

Polarisationen.

M = C₂₃H₃₄O₄ = 374,27, 10-proz. Benzollösung,
Dezimeterrohr (1 im Halbdezimeterrohr).

Hydrierungsprodukte von:	d _D ²⁰	α _D ²⁰	[α _D ²⁰	[M] _D ²⁰
1) <i>d</i> -Campheryl-carbinol- <i>d</i> -Campheryliden-essigsäure	0,8944	+ 6,76°	+ 75,58°	+ 282,88°
2) <i>l</i> -Campheryl-carbinol- <i>d</i> -Campheryliden-essigsäure	0,8969	+ 0,84°	+ 9,81°	+ 36,71°
3) <i>d</i> -Campheryl-carbinol- <i>d, l</i> -Campheryliden-essigsäure	0,8946	+ 6,39°	+ 71,43°	+ 267,33°
4) <i>d, l</i> -Campheryl-carbinol- <i>d</i> -Campheryliden-essigsäure	0,8948	+ 5,96°	+ 66,61°	+ 249,29°

Wir möchten Fräulein Dr. *Margrit Schaerer* für ihre ausgezeichnete, unermüdliche Mit-
hilfe bei der Durchführung der optischen Messungen unsern herzlichen Dank aussprechen.

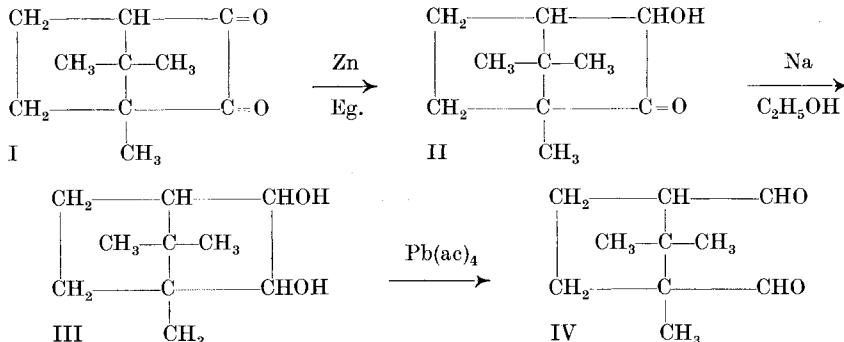
Basel, Anstalt für Organische Chemie.

8. 1, 2, 2-Trimethyl-cyclopentan-dialdehyd-1, 3:
„Camphocean-dialdehyd“

von Franz Häfliger.

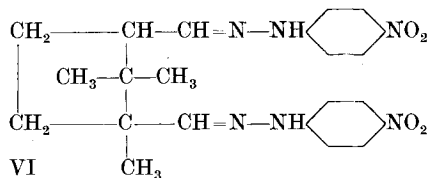
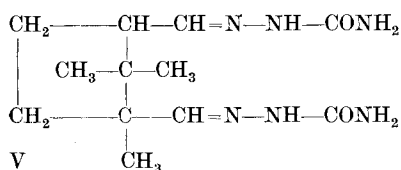
(19. XII. 39.)

In der Reihe der einfacheren Abbauprodukte des Camphers
fehlte bisher noch der der Camphersäure entsprechende Dialdehyd,
der 1,3-Camphocean-dialdehyd IV. Es gelang mir, diesen Körper
auf folgendem Wege, ausgehend vom Campherchinon I, über den
Oxycampher II (dargestellt nach *Bredt* und *Ahrens*¹⁾), das Cam-
pherglykol III (erhalten nach *O. Manasse*²⁾) und Oxydation dieses
letzteren mit Blei(IV)-acetat leicht darzustellen:



¹⁾ J. pr. [2] 112, 285 (1925).

²⁾ B. 35, 3823 (1902).



Zur Charakterisierung wurden das Di-semicarbazon V und das Di-p-nitrophenylhydrazon VI dargestellt.

Mit diesem Aldehyd, dem „Camphocean-dialdehyd“¹⁾, ist ein interessanter Körper leicht zugänglich geworden. Aus äusseren Gründen musste ich leider auf die Ausführung weiterer Reaktionen mit dem neuen, optisch aktiven Aldehyd verzichten. Eine Reihe interessanter Verbindungen ist, ausgehend vom Camphocean-dialdehyd zu erwarten.

Über die sterische Einheitlichkeit des von mir dargestellten Körpers kann ich vorläufig nichts aussagen. Der Camphocean-dialdehyd kann theoretisch wie die Camphersäure vier aktive Formen bilden²⁾.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Camphocean-dialdehyd.

In einem Dreihalskölbchen mit gut wirkendem Rührer und Thermometer wurden 25 g Campherglykol in 150 cm³ absolutem Benzol und 15 cm³ Eisessig gelöst. Unter starkem Rühren wurde Bleitetraacetat eingetragen, die Temperatur steigt rasch. Innerhalb 45 Minuten wurden 71,6 g reines Bleitetraacetat (10% Überschuss) so eingetragen, dass die Temperatur zwischen 35° und 40° blieb. Dann wurde noch eine Stunde bei Zimmertemperatur weitergerührt. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich reichlich Blei(II)-acetat ausgeschieden hatte, wurde mit 200 cm³ Äther versetzt und viermal mit Wasser, viermal mit Bicarbonatlösung und noch zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bis 120° unter 12 mm wurden 4 g Vorlauf aufgefangen, der nicht weiter untersucht wurde. Dann wurden 16 g (63% der Theorie) Aldehyd erhalten, der in der Vorlage sofort erstarrte. Sdp. 120—122° unter 12 mm. Zurück blieb ein hellbrauner, harziger Rückstand, anscheinend Polymerisationsprodukte. Zur Analyse und Polarisa-

¹⁾ Zur Nomenklatur vgl. *J. Bredt*, A. **299**, 162 (1898).

²⁾ Die Konstitution dieses Aldehydes ist noch nicht ganz sicher, es fehlt z. B. noch eine Oxydation zur Camphersäure. Versuche mit Silberoxyd gaben kein befriedigendes Resultat. Die Arbeit wurde durch den Krieg unterbrochen, wir bringen deshalb, da sie jetzt voraussichtlich nur langsam wird fortgesetzt werden können, diese vorläufige Mitteilung, um uns die ungestörte Weiterarbeit zu sichern. *H. Rupe*.

tion wurde der Camphoecean-dialdehyd noch zweimal im Vakuum destilliert. Er bildete dann eine farblose, wachsartige Masse, von campherähnlicher, weicher Struktur. Smp. 97° (unscharf). Geruch angenehm, typisch terpenartig.

Die Ausbeute lässt sich wahrscheinlich noch verbessern.

4,759 mg Subst. gaben 12,405 mg CO₂ und 4,15 mg H₂O

C₁₀H₁₆O₂ Ber. C 71,37 H 9,59%
Gef. „ 71,09 „ 9,76%

Polarisation.

10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

$d_4^{20} = 0,8925$

α_C^{20}	α_{Ca}^{20}	α_D^{20}	α_{Hg}^{20}	α_{Cu}^{20}	α_F^{20}
+ 6,46°	+ 7,55°	+ 8,49°	+ 10,42°	+ 12,65°	+ 14,71°
$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_{Ca}^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$	$[\alpha]_{Cu}^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
+ 72,38°	+ 84,59°	+ 95,13°	+ 116,77°	+ 141,74°	+ 164,82°

Di-Semicarbazon.

Fast unlöslich in heissem Alkohol, Essigester, Benzol. Aus Eisessig farblos, mikrokristallin, Smp. 230° unter Zersetzung.

2,122 mg Subst. gaben 0,550 cm³ N₂ (22°, 750 mm)

C₁₂H₂₂O₂N₆ Ber. N 29,78 Gef. N 29,60%

Di-p-nitrophenylhydrazon.

Aus verdünntem Alkohol feine, orangegelbe Nadelchen, Smp. 239°.

2,125 mg Subst. gaben 0,367 cm³ N₂ (24°, 740 mm)

C₂₂H₂₆O₄N₆ Ber. N 19,18 Gef. N 19,33%¹⁾

Basel, Anstalt für organische Chemie.

¹⁾ Diese Arbeit wurde im Privatlaboratorium von Prof. H. Rupe ausgeführt. Ich danke meinem verehrten Chef für das grosse Interesse, das er dieser Untersuchung entgegenbrachte.