

etwa 0.68μ bei 18° . Wenn $(100-x)\%$ der Natrium-Ionen von Natriumchlorid stammen und $x\%$ vom Puffer, kann für pK_2 in Mischungen von NaCl und $Na_2CO_3-NaHCO_3$ annähernd gesetzt werden:

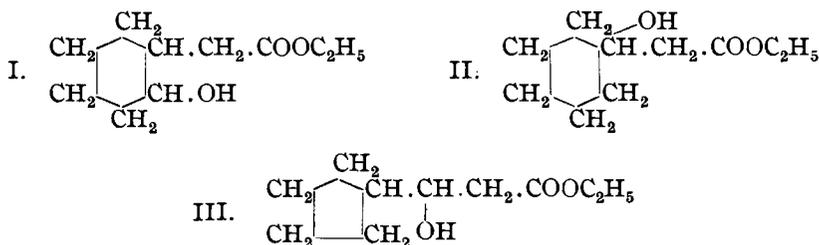
$$t = 18^\circ: pK_2 = 10.397 - 1.996 \sqrt{\mu + \mu (1.72 + 0.68 \frac{x}{100})} \dots \dots (14)$$

Ich möchte diese Arbeit nicht abschließen, ohne Hrn. Prof. Dr. N. Bjerrum meinen besten Dank auszusprechen für alle so außerordentlich lehrreichen Anregungen, sowie für den Nutzen, welchen ich aus seinem reichen persönlichen Wissen gezogen habe.

284. B. Arbusow: Studium der Isomerisation von Terpenoxyden, I. Mittel.: Isomerisation des α -Pinen-oxydes bei der Reaktion von Reformatsky.

[Aus d. Laboratorium für organ. Chemie d. Butlerow-Instituts zu Kasan.]
(Eingegangen am 20. Mai 1935.)

Die Anwendung der Reaktion von Reformatsky auf Oxyde ist noch sehr wenig erforscht. Die Literatur beschränkt sich auf die Arbeit von G. K. Clemo und J. Ormston¹⁾, welche die Einwirkung von Brom-essigsäure-ester auf Cyclohexen-oxyd und 9.10-Oktalin-oxyd behandelt. Aus Cyclohexen-oxyd erhielten Clemo und Ormston ein Produkt, für welches sie die *trans*-Struktur (I) für am entsprechendsten halten.



Die Möglichkeit einer vorhergehenden Isomerisation des Cyclohexen-oxydes zum Cyclohexanon ist ausgeschlossen, da das von Wallach und Isaac²⁾ gewonnene Produkt II ganz andere Eigenschaften besitzt, als das von Clemo und Ormston hergestellte. Letztere geben auch zu, daß eine Isomerisation des Cyclohexen-oxydes zum Cyclopentan-aldehyd³⁾ stattfindet und dabei ferner das Produkt III entsteht. Die Struktur des aus Cyclohexen-oxyd entstandenen Stoffes kann mithin nicht als sicher betrachtet werden.

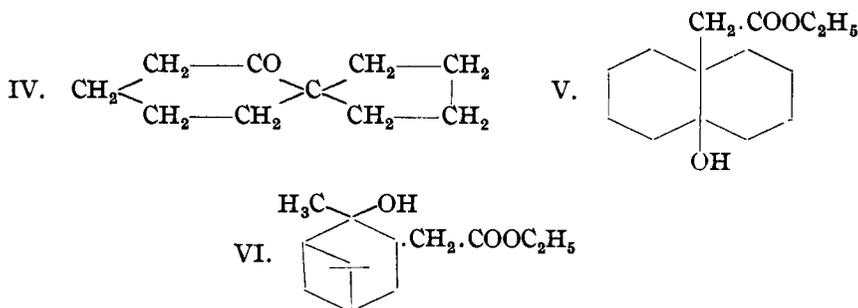
Bei der Einwirkung von Brom-essigsäure-ester und Zink auf Oktalin-oxyd erhielten Clemo und Ormston das 2-Keto-cyclohexan-*spiro*-cyclopentan (IV) und ein normales Produkt der Reaktion (V). Damit

¹⁾ Clemo u. Ormston, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1778.

²⁾ Wallach u. Isaac, A. **347**, 328 [1906].

³⁾ Bedos, Compt. rend. Acad. Sciences **189**, 255 [1929].

war festgestellt, daß beim Verlauf der Reaktion von Reformatsky unter milden Bedingungen eine partielle Isomerisation des Oxydes stattfindet.



Soweit diese Tatsachen bekannt sind, war es interessant, die Anwendung der Reaktion von Reformatsky auf die bicyclischen Terpen-oxyde zu erforschen. Der vorliegende Bericht umfaßt das Material der mit α -Pinen-oxyd angestellten Versuche. Bei der Einwirkung von Zink und Bromessigsäure-ester wurde als einziges Produkt ein Ester $C_{14}H_{24}O_3$ mit folgenden Konstanten erhalten:

Sdp. 140.5—141°/2.5 mm, 146—147°/4 mm; $n_D^{25} = 1.4732$; $d_4^{20} = 0.9958$.
 $C_{14}H_{24}O_3$ | $\bar{1}$. Ber. MR. 67.36, gef. 67.59.

Die Molekularrefraktion des Stoffes und seine chemischen Eigenschaften weisen auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hin. Durch Verseifung des Esters wurde eine ungesättigte Säure $C_{12}H_{20}O_3$ mit dem Schmp. 74—75° gewonnen. Damit wäre bewiesen, daß bei der Reaktion von Reformatsky eine Isomerisation stattgefunden hat, da das normale Produkt der Reaktion (VI) ein gesättigtes hätte sein müssen. Es lag am nächsten anzunehmen, daß die Isomerisation durch das bei der Reaktion in geringen Mengen sich bildende Bromzink hervorgerufen wird. Daher wurde, zur Feststellung der Struktur des erhaltenen Produktes, die Einwirkung von Bromzink auf α -Pinen-oxyd untersucht. Der Versuch lehrte, daß das Oxyd in Benzol-Lösung leicht durch $ZnBr_2$ isomerisiert wird, wobei 80% eines Produktes mit folgenden Konstanten entstehen:

Sdp. 83°/12.5 mm, $n_D^{25} = 1.4668$, $d_4^{20} = 0.9203$; $\alpha_D = -4.94^\circ$.
 $C_{10}H_{16}O$ | $\bar{1}$. Ber. MR. 45.76, gef. 45.80.

Ein Vergleich der physikalischen Konstanten und die Prüfung der chemischen Eigenschaften des erhaltenen Stoffes bewiesen, daß er Campholenaldehyd (VII) ist.

Der Campholenaldehyd ist in geringer Menge von Prileschajeff⁴⁾ bei der Hydratation von α -Pinen-oxyd in Gegenwart von Mineralsäuren gewonnen worden. Das Produkt reagierte mit fuchsin-schwefliger Säure. Bei der Einwirkung von Semicarbazid bildete sich ein Semicarbazon mit dem Schmp. 138—139° (nach Prileschajeff 136—137°). Durch Oxydation des Aldehyds mit feuchtem Silberoxyd wurde α -Campholensäure erhalten mit den Konstanten:

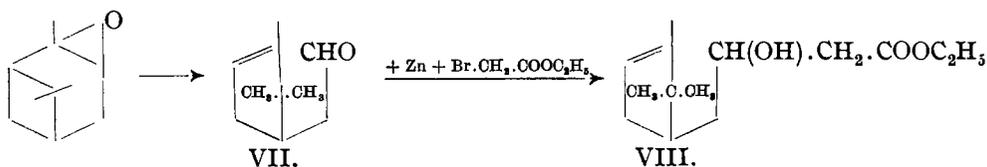
⁴⁾ Prileschajeff, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **61**, 445 [1929].

N. A. Prileschajeff: Sdp. 148—149°/13 mm, $d_4^{15} = 1.0033$, $n_D^{15} = 1.47418$, MR 47.10.

B. Arbusow: Sdp. 142—142.5°/10.5 mm, $d_4^{15} = 1.0090$, $n_D^{15} = 1.4746$, MR 46.95.

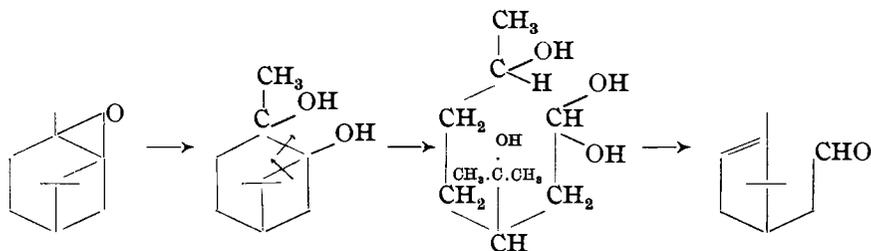
Die Oxydation der α -Campholensäure mit Permanganat führte zur Bildung von α -Dioxy-dihydro-campholensäure: Schmp. 142—144°. Durch alle diese Reaktionen ist die Struktur des Isomerisationsprodukts aus α -Pinen-oxyd bei der Einwirkung von Bromzink vollständig sichergestellt.

Rechnet man mit der Möglichkeit einer Isomerisation des Pinen-oxyds zum Campholenaldehyd, so muß die Reaktion zwischen dem Oxyd, Brom-essigsäure-ester und Zink folgendermaßen dargestellt werden:



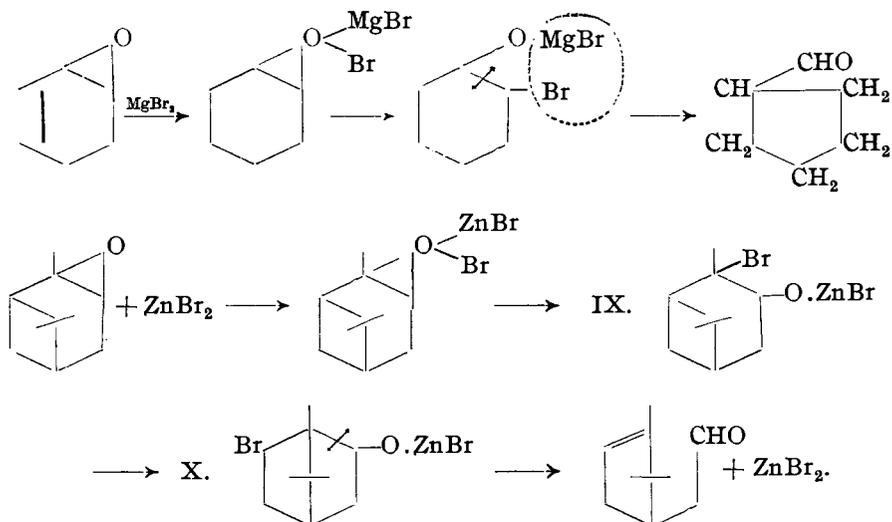
Die Struktur des Reaktionsproduktes aus α -Pinen-oxyd, Zink und Brom-essigsäure-ester gemäß VIII war durch dessen direkte Bildung aus Campholenaldehyd, Zink und Brom-essigsäure-ester nachgewiesen. Durch Verseifung des Esters wurde eine mit der früher beschriebenen identische Säure vom Schmp. 74—75° erhalten (Mischprobe).

Um die Bildung geringer Mengen Campholenaldehyd bei der Hydratation von α -Pinen mit verd. Säuren zu erklären, schlägt Prileschajeff ein Schema vor, bei welchem er als Urstoff für die Entstehung des Campholenaldehyds ein hypothetisches Iso-pinen annimmt:



Dieses Schema von Prileschajeff ist für den gegebenen Fall vollständig ungeeignet, da die Reaktion ohne Wasser und fast quantitativ verläuft. Am leichtesten wäre die Isomerisation von α -Pinen-oxyd zum Campholenaldehyd durch ein Schema zu deuten, welches dem von Bedos⁵⁾ zur Erklärung der Isomerisation des Cyclohexen-oxydes zum Cyclopentanaldehyd bei der Einwirkung von Magnesiumbromid vorgeschlagenen analog ist:

⁵⁾ Bedos, Compt. rend. Acad. Sciences 189, 255 [1929].



Das unbeständige tertiäre Bromid (IX) wird gleich dem tertiären Pinen-Chlorhydrat zu (X) isomerisiert.

Die Versuche über die Einwirkung von Brom-essigsäure-ester und Zink, sowie über die Isomerisation der Oxyde von Nopinen, Camphen und Δ^3 -Caren werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Das Pinen-oxyd wurde hergestellt durch Oxydation von α -Pinen mit Per-essigsäure in Äther-Lösung. Aus 120 g α -Pinen, 430 ccm trockenem Äther und 85 ccm 87-proz. Per-essigsäure wurden 116 g reines Oxyd (86.5% d. Th.), Sdp._{13.5} 73—74°, $n_D^{20} = 1.4702$, $\alpha_D = +48.10^\circ$, gewonnen.

Einwirkung von Zink und Brom-essigsäure-ester auf α -Pinen-oxyd.

In Arbeit genommen wurden: 45.6 g Pinen-oxyd, 50.1 g Brom-essigsäure-ester (mit trockenem Benzol verdünnt) und 20 g Zinkspäne, die mit 100 ccm trockenem Benzol überschichtet und in Joddampf aktiviert waren. Die Reaktion begann beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Das Zugießen des Pinen-oxydes und des Brom-essigsäure-esters wurde derart durchgeführt, daß das Benzol siedete. Zum Schluß wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Unverbraucht blieben 1.5 g Zink.

Nach Zersetzung mit Wasser, Ansäuern mit Weinsäure, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Benzols wurde der Rest im Vakuum destilliert. Bei Wiederholung des Verfahrens wurde eine Fraktion (32 g) erhalten vom Sdp.₄ 146—147° und 140.5—141°/2.5 mm.

$n_D^{15} = 1.4732$, $d_4^{16} = 0.9958$. — $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ | $\bar{1}$. Ber. MR 67.36, gef. 67.59.

Das Produkt war eine dicke, wenig bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit. Den Rückstand nach der Destillation bildete ein hellgelbes Harz.

0.1317 g Subst.: 0.3384 g CO_2 , 0.1165 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Ber. C 70.0, H 10.0. Gef. C 70.1, H 9.92.

Zur Verseifung wurden 5.5 g Ester in 50 ccm Methylalkohol mit 2.0 g Ätznatron 2 Stdn. bis zum Sieden erwärmt. Nach Zusatz von Wasser wurde nochmals 2 Stdn. erwärmt, der Alkohol entfernt, eingedampft, mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert, mit Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verjagt. Das so erhaltene braune Öl krystallisierte am nächsten Tage. Die Ausbeute betrug 4 g. Eine Krystallisation aus Petroläther gab Täfelchen vom Schmp. 73—75°, nach der zweiten Krystallisation: 74—75°.

0.1132 g Subst.: 0.2823 g CO₂, 0.0966 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₃. Ber. C 67.92, H 9.43. Gef. C 68.00, H 9.48.

Isomerisation des Pinen-oxydes durch Zinkbromid.

39 g Oxyd wurden in 100 ccm trockenem Benzol gelöst und 0.5 g frisch geschmolzenes ZnBr₂ hinzugefügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löste sich das Salz rasch, und es begann eine stürmische Reaktion. Nach Verjagen des Benzols wurde beim Destillieren im Vakuum eine Fraktion (36 g) vom Sdp.₁₄ 84—86° erhalten. Der Rest war ein Harz. Die zweite Destillation ergab 31.5 g einer eigenartig, nicht besonders angenehm riechenden, farblosen Flüssigkeit mit den Konstanten:

Sdp._{12.5} 83°, $n_D^{17.5} = 1.4668$, $d_4^{17.5} = 0.9203$, $\alpha_D = -4.94^\circ$.

C₁₀H₁₆O | $\bar{1}$ Ber. MR 45.76, gef. 45.80.

0.1171 g Subst.: 0.3376 g CO₂, 0.1117 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.94, H 10.53. Gef. C 78.62, H 10.60.

Semicarbazon: 2 g salzsaures Semicarbazid und 2.5 g Kaliumacetat wurden in Wasser gelöst und 2.5 g des Aldehyds hinzugefügt. Beim Schütteln verdickte sich die Aldehyd-Schicht und erstarrte rasch. Die Ausbeute an rohem Semicarbazon war 3.5 g. Schmp. nach dem Auswaschen mit heißem Petroläther 137—139°. Beim Umlösen aus Essigester schieden sich gutgeformte Prismen (Schmp. 138—139°) ab. Ein zweites Umlösen änderte den Schmp. nicht. Das Semicarbazon löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Ligroin und Petroläther.

Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd.

6 g Aldehyd wurden in Alkohol (140 ccm) gelöst, 16 g Silbernitrat (in 80 ccm Wasser) hinzugefügt und unter ständigem Schütteln eine Lösung von 7.4 g Ätznatron in 300 ccm Wasser zugegossen. Der Silber-Niederschlag wurde abfiltriert und das Wasser im Vakuum bei 12—15 mm abdestilliert. Es folgten eine Extraktion mit Äther, Ansäuern, eine zweite Extraktion und zwei Destillationen im Vakuum, wonach die α -Campholensäure (4.2 g) folgende Konstanten aufwies:

Sdp._{10.5} 142—142.5°, $n_D^{15} = 1.4746$, $d_4^{15} = 1.0090$, MR 46.95.

Oxydation der α -Campholensäure mit Kaliumpermanganat.

Bei der Oxydation von 1.5 g der nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnenen α -Campholensäure mit 1.5-proz. Permanganat-Lösung wurde die Dioxy-dihydro-campholensäure mit dem Schmp. 142—144° (nach 3-maligem Umlösen aus Wasser) erhalten. Eine unmittelbar aus dem Aldehyd durch Oxydation mit 1-proz. Permanganat-Lösung (6 Äquiv.) gewonnene Dioxy-dihydro-campholensäure hatte den Schmp. 143—144°.

Einwirkung von Zink und Brom-essigsäure-ester auf Campholenaldehyd.

Zu 13 g Zink-Spänen, welche vorher durch Erhitzen in Joddämpfen aktiviert waren, wurden ein mit trockenem Benzol verdünntes Gemisch von 27 g des durch Isomerisation von Pinen-oxyd erhaltenen Campholenaldehyds und 30.7 g Brom-essigsäure-ester hinzugefügt. Die Reaktion begann beim Erwärmen, wobei 10.8 g, also 93% d. Th., des Zinks verbraucht wurden. Nach Zersetzung durch Weinsäure-Lösung, Trocknen über Natriumsulfat und Destillieren im Vakuum wurde eine Fraktion mit dem Sdp._{2.0} 137.5 bis 138.5°, $n_D^{15} = 1.4738$, $d_4^{15} = 1.0056$, erhalten. Eine zweite Destillation ergab eine Fraktion vom Sdp._{2.5} 140.5°, $n_D^{15} = 1.4738$, $d_4^{15} = 1.0062$.

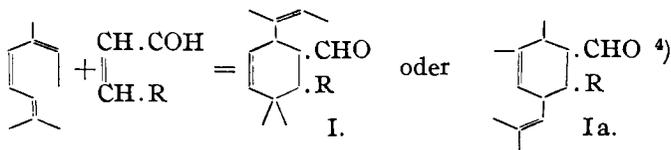
Durch Verseifung des Esters unter den zuvor erwähnten Verhältnissen wurde eine Säure gewonnen, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 73—74° aufwies. Die Mischprobe mit der weiter oben aus Pinen-oxyd gewonnenen Säure zeigte keine Verschiebung des Schmelzpunktes.

285. B. Arbusow: Einwirkung von Acrolein und Crotonaldehyd auf Allo-ocimen¹⁾.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Chem.-technolog. Instituts zu Kasan.]
(Eingegangen am 20. Mai 1935.)

Diels und Alder²⁾ haben bewiesen, daß die eine Doppelbindung neben der Carbonylgruppe besitzenden Verbindungen (Acrolein, Crotonaldehyd, Crotonsäure) sich in ihrem Verhalten bei der Dien-Synthese den Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen anschließen. Die Additionsprodukte von Acrolein und Crotonaldehyd an Diene stellen cyclische, ungesättigte Aldehyde vom Typus des Tetrahydro-benzaldehyds dar und können bei der Kondensation mit Ketonen eine Reihe wohlriechender Stoffe von der Art des Jonons liefern. Die Gewinnung solcher Aldehyde und deren Kondensation mit Ketonen ist Diels und Alder durch Patent geschützt³⁾ worden.

Dank der Leichtigkeit seiner Darstellung aus α -Pinen könnte das Allo-ocimen nunmehr zum Urstoff für die Herstellung synthetischer wohlriechender Produkte werden. Zu diesem Zweck erforschte ich die Einwirkung von Acrolein und Crotonaldehyd auf Allo-ocimen. Theoretisch kann die Reaktion durch Addition an das eine oder das andere Paar der konjugierten Bindungen des Allo-ocimens verlaufen, wobei die Produkte I oder Ia entstehen sollten:



¹⁾ B. Arbusow, B. **67**, 563, 569 [1934]. ²⁾ Diels u. Alder, A. **470**, 68 [1929].

³⁾ Diels u. Alder, Dtsch. Reichs-Pat. 545398; Seifensieder-Ztg. **59**, 235, 253.

⁴⁾ Theoretisch möglich ist auch die Bildung der Produkte II u. IIa:

