

im Vak. etwas eingeengt und mit fester, fein gepulverter Pikrinsäure das *N*-Phenyl-isochinolinumpikrat gefällt (0.8 g vom Rohschmp. 110°), das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 125—127° (Sintern ab 120°) schmolz.

5.208 mg Sbst. (bei 60° im Hochvak. Abnahme 1.7%): 11.075 mg CO<sub>2</sub>, 1.660 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> (434.1). Ber. C 58.05, H 3.25. Gef. C 58.00, H 3.57.

#### Molekülverbindung aus Isochinolin-*N*-oxyd-Pikrat und Natriumpikrat (Hartmann).

0.6 g Homophthaldialdehyd (Rohprodukt) wurden in 8 ccm Alkohol mit einer Lösung von 1.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 1.5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Zur klaren Lösung wurden dann 5 ccm Wasser zugesetzt, mit etwas Tierkohle aufgekocht, filtriert und mit gesättigter wäbr. Pikrinsäure-Lösung versetzt. Beim Stehenlassen krystallisierten lange Nadeln des Pikrats (1.5 g vom Rohschmp. 210—214°), das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 241—243° schmolz.

13.832 mg Sbst. (bei 110° im Hochvak. Abnahme 0.5%): 2.281 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Na (876.1). Ber. Na 5.25. Gef. Na 5.34.

Zur Zerlegung des Pikrats wurde seine wäbr. Lösung mit Salzsäure angesäuert, die Pikrinsäure ausgeäthert, die wäbr. Schicht im Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand, der die feinen Nadeln des Isochinolin-*N*-oxyd-Chlorhydrats neben den Würfeln des Natriumchlorids erkennen ließ, im Exsiccator getrocknet. Mit absol. Alkohol wurde das Chlorhydrat herausgelöst, die alkohol. Lösung verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Pikrinsäure gefällt. Das so erhaltene Isochinolin-*N*-oxyd-Pikrat zeigte den Schmp. 164—165°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol nicht mehr änderte und übereinstimmte mit dem Schmelzpunkt, den J. Meisenheimer<sup>9)</sup> für das Pikrat des aus Isochinolin mit Benzopersäure dargestellten Isochinolin-*N*-oxyds angibt.

### 493. Walter Hückel und Werner Tappe: Stereoisomere Camphenilole.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Greifswald u. Breslau.]  
(Eingegangen am 14. November 1936.)

Bei den Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit interessierten uns die beiden theoretisch möglichen Camphenilole, insbesondere im Vergleich mit dem Isomerenpaar Borneol-Isoborneol. Kürzlich hat G. Komppa<sup>1)</sup> ein Camphenilol vom Schmp. 74—75° beschrieben, das er unter Vorbehalt als diastereomer zu dem schon lange bekannten Camphenilol, Schmp. 97°, anspricht, aus dem er es durch Behandlung mit Kaliumbisulfat erhalten hat; es ist sehr wahrscheinlich, daß seine Annahme das Richtige trifft. Während Komppa seine Versuche mit den Racemformen angestellt hat, haben wir nach einer Reihe von Vorversuchen mit Racemverbindungen die Hauptversuchsreihe mit optisch

<sup>9)</sup> B. 59, 1850 [1926].

<sup>1)</sup> G. Komppa u. S. Beckmann, A. 522, 137 [1936].

aktiven Verbindungen angestellt und zwar aus folgenden Gründen. Einmal läßt sich bei optisch aktiven Verbindungen die Trennung von Diastereomeren mit Hilfe der Drehung verfolgen, und dann hatte sich bei den Vorversuchen gezeigt, daß die zur Trennung der Isomeren benutzten Derivate große Neigung besitzen, sich als pseudoracemische Molekülverbindungen aus Lösungen abzuscheiden.

Wir gingen aus von einem linksdrehenden Camphen aus sibirischem Fichtennadelöl, das durch Umkrystallisieren gereinigt und mit Stickoxyden zum Camphenilon oxydiert wurde. Dieses wurde einmal mit Natrium und Alkohol, das andere Mal katalytisch in Chlorwasserstoff enthaltendem Eisessig mit Platinmohr als Katalysator zu Camphenilol reduziert, ganz entsprechend den Verfahren, die Vavon<sup>2)</sup> zur Gewinnung von Borneol und Isoborneol angegeben hat. Die Drehung der Reduktionsprodukte ließ erkennen, daß die beiden Diastereomeren bei den zwei Verfahren in verschiedenem Mengenverhältnis entstanden sein mußten, und zwar mußte das bislang unbekannte Camphenilol bei der katalytischen Hydrierung in größerer Menge entstanden sein als bei der alkalischen Reduktion. Freilich, in so überwiegender Menge, wie nach Vavon Isoborneol aus Campher entsteht — durch eigene Versuche haben wir diese Angabe Vavons bestätigen können —, bildet sich das zweite Camphenilol nicht. Ebenso gab beim *racem.* Camphenilonoxim weder die alkalische Reduktion noch die katalytische Hydrierung ein einigermaßen einheitliches Amin. Die Erfahrungen von Alder und Stein<sup>3)</sup>, daß die katalytische Hydrierung bei einfacheren bicyclischen Verbindungen mit Brückenbindung sterisch einheitlich verläuft, läßt sich also nicht auf den komplizierteren Fall des Camphenilons übertragen.

Die Darstellung der beiden diastereomeren aktiven Camphenilole aus dem linksdrehenden Camphenilon ergibt sich aus dem Versuchsteil. Die beiden Diastereomeren haben folgende Eigenschaften:

Camphenilol I, Schmp. 76°,  $[\alpha]_D$ :  $-23.0^\circ$ ; *p*-Aminobenzoat, Schmp. 169°,  $[\alpha]_D$ :  $-60.4^\circ$ .

Camphenilol II, Schmp. 98—101°,  $[\alpha]_D$ :  $+33.3^\circ$ ; *p*-Aminobenzoat, Schmp. 161°,  $[\alpha]_D$ :  $+34.6^\circ$ .

### Beschreibung der Versuche.

Das Camphen aus sibirischem Fichtennadelöl, das aus der Sammlung von Geheimrat Wallach in Göttingen stammte, schmolz nach der Destillation über Natrium bei 34—38° und zeigte eine Drehung von  $-90^\circ$ . Nach der Reinigung durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol, Destillation und Sublimation: Sdp.<sub>743</sub> 157.8°, Schmp. 49°,  $[\alpha]_D$ :  $-95.7^\circ$ . Tschugajeff<sup>4)</sup> gibt dieselbe Drehung an; eine etwas höhere Drehung ( $+99^\circ$ ) ist bisher nur an einem aus Bornylamin und Isobornylamin mit salpetriger Säure erhaltenen Camphen beobachtet worden<sup>5)</sup>. Durch Oxydation mit Stickoxyden nach der Vorschrift von Blaise u. Blanc<sup>6)</sup> wurde daraus Camphenilon erhalten; Schmp. 39°, Sdp.<sub>760</sub> 193°,  $[\alpha]_D$  (Benzol):  $-60.8^\circ$ .

<sup>2)</sup> Vavon u. Peignier, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 924 [1926].

<sup>3)</sup> A. **525**, 151 ff. [1936].

<sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **76**, 471 [1911].

<sup>5)</sup> unveröffentlichte eigene Versuche; vergl. Wallach, A. **357**, 84 [1907].

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] **23**, 173 [1900].

## Camphenilol durch alkalische Reduktion.

Die in der üblichen Weise mit Natrium und Alkohol durchgeführte Reduktion lieferte ein Rohcamphenilol vom Schmp. 63—72°, Sdp. 198—199°,  $[\alpha]_D$ : —19.4°. Nach Umkrystallisieren aus Petroläther Sdp. 30—40°: Schmp. 75—76°,  $[\alpha]_D$ : —23.2°. Saurer Phthalsäure-ester: Schmp. 146—147° (aus Benzol und hochsiedendem Petroläther).

Drehung in Benzol ( $l = 2$  dm): 0.1290 g Sbst., 10 ccm Lösung,  $t = 19^\circ$ ,  $\alpha_D^{19}$ : —1.88°;  $[\alpha]_D^{19}$ : —72.9°.

30.080 mg Sbst.: 78.00 mg CO<sub>2</sub>, 18.44 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.80, H 6.99. Gef. C 70.72, H 6.86.

*p*-Nitrobenzoat, ungereinigt, Schmp. 94—97.5°,  $[\alpha]_D$ : —40.7°. Abwechselnd aus Alkohol und Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 96—98°.

Drehung in Benzol ( $l = 2$  dm): 0.1086 g Sbst., 10 ccm Lösung,  $t = 20^\circ$ ,  $\alpha_D^{20}$ : —0.91°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —42.1°.

10.522 mg Sbst.: 0.450 ccm N<sub>2</sub> (22.5°, 755.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 4.91. Gef. N 4.84.

In Alkohol mit Platinoxid bei Gegenwart von Chlorwasserstoff daraus *p*-Aminobenzoat<sup>7)</sup>, Schmp. 169° (abwechselnd aus Alkohol und Petroläther).

Drehung in Alkohol ( $l = 2$  dm): 0.0869 g Sbst., 10 ccm Lösung,  $t = 20^\circ$ ,  $\alpha_D^{20}$ : 1.05°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —60.4°.

5.227 mg Sbst.: 14.215 mg CO<sub>2</sub>, 3.850 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.09, H 8.17. Gef. C 74.17, H 8.24.

Durch Verseifung mit alkohol. Alkali wird das Camphenilol I erhalten, das durch Sublimation gereinigt wird: Schmp. 76—77°.

Drehung in Alkohol ( $l = 2$  dm): 0.0485 g Sbst., 2.3810 g Lösung,  $t = 20^\circ$ ,  $\alpha_D^{20}$ : —0.74°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —23.0°.

30.072 mg Sbst.: 87.95 mg CO<sub>2</sub>, 32.07 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 77.07, H 11.51. Gef. C 77.19, H 11.55.

Die etwas stärkere Drehung (—23.2°) des umkrystallisierten Rohcamphenilols ist wahrscheinlich auf eine geringfügige Beimengung von Camphenilol zurückzuführen.

## Camphenilol durch katalytische Hydrierung.

5 g Camphenilol, in 10 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst, wurden mit 3 g Platinmohr als Katalysator hydriert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge gekocht und destilliert, Sdp.<sub>18</sub> 93—94°; es erstarrte zu einer halbfesten Masse,  $[\alpha]_D$ : —9.3°, *p*-Nitrobenzoat daraus roh  $[\alpha]_D$ : —22.4°. Das halbfeste Camphenilol läßt sich aus Alkohol + Wasser umkrystallisieren; dabei kommt zuerst unreines, linksdrehendes Camphenilol I heraus. Die Mutterlaugen wurden weiter aus Petroläther, Sdp. 30°, umkrystallisiert; auch dabei schied sich zunächst das Camphenilol I aus. Nachdem dieses soweit entfernt worden war, daß die leicht löslichen Anteile eine Drehung von +5° aufwiesen, wurden letztere ins *p*-Nitrobenzoat übergeführt. Abwechselnd aus Alkohol und Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 97—99°,  $[\alpha]_D$ : +4.1°<sup>8)</sup>. Daraus durch Hydrierung mit Platinoxid

<sup>7)</sup> Hückel u. Kumntat, B. 67, 1890 [1934].

<sup>8)</sup> Aus einer schwach linksdrehenden Fraktion des *p*-Nitrobenzoats wurde nach der Hydrierung und Verseifung der saure Phthalsäure-ester des Camphenilols II in sterisch nicht einheitlichem Zustande erhalten, Schmp. 151—153.5°,  $[\alpha]_D$ : +3°.

*p*-Aminobenzoat, Schmp. 120—130°,  $[\alpha]_D$ :  $\sim 0^\circ$ . Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde ein einheitliches *p*-Aminobenzoat, Schmp. 161°, erhalten; mit dem *p*-Aminobenzoat, Schmp. 169°, des Camphenilols I gibt es eine starke Schmelzpunktsdepression. Aus den linksdrehenden Mutterlaugen wurde das Isomere, Schmp. 169°, herausgearbeitet.

*p*-Aminobenzoat, Schmp. 161°.

Drehung in Alkohol ( $l = 2$  dm): 0.0448 g Subst., 2.2458 g Lösung,  $t = 19^\circ$ ,  $\alpha_D^{19}$ : +1.09°;  $[\alpha]_D^{19}$ : +34.6°.

5.000 mg Subst.: 13.545 mg CO<sub>2</sub>, 3.680 mg H<sub>2</sub>O, 0.009 mg Rest.

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.09, H 8.17. Gef. C 74.17, H 8.24.

Aus dem *p*-Aminobenzoessäure-ester, Schmp. 161°, wurde durch Verseifung mit methylalkohol. Kalilauge das Camphenilol II erhalten; Schmp. nach der Sublimation 98—101°.

Drehung in Alkohol ( $l = 1$  dm): 0.0126 g Subst., 0.6662 g Lösung,  $t = 23^\circ$ ,  $\alpha_D^{23}$ : +0.50°;  $[\alpha]_D^{23}$ : +33.3°.

#### *racem.* Camphenilylamine.

Aus dem *inakt.* Camphenilonoxim entsteht sowohl bei der alkalischen Reduktion als auch bei der katalytischen Hydrierung ein Gemisch zweier Amine, die durch fraktionierte Krystallisation ihrer Benzoylverbindungen aus Petroläther und Auslesen zu trennen sind. Die Benzoylverbindung des bei der alkalischen Reduktion überwiegendenamins schmilzt rein bei 149—151° und bildet derbe Nadeln.

9.699 mg Subst.: 0.485 ccm N<sub>2</sub> (22.5°, 755.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. N 5.76. Gef. N 5.74.

Das Amin wurde aus der Benzoylverbindung regeneriert und in die Acetylverbindung übergeführt. Schmp. 135—136° (3-mal aus Petroläther).

10.002 mg Subst.: 0.680 ccm N<sub>2</sub> (22°, 760 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. N 7.73. Gef. N 7.87.

Die zweite Benzoylverbindung krystallisiert in feinen glänzenden Nadeln und hat den Schmp. 104°.

9.140 mg Subst.: 0.445 ccm N<sub>2</sub> (21°, 752 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. N 5.76. Gef. N 5.59.

Daraus die Acetylverbindung, Schmp. 99—100°.

9.863 mg Subst.: 0.690 ccm N<sub>2</sub> (21°, 760 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. N 7.73. Gef. N 8.12.