

WALTER HÜCKEL und HANS ROHRER

**Isomerie von Camphenilanaldehyd, Isocamphanol,
Camphenilansäure und ω -Amino-isocamphan**

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 30. Oktober 1957)

Die sterischen Beziehungen zwischen Camphenilanaldehyd, den beiden stereoisomeren Isocamphanolen und den ihnen entsprechenden ω -Amino-isocamphanen, sowie Camphenilan- und Isocamphenilansäure werden festgelegt. Je nach der Darstellung und Vorbehandlung enthält der Aldehyd wechselnde Mengen der beiden möglichen Isomeren. Die Camphenilansäure wird durch Chromatographie und Vakuumsublimation von der Isocamphenilansäure getrennt und erstmalig rein mit Schmp. 53–54° erhalten.

Die vor einigen Jahren gemeinsam mit H. SCHULTZE durchgeführte Untersuchung über die beiden stereoisomeren Isocamphanole¹⁾ hat mehrere Fragen offengelassen. Die *endo-exo*-Isomerie dieser beiden Alkohole muß auch bei dem entsprechenden Aldehyd und der entsprechenden Säure bestehen. Für die Säure sind zwei Isomere, die Camphenilansäure mit Schmp. 65° und die Isocamphenilansäure mit Schmp. 118° in der Literatur beschrieben²⁾, von denen wir seinerzeit die Camphenilansäure in Händen hatten. Aber damals schon erschien es uns fraglich, ob es sich bei der Camphenilansäure wirklich um einen reinen Stoff handelt. Die Beziehungen zwischen den beiden Säuren und den beiden Alkoholen waren auch noch nicht eindeutig geklärt worden. Zwar hatte der Camphenilansäure-methylester bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nach BOUVEAULT ganz überwiegend das Isocamphanol I, Schmp. 81°, gegeben, aber, wie damals schon hervorgehoben, ist bei diesem Reduktionsverfahren eine Konfigurationsänderung am carboxyltragenden Kohlenstoffatom nicht ausgeschlossen. Der Ester der Isocamphenilansäure war damals nicht reduziert worden.

Bei der Fortführung der Arbeit wurde der als Ausgangsmaterial dienende Camphenilanaldehyd nicht nur nach ÉTARD durch Oxydation von Camphen mit Chromylchlorid dargestellt³⁾, sondern außerdem noch — erheblich bequemer — aus Camphenoxyd in Isopropylalkohol mit etwas konz. Schwefelsäure⁴⁾. Dabei stellte sich heraus, daß die beiden stereoisomeren Camphenilanaldehyde nicht im gleichen Mengenverhältnis entstehen: Der nach dem Étardschen Verfahren erhaltene Aldehyd gibt bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ein Isocamphanol vom Schmp.

1) W. HÜCKEL und H. SCHULTZE, Liebigs Ann. Chem. **575**, 32 [1952]; Diplomarb., Univ. Tübingen 1951. Die Arbeit konnte Herr SCHULTZE aus äußeren Gründen nicht zur Dissertation ausbauen.

2) Vgl. dazu auch P. LIPP in Beilstein V, I. Erg.-Werk, S. 81 und 83.

3) J. BREDT und W. JAGELKI, Liebigs Ann. Chem. **310**, 112 [1900].

4) B. A. ARBUSOW und L. A. MUCHAMEDOWA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1954**, 442; C. **1956**, 10487.

68.5–78°, *p*-Nitrobenzoat Schmp. 95–96°; der aus Camphenoxyd erhaltene dagegen ein Isocamphanol vom Schmp. 52–61°, *p*-Nitrobenzoat Schmp. 101–102°. Wird die Lösung des letzteren bei seiner Darstellung in dem Schwefelsäure enthaltenden Isopropylalkohol erwärmt, so entsteht ein Isocamphanol vom Schmp. 68–75°, *p*-Nitrobenzoat Schmp. 88°.

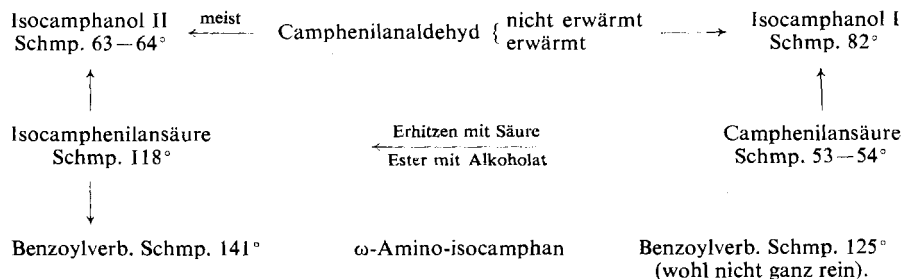
Weiter gibt das Oxim des nach Étard dargestellten Aldehyds bei der Reduktion ein sterisch nicht einheitliches ω -Amino-isocamphan⁵⁾, dessen umkristallisierte Benzoylverbindung bei 124.5–125.5° schmilzt; der aus Camphenoxyd erhaltene erwärmte Aldehyd ein Amin mit der Benzoylverbindung vom Roh-Schmp. 126–133°, deren Schmp. durch Chromatographieren auf 138–139° erhöht werden kann; der nicht erwärmte Aldehyd ein als Benzoylverbindung nicht vollkommen trennbares Gemisch mit Schmelzpunkten zwischen 126 und 129°. LIPP, DESSAUER und WOLF⁵⁾ geben 130° an, doch verbürgt auch ihre Darstellungsweise nicht die Entstehung eines sterisch einheitlichenamins. Ein solches kann in der konfigurativen der Isocamphenilansäure entsprechenden Form durch Reduktion von deren Amid (s. w. u.) mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten werden; Schmp. der Benzoylverbindung 140–141°. Da aus den auf verschiedene Weise bereiteten Aldehyden über das Oxim die beiden möglichen Amine in wechselnden Mengenverhältnissen entstehen, folgt auch hieraus, daß sie Gemische der beiden stereoisomeren Camphenilanaldehyde sind. Außerdem könnte der Aldehyd noch die tautomere Hydroxymethylenform enthalten.

Bei der Oxydation nach Étard entsteht neben dem sterisch nicht einheitlichen Camphenilanaldehyd in einer Menge von etwa 9% ebenso wie bei der Autoxydation des Aldehyds ein Gemisch von Camphenil- und Isocamphenilansäure, aus dem letztere durch oftmaliges Umkristallisieren auf den in der Literatur angegebenen Schmp. 118° gebracht werden kann. Diese Säure ist einheitlich; in ihr gut kristallisiertes Amid, Schmp. 169°, übergeführt und daraus mit salpetriger Säure regeneriert, zeigt sie den gleichen Schmelzpunkt. Das aus den Mutterlaugen erhaltene Säuregemisch liefert das gleiche Amid, und zwar ohne Beimengung eines Stereoisomeren, es muß also bei dessen Darstellung über das Säurechlorid eine Isomerisierung der im Gemisch enthaltenen Camphenilansäure stattgefunden haben. Eine solche ist schon früher bei längerem Erhitzen der sog. Camphenilansäure vom Schmp. 65° beschrieben worden. In der gleichen Richtung geht die Isomerisierung beim Erhitzen des mit Diazomethan hergestellten Methylesters mit Alkoholat praktisch vollständig vor sich.

Die Reduktion des Isocamphenilansäure-methylesters mit Lithiumaluminiumhydrid liefert ein einheitliches Isocamphanol, das nach der Reinigung durch Sublimation und Chromatographie bei 63–64° schmilzt. Obwohl der Schmelzpunkt für dieses Isocamphanol II um einige Grade tiefer liegt, als bisher angegeben, handelt es sich dennoch um den reinen Alkohol; das aus ihm dargestellte *p*-Nitrobenzoat, Schmp. 106–107°, schmilzt um einige Grade höher, als früher angegeben; aus Mutterlaugen vom Umkristallisieren erhaltene Kristalle lassen auch nicht die Spur eines Isomeren erkennen. Das früher über den sauren Phthalester gereinigte Isocamphanol II ist also nicht ganz rein gewesen; die Chromatographie einer Probe bestätigt dies.

⁵⁾ P. LIPP, H. DESSAUER und E. WOLF, Liebigs Ann. Chem. **525**, 271 [1936]; vgl. auch P. LIPP und H. BRÄUCKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 2080 [1939].

Die Camphenilansäure konnte aus den Mutterlaugen vom Umkristallisieren der Isocamphenilansäure durch Chromatographie und Sublimation schließlich in Kristallen vom Schmp. 53–54° rein erhalten werden. Die sterische Einheitlichkeit wird durch Reduktion des mit Diazomethan bereiteten Methylesters mit Lithiumaluminiumhydrid bewiesen, die ein nach einmaliger Sublimation reines Isocamphanol I vom Schmp. 82° gibt. Hier ist der Schmelzpunkt um 1° höher, als früher angegeben; auch hier hat die Chromatographie des alten Präparates gezeigt, daß es noch Spuren einer niedriger schmelzenden Verbindung enthalten hat. Damit sind die sterischen Beziehungen der Säuren zu den Alkoholen festgelegt:



Die sog. Camphenilansäure vom Schmp. 65° ist also, wie vermutet, ein noch Isocamphenilansäure enthaltendes Gemisch.

Dadurch erklärt sich nun auch die in der Literatur⁶⁾ sich findende, bisher unverständliche Angabe, daß sie sich beim wiederholten Umkristallisieren aus Lösungsmitteln wie Petroläther allmählich in die Isocamphenilansäure umlagern solle, während dies beim Kristallisieren aus Essigsäure u. ä. nicht der Fall sei. Es bewirken eben die zuerst genannten Lösungsmittel einen besseren Trenneffekt als die zuletzt genannten; die gefundene Isocamphenilansäure ist nicht durch Umlagerung entstanden, sondern von vornherein in der Säure vom Schmp. 65° vorhanden.

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien eine Arbeit von K. ALDER und W. ROTH⁷⁾, die in Anlehnung an das von G. und O. KOMPPA⁸⁾ angegebene Verfahren der synthetischen Darstellung für Isocamphenilansäure sowohl Camphenil- wie Isocamphenilansäure erhalten und bezüglich ihrer Konfiguration festgelegt haben*). Die Reduktion der Methylester dieser beiden Säuren lieferte auch diesen Autoren die reinen Isocamphanole vom Schmp. 83° und 63°. Für ihre Camphenilansäure geben sie jedoch den Schmp. 92° an. Die Differenz von rund 40° gegenüber dem von uns gefundenen, oftmals beobachteten Schmelzpunkt bleibt vorläufig rätselhaft; es müßte denn sein, daß die bei 92° schmelzende Säure eine Molekülverbindung oder ein Mischkristall von Camphenilansäure und Dehydrosäure (Schmp. 94°) ist. Diese Möglichkeit ist deshalb zu erwägen, weil sich bei der Hydrierung keine Angabe über die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs findet; weiterhin ist nicht zu ersehen, ob das Hydrierungsprodukt auf ungesättigte Anteile geprüft wurde.

6) G. G. HENDERSON und I. M. HEILBRON, J. chem. Soc. [London] **99**, 1887 [1911].

7) Chem. Ber. **90**, 1830 [1957].

8) Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2606 [1936].

*) Hiernach besitzen Isocamphenilansäure und Isocamphanol I die *endo*-, Camphenilansäure und Isocamphanol II die *exo*-Konfiguration.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Camphenilanaldehyd aus Camphen

1. Nach BREDT und JAGELKI³⁾: Aus 43 g *racem. Camphen* in 250 ccm Schwefelkohlenstoff, oxydiert mit 100 g Chromylchlorid in 200 ccm Schwefelkohlenstoff bei 0°, wurden 8 g (19% d. Th.) über die Hydrogensulfitverbindung gereinigter Aldehyd vom Schmp. 80–82° und 4 g Camphenilansäure + Isocamphenilansäure (9% d. Th.), nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Äther (1:1) Schmp. 58–67° (Hauptmenge) bis 100°, erhalten.

Nacharbeiten des abgeänderten Verfahrens von W. TREIBS und H. SCHMIDT⁹⁾, Oxydation in Tetrachlorkohlenstoff mit in Acetanhydrid gelöstem Chromtrioxyd, gab im Gegensatz zu den Angaben dieser Autoren in mehrfach wiederholten Versuchen mit 50 g Camphen das meiste unverändert zurück, 4 g Säure Schmp. 60–78°, einmal aus Chloroform/Äther 62 bis 100°, keinen Aldehyd. Eine andere Variante von A. TILLOTSON und B. HOUSTON¹⁰⁾, Oxydation mit Chromylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff, gab aus 20 g Camphen nur 1 g Aldehyd nebst Spuren von Säure.

2. Nach ARBUSOW und MUCHAMEDOWA⁴⁾: Da diese Autoren keine näheren Angaben über das Verfahren bei der Herstellung von Camphenilanaldehyd machen, haben wir folgende Vorschrift ausgearbeitet: Zu 10 ccm Isopropylalkohol, die mit 25 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt sind, läßt man eine Lösung von 25 g *Camphenoxyd* in 15 ccm Isopropylalkohol langsam hinzutropfen. Nach dem Abkühlen der heiß gewordenen Mischung wird mit viel Wasser verdünnt, mit festem Natriumcarbonat neutralisiert, die ausgesalzene, die Hauptmenge des Aldehyds enthaltende Isopropylalkoholphase mit dem durch erschöpfende Ätherextraktion der wäßrigen Lösung erhaltenen Auszug vereinigt, das Lösungsmittelgemisch an einer Kolonne abdestilliert und der Aldehyd i. Vak. fraktioniert. Ausb. 17 g (65% d. Th.) vom Sdp.₁₄ 92–97°, Schmp. 60–62°.

Reduktion des Camphenilanaldehyds mit Lithiumaluminiumhydrid

A. 2 g nach 1. bereiteter Aldehyd wurden in äther. Lösung durch 140 ccm einer 0.1 molarèn Lösung von Lithiumaluminiumhydrid (LiH- und AlBr₃-Ampulle der Fa. RIEDEL DE HAËN) bei 20° während 7 Stdn. reduziert. Zweimalige Vak.-Sublimation des bräunlichen Rohproduktes gab Kristalle vom Schmp. 68.5–78°, daraus *p*-Nitrobenzoat vom Schmp. 95–96° (2 mal aus Petroläther), identisch (Misch-Schmp.) mit dem Nitrobenzoat des früher¹⁾ aus Camphenilanaldehyd-enolacetat durch katalytische Hydrierung erhaltenen, an Isocamphanol II reichen Gemisches.

B. 6 g nach 2. bereiteter Camphenilanaldehyd, ebenso, aber bei 0°, reduziert, Schmp. nach zweimaliger Vak.-Sublimation 52–61°. Chromatographie von 900 mg über Aluminiumoxyd MERCK „nach Brockmann“; Aufbringen mit Petroläther, Elution mit je 50 ccm Äther. Jede Fraktion wurde vor der Schmp.-Bestimmung einmal i. Vak. sublimiert.

Schmp.	64–66°	69–70°	70–71°
Fraktion	1–4	5	6–8
Menge in mg	433	55	212

C. Nach 2. gewonnener Camphenilanaldehyd vom Schmp. 60–62°, dessen schwefelsäurehaltige Lösung in Isopropylalkohol aber vor Isolierung noch 1 Stde. erhitzt worden war, gab ein bei 68–75° schmelzendes Isocamphanol. Chromatographie wie vorhin. Eingesetzt 200 mg.

Schmp.	64–68°	80–81°
Fraktion	2–4	Zwischenfraktion (mit Petroläther eluiert)
Menge in mg	46	5 105

9) Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 463 [1928].

10) J. Amer. chem. Soc. **73**, 221 [1951].

Chromatographie der über die Phthalate gereinigten Isocamphanole II und I (Präparate von H. SCHULTZE¹⁾) über Aluminiumoxyd MERCK „nach Brockmann“. Schmelzpunkte nach einmaliger Sublimation.

II. Elutionsmittel Petroläther + Äther (1:1). — Eingesetzt 600 mg.

Schmp.	47—62°	65—66°	67—68°	70—71°
Fraktion	1	2	3 u. 4	5
Menge in mg	141	128	180	17

I. Elutionsmittel für Fraktion 1 Petroläther + Äther (1:1), für 2—4 wasserfreier Äther. Eingesetzt 150 mg.

Schmp.	77—78°	82—83°	82—83°	82—83°
Fraktion	1	2	3	4
Menge in mg	55	31	13	10

Camphenilan- und Isocamphenilansäure

1. Durch Oxydation von Camphenilanaldehyd

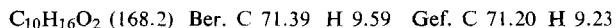
a) Über den Aldehyd aus Camphen: 1 g nach Étard dargestellter Camphenilanaldehyd gab nach 14tägiger Autoxydation 40 mg Säure vom Schmp. 91—105° (1 mal aus Petroläther).

b) Über den Aldehyd vom Schmp. 60—62° aus Camphenoxyd

α) Autoxydation: Beim Aufbewahren an der Luft verflüchtigte sich der Aldehyd im Laufe von 6 Wochen. Durch Ausziehen mit Natriumcarbonatlösung und Ansäuern konnten aus 2 g Aldehyd 50 mg (2.5% d. Th.) Säure, Roh-Schmp. 106—110°, herausgeholt werden.

β) Oxydation mit Permanganat: 3 g Aldehyd, gelöst in 10 ccm wäbr. Aceton (1:1), wurden nach Zugabe von 0.5 g Kaliumhydroxyd mit einer 3-proz. KMnO₄-Lösung bis zum Bestehenbleiben der violetten Farbe versetzt. Bei der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte wurden 100 mg (3% d. Th.) Säure vom Schmp. 114—116° (1 mal aus Petroläther) erhalten.

2. Trennung des bei der Étard-Reaktion entstehenden Säuregemisches: Nach Entfernung eines Teils der Isocamphenilansäure (etwa 10% der Gesamtmenge) durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther hinterblieb eine Säure, deren Hauptmenge sehr unscharf zwischen 60 und 75° schmolz, die aber erst gegen 110° eine klare Schmelze gab. Diese Säure wurde mit Äther auf eine mit 10 cm Aluminiumoxyd WOELM, sauer, Akt.-Stufe III, beschickte Säule gebracht und mit 100 ccm Äther eluiert. Diese Operation wurde im ganzen 3 mal durchgeführt; jedes Mal blieben 0.1 g in der Säule zurück. Ein viertes Mal wurde die Chromatographie über Aluminiumoxyd, Akt.-Stufe I, vorgenommen, wobei 0.3 g zurückgehalten wurden. Von den insgesamt zurückgehaltenen, an Isocamphenilansäure angereicherten 0.6 g konnten 0.4 g mit Natriumcarbonatlösung wiedergewonnen werden. Die aus dem Eluat erhaltenen Säurefraktionen zeigten nur wenig verschiedene Schmelzpunkte: 50—61°; 56—62°; 53—63°; 50—58°. Sie wurden i. Vak bei 110—130° Ölbadtemperatur sublimiert, wobei nach der dritten Sublimation der Schmp. mit 53—54° konstant blieb: klare Schmelze der einen rhombischen Umriß zeigenden Kristalle im Schmelzpunktmikroskop, unverändert nach Auflösen und Kristallisieren aus tiefsiedendem Petroläther.



Die Camphenilansäure zeichnet sich durch einen charakteristischen, an alicyclische Carbonsäuren vom Typus der Cyclohexancarbonsäure erinnernden, aber weniger unangenehmen Geruch aus, während die Isocamphenilansäure fast geruchlos ist.

Versuche, Camphenilsäure oder Isocamphenilsäure aus Camphenylchlorid oder -bromid nach GRIGNARD zu gewinnen, schlugen fehl.

Umlagerung von Camphenilsäuregemisch den über Methylester: 2.1 g Säuregemisch wurden mit Diazomethan verestert, mit Alkoholat aus 2 g Natrium und 28 ccm Äthanol 4 Stdn. gekocht, viermal mit Äther ausgeschüttelt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Das braune Reaktionsprodukt kristallisierte über Nacht im Eisschrank. Einmal aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert, resultierten 1.9 g farblose Kristalle, Schmp. 116–117°.

250 mg Isocamphenilsäure vom Schmp. 118° blieben bei 5 stdg. Erhitzen mit 20 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 180° praktisch unverändert, Roh-Schmp. 113–117°, einmal aus Petroläther 117–118°.

Isocamphenilsäure → -chlorid → -amid → Säure: Aus 2 g Isocamphenilsäure, Schmp. 118°, wurde durch Erhitzen mit 20 g reinem Thionylchlorid, dessen Überschuß i. Vak. verdampft wurde, das Säurechlorid bereitet, das ohne weitere Reinigung, in 20 ccm Äther gelöst, bei –50° mit 30 ccm ammoniakgesättigtem Äther umgesetzt wurde. Das in Äther schwer lösliche Amid fiel größtenteils aus, Schmp. 168.5–169.5° (zweimal aus Äthanol) (Lit.⁵⁾: 170 bis 171°). Aus eingeeengter Äthermutterlauge Roh-Schmp. 166–166.5°.

700 mg Amid, in 100 ccm Äther und 5 ccm Wasser teilweise gelöst, wurden während 4 Stdn. bei –15° mit Distickstofftrioxyd, das in langsamem Strome eingeleitet wurde, umgesetzt, wobei sich nach 1 Stde. alles Amid gelöst hatte. Dann wurde vorsichtig neutralisiert, von einem kleinen Rückstand abfiltriert, in verd. Schwefelsäure, der etwas Harnstoff zugefügt war, eingegossen und die ausgefallene rein weiße Säure, 350 mg, abfiltriert; Schmp. (roh) 117–118°. Aus den Mutterlaugen weitere Säure vom gleichen Schmp.

2 g Säuregemisch, genau so behandelt, gaben über ein Amid, Schmp. 168.5–169.5°, ebenfalls Isocamphenilsäure, Roh-Schmp. 116–117°.

Isocamphenilsäure-methylester und seine Reduktion: 1.3 g Isocamphenilsäure wurden mit Diazomethan verestert und nach Selbstzersetzung des überschüssigen Diazomethans in der durch Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung ohne weitere Reinigung mit Lithiumaluminiumhydrid bei –5° reduziert. Erhalten wurden 1.2 g Reaktionsprodukt, Schmp. 56 bis 58°, nach 4 maliger Sublimation i. Vak. 61.8–62.6°, nach Chromatographie, welche keine Spur einer höher schmelzenden Verbindung erkennen ließ, 63–64°: 0.1822 g über Aluminiumoxyd (MERCK „nach Brockmann“), Elutionsmittel Petroläther + Äther (1:3), 4 Fraktionen von insgesamt 8 mg; davon abgesetzt mit reinem Äther weitere 3 Fraktionen von insgesamt 172 mg, die bei 63–64° schmolzen; ALDER und ROTH⁷⁾ fanden als Schmp. 63°. *p*-Nitrobenzoat aus nicht chromatographiertem Rohprodukt Schmp. 106.3–107° (aus niedrig siedendem Petroläther nach dreimaligem Umkristallisieren) (ALDER und ROTH⁷⁾ 103°). Aus den beiden Mutterlaugen nach Abdampfen des Lösungsmittels Schmp. 105–105.8° bzw. 104.5–105.5°.

Reduktion des Isocamphenilsäureamids aus 0.8 g Isocamphenilsäure mit $\frac{1}{10}$ molarer $LiAlH_4$ -Lösung gab ein Amin, dessen Benzoylverbindung sich als einheitlich erwies: Schmp. 140–141° (aus Äther).

$C_{17}H_{23}NO$ (257.4) Ber. C 79.37 H 8.94 N 5.44 Gef. C 79.52 H 8.82 N 5.37

Camphenilsäure-methylester (1.4 g) wurde auf die gleiche Weise wie der Iso-ester mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Das Reaktionsprodukt schmolz nach zweimaliger Sublimation i. Vak. bei 82° (ALDER und ROTH⁷⁾ 83°). Misch-Schmp. mit dem Präparat von H. SCHULTZE¹⁾ 81–82°. *p*-Nitrobenzoat Schmp. 93° (aus Petroläther) (ALDER und ROTH⁷⁾ 93°).

Reduktion der Camphenilaldehydoxime zu den Aminen: Der nach 1. dargestellte Aldehyd gab nach Überführung in sein Oxim (flüssig) und darauffolgender Reduktion mit Natrium und Alkohol ein *ω*-Amino-isocamphan, Benzoylverbindung Roh-Schmp. 122–124°, dreimal aus Petroläther 124–125°.

Der nach 2. dargestellte „erwärmte“ Aldehyd gab nach der Reduktion seines Oxims mit Lithiumaluminiumhydrid ein Amin, Benzoylverbindung Roh-Schmp. 126–133°, nach dreimaliger Chromatographie, Elution mit Petroläther + Äther (1:1). Schmp. der Spitzenfraktion 138–139°, keine Depression im Gemisch mit Benzoylamin aus Isocamphenilsäureamid. Daneben wurden auch tiefer schmelzende Fraktionen mit den Schmelzpunkten 126–130° und 129–134° erhalten.

Der nach 2. dargestellte „nicht erwärmte“ Aldehyd gab ebenso ein Amin, dessen Benzoylverbindung bei zweimaliger Chromatographie Fraktionen mit den Schmelzpunkten 126–129°, 128–129°, 123–125° gab, also ebenfalls nicht einheitlich war.

GERHARD GEISELER und HANS-DIETER NAGEL*)

Über die Reaktionswärme der Sulfochlorierung höhermolekularer geradkettiger Alkane**)

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Leipzig
und der Organischen Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 31. Oktober 1957)

Die Reaktionswärmen der Chlorierung und Sulfochlorierung des n-Dodecans unter den Bedingungen einer weitgehenden Monosubstitution wurden zu -35.4 ± 0.5 kcal/Mol und -39.0 ± 0.5 kcal/Mol gemessen. Beide Werte beziehen sich auf die in überschüssigem Dodecan gelösten Reaktionsprodukte. Mit den getrennt ermittelten Lösungswärmen erhöhen sich die Reaktionswärmen im Sinne des stöchiometrischen Reaktionsablaufes auf -35.7 und -39.3 kcal/Mol. Da bei Substitutionsreaktionen die sekundären Wasserstoffatome 3.25 mal schneller reagieren als die primären, werden im Falle des n-Dodecans bei der Monosubstitution 8.5 % primäre und 91.5 % sekundäre Substitutionsprodukte erhalten. Demzufolge können die obigen Werte praktisch als Reaktionswärme der Bildung sekundärer Chloride bzw. Sulfochloride gelten. Weiterhin folgt, daß die Abspaltung von SO_2 bei sekundären Sulfochloriden gemäß der Gleichung $\text{RSO}_2\text{Cl}_{(fl)} = \text{RCl}_{(fl)} + \text{SO}_{2(g)}$ mit $+3.6$ kcal/Mol schwach endotherm ist.

Die von C. F. REED und CH. HORN¹⁾ im Jahre 1936 aufgefundene Sulfochlorierungsreaktion, die gemeinsame Einwirkung von SO_2 und Cl_2 auf gesättigte Paraffinkohlen-

*) H.-D. NAGEL, Diplomarb. Univ. Leipzig 1957.

***) Vorgetragen von G. GEISELER anlässlich der Hauptversammlung der GDCh in Berlin am 8. 10. 1957.

¹⁾ Amer. Pat. 2046090 [1936]; C. 1937 I, 720.