94—95° verflüssigt.

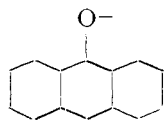
### 108. Roland Scholl und Joachim Donat: Die vermeintlichen Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle als Abkömmlinge des Benzoylen-β,β'-benzofurans.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 28. Februar 1933.)

Eine Reihe von rätselhaften Erscheinungen bei der Untersuchung der von Schaarschmidt<sup>1)</sup> bei der Reduktion von 1-Aroyl-anthraquinonen, C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>.Ar, entdeckten und für Pinakone, (C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>.Ar)<sub>2</sub>, gehaltenen, später von dem einen<sup>2)</sup> von uns für Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle (I), C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>.Ar, gehaltenen, violetten Verbindungen hat uns veranlaßt, die experimentellen Grundlagen für die Konstitutions-Ermittlung einer Nachprüfung zu unterziehen. Dabei hat sich herausgestellt, daß die früheren Beobachtungen zum Teil falsch bzw. unter irreführenden Bedingungen angestellt worden sind und infolge der verwickelten Umstände zu Trugschlüssen geführt haben.

An Hand von Mikro-Elementaranalysen, die von Hrn. Max Boëtius nach der von ihm selbst verbesserten Methodik<sup>3)</sup> mit von uns besonders gereinigten und mit besonderer Vorsicht für die Analyse vorbereiteten Substanzen ausgeführt worden sind, haben wir einwandfrei festgestellt, daß die 1915 von Schaarschmidt mitgeteilten, von seinem Mitarbeiter ausgeführten, auf die empirische Formel C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>.Ar stimmenden Analysen und die 6<sup>4)</sup> bzw. 8<sup>5)</sup> Jahre später von dem einen von uns mitgeteilten, von seinen



I. O—C(OH).Ar

<sup>1)</sup> B. 48, 973 [1915], 49, 386 [1916].

<sup>2)</sup> Scholl, B. 64, 1158 [1931], dort Literatur.

<sup>3)</sup> Dr. Max Boëtius, Privatdozent an der Techn. Hochschule Dresden: „Über die Fehlerquellen bei der mikro-analytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs nach der Methode von Fritz Pregl (Verlag Chemie, 1931).

<sup>4)</sup> Scholl, B. 54, 2376 [1921].

<sup>5)</sup> B. 56, 1633 [1923].