

21) 2-Isopropyl-1'.2'-naphthimidazol.

4.8 g 1.2-Naphthylen-diamin und 12 g Kupferacetat wurden gemeinsam in 200 ccm 50-proz. Methanol gelöst. Dieser Lösung wurden 2.5 g Isobutyraldehyd in 100 ccm Methanol zugefügt. Beim Erwärmen im Wasserbade wurden 8.2 g Kupfersalz ausgeschieden. Die Umsetzung zur Base erfolgte mit H₂S in 50-proz. Alkohol. Auf Zusatz von konz. Salzsäure zum Filtrat vom Kupfersulfid krystallisierte das Chlorhydrat der Naphthimidazol-Verbindung in einer Menge von 3.1 g (42% d. Th.) aus. Aus Alkohol-Essigester Plättchen vom Schmp. 239—240°.

5.129 mg Sbst.: 12.680 mg CO₂, 2.780 mg H₂O. — 3.017 mg Sbst.: 0.296 ccm N (22.5°, 765 mm).

C₁₄H₁₆N₂Cl (246.59). Ber. C 68.13, H 6.13, N 11.36.
Gef. „ 67.43*), „ 6.06, „ 11.41.

*) Der niedrige Kohlenstoffwert wurde trotz mehrfachen Umkrystallisierens wieder gefunden, ohne daß der Grund ermittelt werden konnte.

22) 2-Hexyl-1'.2'-naphthimidazol.

Die Darstellung wurde in gleicher Weise wie die der homologen 2-Isopropyl-Verbindung 21) unter Anwendung von 3.5 g Önanthol vorgenommen. Es bildeten sich 8.7 g Kupfersalz, die bei der Umsetzung mit H₂S in 50-proz. Alkohol eine ölige Abscheidung ergaben. Durch Zusatz von konz. Salzsäure wurden 2.10 g festes Chlorhydrat erhalten. Aus verd. Salzsäure Prismen vom Schmp. 199—202°.

4.899 mg Sbst.: 12.695 mg CO₂, 3.200 mg H₂O. — 2.528 mg Sbst.: 0.210 ccm N (24.5°, 762 mm).

C₁₇H₂₁N₂Cl (288.64). Ber. C 70.68, H 7.33, N 9.71.
Gef. „ 70.67, „ 7.31, „ 9.56.

412. S. S. Nametkin und M. K. Strugazki: Über das Benzyliden-camphan, ein Dehydratationsprodukt des tertiären Benzyl-bornylalkohols.

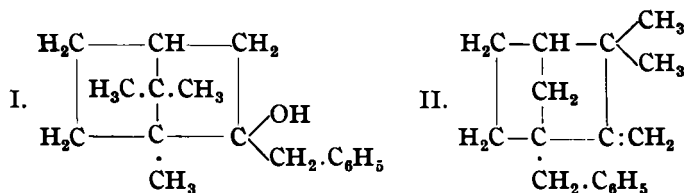
[Aus d. Chem. Laborat. d. Chem.-technolog. Instituts zu Moskau.]

(Eingegangen am 27. Juli 1936.)

Der tertiäre Benzyl-bornylalkohol ist erstmalig von A. Haller und E. Bauer durch Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf Campher erhalten worden¹⁾. Wir machten den Versuch mit seiner Hilfe zu den entsprechenden Homologen der Campher-Gruppe zu gelangen, wie das in den früheren Arbeiten unseres Laboratoriums bei 4-Methyl-, 4-Phenyl- und 4-Propyl-campher durchgeführt worden war²⁾; dabei erwarteten wir bei der Dehydratation des Benzyl-bornylalkohols (I) das α -Benzyl-camphen (II) zu erhalten.

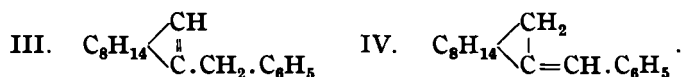
¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 677—681 [1906].

²⁾ A. **459**, 144 [1927]; **516**, 199 [1935]; Journ. prakt. Chem. [2] **124**, 144 [1930] usw.



In Wirklichkeit traf das aber nicht ein. Es erwies sich, daß der bei der Wasserabspaltung aus tertiärem Benzyl-bornylalkohol sich bildende Kohlenwasserstoff die für das Camphen charakteristischen Reaktionen durchaus nicht gibt; weder Essigsäure noch Trichlor-essigsäure reagierten mit diesem Kohlenwasserstoff, was schon allein zu der Annahme zwang, daß die Wasserabspaltung vom tertiären Benzyl-bornylalkohol nicht zu dem substituierten Camphen, sondern zu einem anderen Kohlenwasserstoff führt.

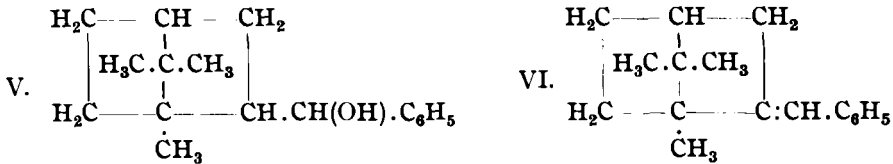
A. Haller und E. Bauer fanden in ihrer Arbeit, daß die Dehydratation des tertiären Benzyl-bornylalkohols zwei Kohlenwasserstoffe liefert: einen flüssigen und einen krystallinischen (Schmp. 24°). Die Verfasser schrieben diesen Kohlenwasserstoffen folgende Konstitution zu:



Den Kohlenwasserstoff III nannten sie Benzyl-camphen und sprachen diese Konstitution dem krystallinischen Isomeren zu. Dem flüssigen Kohlenwasserstoff schrieben sie die Konstitution des Benzyliden-hydrocamphens (IV) zu. Nach den allgemein angenommenen Anschauungen über die Konstitution des Bornylens und Camphens würde es richtiger sein, den Kohlenwasserstoff III α -Benzyl-bornylen und den anderen (IV) α -Benzyliden-camphan zu benennen.

Wir führten die Wasserabspaltung aus tertiärem Benzyl-bornylalkohol mit verschiedenen Reagenzien (Kaliumbisulfat, wäßrige und wasserfreie Oxalsäure, Ameisensäure, 50-proz. Schwefelsäure, wasserfreies Kupfersulfat u. a.) mehrmals durch und erhielten ständig als Hauptprodukt einen krystallinischen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{22}$ vom Schmp. 25°; ein flüssiges Produkt wurde nur in ganz unbedeutenden Mengen erhalten und konnte bis jetzt noch nicht näher untersucht werden.

Was stellt nun der krystallinische Kohlenwasserstoff vor? Zur Lösung dieser Frage oxydierten wir ihn mit Permanganat in alkalischer Lösung und erhielten Campher, Camphersäure und Benzoesäure, wodurch die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs eindeutig festgelegt wird: offensichtlich stellt er, im Gegensatz zu der Meinung von A. Haller und E. Bauer das Benzyliden-camphan (IV) vor. Die physikalischen Eigenschaften des Benzyliden-camphans sind hochinteressant. Deshalb synthetisierten wir es auf anderem Wege, wodurch seine Konstitution endgültig festgelegt wurde. Wir bereiteten durch Einwirkung von Bornyl-magnesiumchlorid auf Benzaldehyd den sekundären Alkohol, das Phenyl- α -bornyl-carbinol (V) und erhielten durch Anwendung der Tschugaeffschen Xanthogenat-Methode das Produkt seiner normalen Dehydratation, welches die Konstitution des Benzyliden-camphans besitzen muß (VI):



Das so synthetisierte Benzyliden-camphan erwies sich tatsächlich als völlig identisch mit dem Dehydratationsprodukt des tertiären Benzyl-bornylalkohols.

Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterial war tertiärer Benzyl-bornylalkohol, der nach A. Haller durch Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf ätherische Campher-Lösung erhalten wurde. Bei mehrmaliger Wiederholung dieser Reaktion gewannen wir gewöhnlich den tertiären Alkohol mit Ausbeuten von 85—87% d. Th. in Form eines Öls vom Sdp.₁₀₋₁₁ 169—171°.

Benzyliden-camphan, C₆H₅.CH: C₁₀H₁₆.

Die Wasserabspaltung aus tertiärem Benzyl-bornylalkohol bewirkten wir gewöhnlich durch 2- bis 3-stdg. Erhitzen des Alkohols mit der äquimolekularen Menge Kaliumbisulfat im Ölbad bei 150—160°. 102 g Benzyl-bornylalkohol lieferten 93 g Kohlenwasserstoff, von denen die ersten 13 g bei 155—160° siedeten, die anderen 80 g bei 160—161° (10—11 mm). Die höhersiedende Fraktion krystallisierte beim Abkühlen und schmolz in ungereinigtem Zustande bei 21.5°. Nach 2-maliger Krystallisation aus Alkohol stieg der Schmp. auf 25°; durch weitere Krystallisation wurde er nicht mehr verändert. Da die erste Fraktion bei starkem Abkühlen auch teilweise krystallisierte, muß man annehmen, daß der Kohlenwasserstoff mit dem Schmp. 25° praktisch das einzige Produkt der Wasserabspaltung aus tertiärem Benzyl-bornylalkohol ist. Er stellt, wie oben angeführt wurde, das reine Benzyliden-camphan vor.

Schmp. 25° (scharf); Sdp.₁₀₋₁₁ 160—161; d_4^{25} 0.9788; d_4^{30} 0.9753. Brechungsindex (mit Pulfrichs Refraktometer) bei 30.2°:

n_a (C)	n_D (D)	n_β (F)	n_γ (G)		
1.55717	1.56280	1.57768	1.59116.		
Molekularrefraktion.		M_a	M_D	M_β	M_γ
Ber. für C ₁₇ H ₂₂ (4 Doppelbindg.).		71.79	72.24	73.27	74.18.
Gef.		74.69	75.31	76.95	78.40.

Somit hat die optische Exaltation des Benzyliden-camphans einen recht bedeutenden Wert, d. h. M_D (gef.) — M_D (ber.) = 3.07 für den gelben Lichtstrahl. Die spezif. Exaltation ist also:

$$\Sigma_D = 3.07 \times 100 / 226.2 = 1.35.$$

Bemerkenswert ist ebenfalls die ausnehmend große Dispersion dieses Kohlenwasserstoffs.

	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber.	1.48	2.39
Gef.	2.26	3.71

Hieraus: $E(M_\beta - M_a) = +0.78$ und $E(M_\gamma - M_a) = +1.32$ oder in % der berechneten Dispersion: $E \Sigma_{\beta-a} = 52.7\%$ und $E \Sigma_{\gamma-a} = 55.2\%$.

Elementaranalyse.

0.1207, 0.1153 g Sbst.: 0.3987, 0.3797 g CO₂, 0.1069, 0.1033 g H₂O.

C ₁₇ H ₂₂ .	Ber.	C 90.18,	H 9.82.
	Gef. I	„ 90.09,	„ 9.91.
	„ II	„ 89.81,	„ 10.02.

Die optischen Eigenschaften des Benzyliden-camphans sind unzweifelhaft von großem Interesse. Als Ursache des in diesem Falle beobachteten tiefgreifenden Unterschiedes zwischen den gefundenen und berechneten Werten für die Molekularrefraktion und Dispersion muß man die besondere Konstitution des Benzyliden-camphans ansehen, d. h. das Vorhandensein einer semicyclischen Bindung, die der Doppelbindung des Benzolrings konjugiert ist. Die in der Literatur beschriebenen Fälle dieser Art sind nicht häufig; sie finden sich in den Arbeiten von K. v. Auwers und Treppmann³⁾ und ebenfalls in der vor kurzem erschienenen Arbeit D. Kursanoffs⁴⁾. Da es sich in allen diesen Fällen um flüssige Kohlenwasserstoffe handelte, kann man in Anbetracht ihrer Darstellungsmethoden von der völligen Reinheit dieser Kohlenwasserstoffe nicht überzeugt sein. Der oben beschriebene Fall des Benzyliden-camphans bietet in dieser Hinsicht besonderes Interesse, weil wir es hier mit einem individuellen Stoff zu tun haben, was durch seinen scharfen Schmp. gekennzeichnet wird. Zur völligen Charakteristik des Benzyliden-camphans wurden auch die Oberflächenspannung dieses Kohlenwasserstoffs an der Grenze mit Luft (nach der Methode von Hrn. Prof. P. Rebinder) und ebenfalls der Parachor (P) des Kohlenwasserstoffs ermittelt.

Oberflächenspannung bei 30° γ 34.76.

Parachor (P): Gef.: 562.9; nach Sugden ber.: 573.7; nach Mumford ber. 572.0.

Auch in diesem Falle beobachten wir einen großen Unterschied zwischen den gefundenen und berechneten Werten, der viel größer ist, als es für gewöhnlich für den Parachor in einfacheren Beispielen der Fall ist.

Oxydation des Benzyliden-camphans.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs führten wir mit Permanganat bei Zimmertemperatur und bei 50—60° durch. Eine 1-proz. alkalische Permanganat-Lösung wirkt auf das Benzyliden-camphan bei Zimmertemperatur äußerst langsam ein. Nach 60-stdg. energischen Durchmischen und nachfolgender Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf erhielten wir im Destillat ein Öl, den unangegriffenen Kohlenwasserstoff mit deutlichem Camphergeruch. Das Öl lieferte mit Semicarbazid Krystalle, die sich als das Semicarbazon des Camphers (Schmp. 230—231°, Mischprobe) erwiesen. Bei 50—60° wirkte die alkalische Permanganat-Lösung derselben Konzentration deutlich energischer. Nach 30-stdg. Durchmischen roch die Reaktionsmasse noch stark nach Campher; doch die Abscheidung des Ketons mit Wasserdampf gelang nicht mehr; augenscheinlich war die Oxydation in der Hauptsache weiterschritten. Nach Entfernung des Mangansuperoxydes und Ansäuern mit Salzsäure wurde die Lösung auch in diesem Falle mit Wasserdampf destilliert; nun erhielten wir im Destillat Benzoesäure (Schmp. 120—121°, Mischprobe), und aus dem Rückstand nach Eindampfen auf dem Wasserbade schied sich ein feinkrystallinischer Niederschlag von Camphersäure (Schmp. 184°, Mischprobe) ab--

³⁾ B. 48, 1207 [1915].

⁴⁾ B. 64, 2297 [1931].

Die Oxydationsprodukte unseres Kohlenwasserstoffs mit Permanganat sind daher: Campher, Camphersäure und Benzoesäure. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs als Benzyliden-camphan ist somit erwiesen.

Hydratationsversuche mit Benzyliden-camphan.

Das Benzyliden-camphan wurde mehrmals der Wirkung von Essigsäure in Anwesenheit von Schwefelsäure bei 50—60° nach Bertram und Walbaum unterworfen. Alle diese Versuche waren erfolglos: wir erhielten immer den Ausgangs-Kohlenwasserstoff unverändert zurück. Dasselbe Ergebnis wurde auch mit Trichlor-essigsäure erhalten. Folglich addiert Benzyliden-camphan, im Gegensatz zu Camphen, Essig- oder Trichlor-essigsäure nicht unter Bildung von Estern des entsprechenden Alkohols, obgleich es eine semicyclische Bindung besitzt.

Synthese des Phenyl-bornyl-carbinols, $C_{10}H_{17}.CH(OH).C_6H_5$.

Zum Gemisch von 7.5 g Mg, 1 g Jod und 11 g Bornylchlorid wurden 24 ccm absol. Äther gegeben. Die Reaktion verlief ziemlich ruhig. Nach 2 Stdn. wurden noch 39 g Bornylchlorid und 39 ccm absol. Äther zugegeben und 28 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Zum abgekühlten Gemisch fügte man eine Lösung von 26 g Benzaldehyd in 30 ccm absol. Äther und zerlegte die magnesium-organische Verbindung nach 6-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade mit Wasser. Bei der Vakuumdestillation ging zuerst ein Gemisch von unangegriffenem Benzaldehyd und Bornylchlorid über; nachher destillierte der sekundäre Alkohol (Sdp.₈ 165—167°); im Rückstand befanden sich die Krystalle des nach der Würtzschen Reaktion gebildeten Kohlenwasserstoffs (Hydro-dicamphen, richtiger Dibornyl), der nach Umkrystallisieren aus 95-proz. Alkohol, mit den Literaturangaben übereinstimmend⁵⁾, bei 85—87° schmolz.

Zur Reinigung des rohen Alkohols wurde er bis auf —20° abgekühlt und nach Abfiltrieren der abgeschiedenen Krystalle von Dibornyl wieder im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion vom Sdp.₁₅ 169—170° war jetzt der analytisch reine Alkohol $C_{17}H_{24}O$, d. h. Phenyl-bornylalkohol, eine zähe Flüssigkeit, die bei —30° nicht krystallisierte.

d_4^{25} 0.9916; n_D 1.5289 (bei 25°). 0.1121 g Sbst.: 0.3440 g CO_2 , 0.1001 g H_2O .
 $C_{17}H_{24}O$ (244.2). Ber. C 83.54, H 9.91. Gef. C 83.69, H 9.99.

Benzyliden-camphan aus Phenyl-bornyl-carbinol.

Zur Darstellung des Benzyliden-camphans aus Phenyl-bornyl-carbinol wurde dieses 40 Stdn. mit 1.7 g metallischem Kalium in trockenem Toluol erwärmt und zum entstandenen Alkoholat 10 g trockner Schwefelkohlenstoff zugegeben. Der voluminöse gelbe Niederschlag des Xanthogenats wurde mit Methyljodid behandelt. Der gebildete Methylester der substituierten Xanthogensäure stellt eine schwere Flüssigkeit dar, die sich beim Erwärmen unter Bildung flüchtiger schwefelhaltiger Verbindungen und eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs leicht zersetzt.

Der Xanthogensäure-ester wurde in einem kleinen Kolben unter Erwärmen im Ölbad auf 160° zerlegt. Der Rückstand — der entstandene

⁵⁾ vergl. A. Hesse, B. **39**, 1153 [1906].

ungesättigte Kohlenwasserstoff — wurde nach Beendigung der Gasentwicklung in wenig 95-proz. Alkohol gelöst. Bei starkem Abkühlen schied sich aus dieser Lösung ein krystallinischer Körper aus, der nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol bei 25° schmolz; das Gemisch dieses Körpers mit dem Kohlenwasserstoff aus dem tertiären Benzyl-bornylalkohol zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

0.1170 g Subst.: 0.3860 g CO₂, 0.1019 g H₂O.

C₁₇H₂₂. Ber. C 90.18, H 9.82. Gef. C 89.98, H 9.75.

Somit kann an der Identität der Kohlenwasserstoffe, die aus dem tertiären Benzyl-bornylalkohol und aus dem sekundären Phenyl-bornyl-carbinol erhalten wurden, kein Zweifel sein.

Für freundschaftliche Hilfe bei der Ermittlung einiger Konstanten des Benzyliden-camphans sprechen wir Hrn. Prof. D. Kurssanoff unseren besten Dank aus.

413. J. N. Zaganiaris und G. A. Varvoglis: Studien mit Twitchells Reagens, I. Mitteil.: Über Twitchells Reagens als Esterbildner.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Athen.]
(Eingegangen am 8. September 1936.)

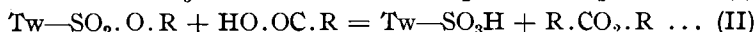
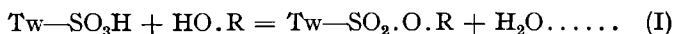
Das von Twitchell im Jahre 1898 eingeführte Reagens, dessen Formel durch die Arbeit von E. Schlutius¹⁾ sichergestellt ist, ist hauptsächlich als Fettspalter bekannt.

E. Twitchell²⁾ fand zwar, daß dasselbe Reagens imstande ist, auch die Synthese der Glyceride zu katalysieren, behauptete aber, daß die Entfernung des sich dabei bildenden Wassers unbedingt notwendig sei und arbeitete deshalb mit offenen Gefäßen auf dem Wasserbade. Dementsprechend mußten die zu untersuchenden Säuren und Alkohole weit über 100° sieden.

S. L. Iwanow und P. T. Klokow³⁾ synthetisierten verschiedene Glyceride, die sich von den natürlichen nur wenig unterschieden. Sie arbeiteten bei einem Überschuß von Glycerin im Kohlendioxydstrom mit sehr guter Ausbeute.

Wir stellten jetzt fest, daß Twitchells Reagens auch gewöhnliche niedrigmolekulare Ester zu synthetisieren und zu spalten vermag.

Die synthetisierende Wirkung von Twitchells Reagens muß auf seine —SO₃H-Gruppe zurückgeführt und analog der der Schwefelsäure aufgefaßt werden. Wir nehmen an, daß das Reagens nach Schema I durch seine Sulfo-Gruppe mit den Alkoholen reagiert und daß die so entstehenden Ester der Sulfonsäuren sich daraufhin mit den Säuren umsetzen (Schema II):



¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **142**, 49—78 [1935] (C. **1935** II, 1277).

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **29**, 566—571 [1907] (C. **1907** II, 216).

³⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. **7**, 171—177 [1934] (russ.) (C. **1935** I, 494).