

Überführung des Trimethyl-acetaldehyds in Methyl-isopropylketon mittels Aluminiumchlorids.

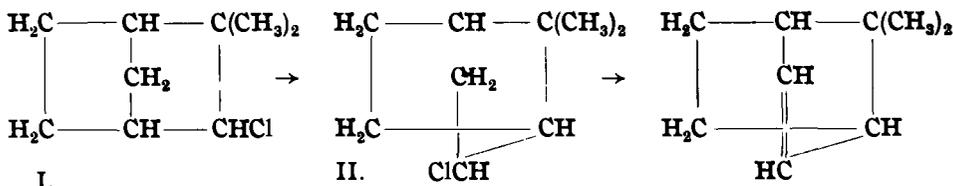
100 ccm Cyclohexan wurden in einem mit mechanischem Rührer und Quecksilber-Verschluß versehenen Kolben bei 0° mit 33 g Aluminiumchlorid gerührt und mit 18 g Trimethyl-acetaldehyd tropfenweise versetzt. Das Aluminiumchlorid ging dabei in eine flüssige untere Schicht über, die am nächsten Tag abgetrennt, mit Eis zersetzt und mit Äther ausgezogen wurde. Bei der Destillation des Äther-Auszugs erhielten wir eine Fraktion vom Sdp. 92—94°, die ein Semicarbazon vom Schmp. 113° lieferte. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Methyl-isopropylketons ergab keine Depression.

Sämtliche zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte dargestellten kristallisierten Derivate (Semicarbazone und Säureamide) wurden außer durch den Schmelzpunkt noch durch das Röntgen-Diagramm identifiziert. Für die Ausführung der Röntgen-Aufnahmen sind wir Hrn. Dr. G. v. Susich zu großem Dank verpflichtet.

408. P. Lipp und J. Daniels: Bemerkungen zur Mitteilung von Komppa und Nyman: Über die wahre Konstitution des Camphenyl- und 4-Methyl-camphenylchlorids usw.<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]  
(Eingegangen am 4. September 1936.)

Wir haben vor kurzem berichtet<sup>2)</sup>, daß Camphenylchlorid bei der HCl-Abspaltung mit Kaliumphenolat im wesentlichen Apobornylen liefert und formulierten diesen Systemwechsel folgendermaßen:



Wir gingen von der Voraussetzung aus, daß das Camphenylchlorid einheitlich ist und der Formel I entspricht und stützten uns dabei auf die früheren Bearbeiter dieser Verbindung, besonders auf Komppa und Hintikka<sup>3)</sup>, nach deren Arbeitsvorschrift wir das Chlorid bereiten hatten. Um den Systemwechsel zu erklären, nahmen wir, zunächst rein theoretisch, eine Isomerisierung des eigentlichen Camphenylchlorids in  $\alpha$ -Fenchocamphorylchlorid (II) unter dem Einfluß des Alkalis an. Diese Auffassung hat nun in gewissem Sinne eine experimentelle Stütze gefunden durch die interessante Beobachtung von Komppa und Nyman, daß das Camphenylchlorid, wie die vorsichtige Verseifung mit Kalkmilch gezeigt hat<sup>4)</sup>, nicht einheitlich ist,

<sup>1)</sup> B. 69, 1813 [1936].    <sup>2)</sup> B. 69, 586 [1936].    <sup>3)</sup> A. 387, 300 [1912].

<sup>4)</sup> Komppa u. Hasselström (A. 497, 116 [1932]) waren nicht so fest von der Zuverlässigkeit der Kalkmethode überzeugt: „Bei der Einwirkung von Kalkmilch auf die geeigneten Chlorderivate der eigentlichen Campherarten treten, wie bekannt, Umagerungen häufig auf. Jedoch braucht eine solche hier nicht angenommen zu werden usw.“

sondern im wesentlichen aus  $\alpha$ -Fenchocamphorylchlorid neben wenig eigentlichem Camphenilylchlorid und  $\beta$ -Fenchocamphorylchlorid besteht. Die Isomerisation scheint also bereits beim Chlorieren des Camphenilols einzutreten. Diese Auffassung des „Camphenilylchlorids“ ist, worauf Komppa und Nyman ausdrücklich hinweisen, andererseits schwer in Einklang zu bringen mit der wiederholt festgestellten Tatsache, daß „Camphenilylchlorid“ bei der Halogenwasserstoff-Abspaltung mit geeigneten Mitteln reichliche Mengen Santen liefert, jedenfalls mehr, als dem Gehalt des Chlorierungsproduktes des Camphenilyl-alkohols an wahren Camphenilylchlorid entspricht. Diese Schwierigkeit läßt sich, wie wir glauben, beseitigen, wenn man die Annahme macht, daß die drei sekundären Chloride, wahres Camphenilylchlorid,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchocamphorylchlorid, zueinander im Verhältnis einer Gleichgewichts-Isomerie stehen. Man wird dabei erinnert an die ähnliche Gleichgewichts-Isomerie zwischen Camphenhydro-, Isobornyl- und Bornylchlorid, die wir aus den grundlegenden Arbeiten Meerweins und seiner Schüler<sup>5)</sup> kennen; es soll allerdings nicht verkannt werden, daß in diesem klassischen Falle die strukturellen Verhältnisse etwas anders liegen. Für unsere Annahme spricht schon die von Komppa und Nyman angeführte Beobachtung Ruzickas und Liebls, daß sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Fenchocamphorol bei der Dehydratation ebenfalls Santen liefern. Die Wasser-Abspaltung kann hier sehr wohl zur Halogenwasserstoff-Abspaltung in Parallele gesetzt werden, da ja dabei Ester der Alkohole als Zwischenprodukte eine Rolle spielen, von denen wir wissen, daß sie ganz ähnliche Gleichgewichts-Isomerien aufweisen können<sup>6)</sup> wie die oben erwähnten Chloride.

Eine experimentelle Prüfung unserer Annahme wäre z. B. möglich, wenn man die Chlorierungsprodukte des reinen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchocamphorols mit den gleichen halogenwasserstoff-entziehenden Mitteln behandeln würde<sup>7)</sup> wie das „Camphenilylchlorid“: Die Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische dürften dann wohl die gleichen sein. Wir beabsichtigen nicht, diese Prüfung vorzunehmen, da wir nicht in fremdes Arbeitsgebiet eingreifen wollen.

Neben dem speziellen Interesse, das die Isomerisierung des wahren Camphenilylchlorids zum  $\alpha$ -Fenchocamphorylchlorid besitzt, kommt jedoch dem Falle noch eine prinzipielle Bedeutung zu, insofern als er zeigt, daß die  $\omega$ -ständige Methylgruppe für das Eintreten solcher Isomerisierungen keine unerläßliche Voraussetzung ist. Die von Komppa und Nyman gefundene Isomerisierung zum  $\beta$ -Fenchocamphorylchlorid endlich ist ein willkommener Beweis für die Existenz der viel umstrittenen 2.6-Verschiebung. Auf welchem Wege diese beiden Umlagerungen vor sich gehen, ist wohl eine Frage sekundärer Bedeutung. Daß dabei Zwischenphasen mit 2 freien Valenzen an C-Atom 2 und 6, also die Vorstufen tricyclischer Kohlenwasserstoffe, eine Rolle spielen können, ist von uns nie geleugnet worden<sup>8)</sup>; nur das intermediäre Auftreten von tricyclischen Kohlenwasserstoffen selbst halten wir nach wie vor für unwahrscheinlich.

Würdigt man unsere theoretisch richtige Erkenntnis der Isomerisierung des eigentlichen Camphenilylchlorids zum  $\alpha$ -Fenchocamphorylchlorid beim Übergang zum Apobornylen, so wird man wohl zugeben müssen, daß wir in unserer ersten Mitteilung doch im Grunde etwas Neues gebracht haben!

<sup>5)</sup> vergl. z. B. B. 55, 2500 [1922].

<sup>6)</sup> A. 453, 16 [1927].

<sup>7)</sup> unbeschadet der A. 497, 116 [1932] mitgeteilten Ergebnisse.

<sup>8)</sup> vergl. P. Lipp, B. 53, 773, Formel XII [1920].