

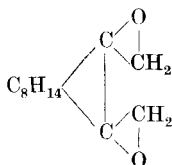
16. Campherchinon und Diazomethan

von H. Rupe und Franz Häfliger¹⁾.

(Vorläufige Mitteilung.)

(26. XII. 39.)

Die Einwirkung von Diazomethan auf Campherchinon erfolgt unter sehr lebhafter Reaktion. Dabei wurden zwei Körper erhalten, der eine fest und krystallisierend, der andere flüssig. Der feste ist zweifellos rein und einheitlich, der Analyse nach hat das Chinon 2 CH₂ aufgenommen, eine O—CH₃-Gruppe kann nach *Zeisel* nachgewiesen werden. Die zunächst zu erwartende Konstitutionsformel, worauf auch die Analyse stimmt, ist:



doch ist diese sehr zweifelhaft. Die Verbindung gibt ein Perchlorat und ein Oxim, doch wurde dieses bis jetzt nur mit dem Gemisch der festen und flüssigen Form dargestellt. Mit Brom in Chloroformlösung erhält man ein schön krystallisierendes Bromid.

Mit Mineralsäuren geht diese Substanz leicht in eine andere über, die einen viel höheren Schmelzpunkt besitzt und 1 CH₂ weniger enthält, von stark saurem Charakter, sie lässt sich mit Natronlauge und Phenolphthalein glatt titrieren, gibt ein Phenylurethan und mit Brom ein Monobromid. Doch ist dieser Körper wahrscheinlich keine Carboxylsäure. Bei seiner Bildung wird 1 CH₃OH abgespalten, wird aber die saure Verbindung mit Methanol und Schwefelsäure erwärmt, dann erhält man den neutralen Ausgangskörper vom Smp. 55—56° zurück, dasselbe ist der Fall, wenn das Silbersalz mit Methyljodid umgesetzt wird. Oxydation des sauren Körpers mit Chromsäure liefert Camphersäure, während die Druck-Hydrierung des Natriumsalzes Isoborneol ergibt. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstanden: Borneol und Campher-glykol. Diese Befunde sind von einer gewissen Bedeutung, denn es geht daraus hervor, dass in diesen Substanzen die Campherformel noch unverändert vorliegt.

¹⁾ Diese Arbeit wurde durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen, da Herr *Häfliger* zur Armee einrücken musste. Wir bringen deshalb hier eine vorläufige Mitteilung über diesen Gegenstand, um uns das Gebiet zu reservieren, da die weitere Bearbeitung voraussichtlich nur langsam vorangehen wird. *H. R.*

Der bei der Einwirkung von Diazomethan auf Campherchinon entstandene flüssige Teil ist noch nicht eingehend untersucht worden. Er siedete bei der ersten Destillation unter 12 mm sehr konstant ohne Vorlauf und Rückstand bei 147—148°; als er nach längerem Stehen nochmals destilliert wurde, ging er unter 10,5 mm von 141—142° über, es blieb aber ein fester Vorlauf und Nachlauf; das dritte Mal unter 10 mm bei 139—140°.

Es ist noch nicht sicher, ob der flüssige Teil mit dem festen struktur-identisch ist oder nicht. Mit konz. Salzsäure gibt auch er eine weisse krystallisierende saure Substanz, sie ist nach Schmelzpunkt identisch mit der sauren Verbindung aus dem festen Körper.

Experimenteller Teil.

1. Campherchinon.

d-Campherchinon wurde durch Oxydation von *d*-Campher mit Selendioxyd dargestellt¹⁾.

2. Diazomethan.

Diazomethan wurde aus Nitroso-methyl-harnstoff in Benzollösung erhalten²⁾.

Diazomethan und Campherchinon. (Neutrafer Körper I.)

20 g Campherchinon werden in 90 cm³ Benzol gelöst und unter Eiskühlung mit einer benzolischen Diazomethanlösung aus 20 g Nitroso-methyl-harnstoff versetzt. Dann werden noch 5 cm³ Methylalkohol zugegeben. Eine lebhafte Stickstoffentwicklung setzt ein, man lässt ca. 3 Stunden in Eis stehen und dann noch über Nacht bei Zimmertemperatur. Das Benzol wird hierauf abdestilliert und der Rückstand in Benzol eben wieder gelöst. Die Behandlung mit Diazomethanlösung wird noch zweimal, wie oben beschrieben, wiederholt. (Es werden so insgesamt 3,3 Mol Diazomethan auf 1 Mol Campherchinon angewandt.) Das Benzol wird nachher wieder abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und 4mal mit 5-proz. eiskalter Schwefelsäure, dann 1mal mit Wasser, schliesslich 4mal mit 10-proz. Natronlauge und 2mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit geglühtem Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand, ein gelbbraunes Öl, im Vakuum destilliert. Sdp. 145—147° unter 12 mm; Ausbeute 21 g (90 % der Theorie). Man erhält so ein schwachgelb gefärbtes, ziemlich dickflüssiges Öl.

Die weitere Reinigung erfolgt über das unten beschriebene Perchlorat. Das destillierte Produkt wird in einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt und unter gutem Rühren vorsichtig mit etwas mehr als der berechneten Menge 60-proz. Perchlorsäure versetzt.

¹⁾ *H. Rupe und A. Tommasi, Helv. 20, 1081 (1937).*

²⁾ *Arndt, Z. angew. Ch. 43, 444 (1930); 46, 47 (1933).*

Das Perchlorat fällt sofort fest aus, durch Zerdrücken der entstehenden Knollen sorgt man dafür, dass nicht unveränderte Substanz eingeschlossen wird. Die Temperatur darf nicht über 0° steigen. Das Perchlorat wird hierauf scharf abgesaugt und auf Ton abgepresst. Man schlämmt 2mal in wenig absolutem Äther auf und saugt diesen wieder ab; dann wird auf der Nutsche mit absolutem Benzol gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Das Perchlorat wird mit 10-proz. Natronlauge zersetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit 10-proz. Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der farblose Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert; Sdp. 145° unter 12 mm. Der Körper stellt dann ein farbloses, fast geruchloses Öl dar, das nach einiger Zeit Krystalle abscheidet. Wenn diese sich nicht mehr vermehren, werden sie abgesaugt und mit wenig eiskaltem Petroläther gewaschen. Aus 70 g Destillat wurden 20 g Krystalle erhalten.

Sie sind spielend löslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther. Aus Petroläther wurden schöne, glasklare, prismatische Krystalle erhalten, teilweise nadeldünne Prismen von 3 cm Länge. Smp. 55—56°.

4,575 mg Subst. gaben 12,45 mg CO₂ und 3,88 mg H₂O
 3,640 mg; 4,485 mg Subst. gaben 4,490 mg; 5,126 mg AgJ
 C₁₁H₁₅O(OCH₃) Ber. C 74,17 H 9,34 OCH₃ 15,98%
 Gef. „ 74,22 „ 9,49 „ 16,30, 15,10%

Perchlorat.

Das oben erwähnte Perchlorat zersetzt sich mit Wasser oder Alkohol sofort in Perchlorsäure und den Ausgangskörper. Das trockene Perchlorat wurde in kaltem, trockenem Chloroform gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von absolutem Petroläther Krystallabscheidung erzielt. Weisse Nadelchen, Smp. 90°. Bei Feuchtigkeitsausschluss haltbar.

0,3708 g Subst. verbrauchten 13,0 cm³ 0,1-n. NaOH
 C₁₂H₁₈O₂·HClO₄ Ber. HClO₄ 34,10 Gef. HClO₄ 35,22%

Oxim.

Aus dem flüssigen Gemisch mit Hydroxylaminchlorhydrat und Pyridin auf dem Wasserbad erhalten. Smp. 195° (unscharf) aus verdünntem Alkohol. Farblose, körnige Krystalle, in verdünnter Salzsäure löslich, in Soda unlöslich.

6,093 mg Subst. gaben 0,376 cm³ N₂ (23°, 744 mm)
 C₁₂H₁₈O₂N Ber. N 6,70 Gef. N 6,97%

Reaktionen des flüssigen Rohprodukts.

1. Tetranitromethan in Chloroform gibt Gelbfärbung.
2. Natriumbisulfidlösung gibt eine weisse Bisulfidverbindung. Schlecht filtrierbar.
3. Ferrocyanwasserstoffsäure gibt einen weissen Niederschlag.
4. Brom in Chloroformlösung wird rasch aufgenommen. Festes Bromid.

5. Mineralsäuren, konzentrierte Salzsäure in der Kälte, verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme verwandeln in eine saure Verbindung.

Saure Verbindung.

(Aus dem flüssigen Gemisch.)

20 g Substanz werden mit 50 cm³ 10-proz. Salzsäure 4 Stunden auf dem Wasserbad unter häufigem Schütteln erwärmt. Nach dem Abkühlen wird alkalisch gemacht und 5mal ausgeäthert. Nach dem Verjagen des gelösten Äthers wird die wässrige Lösung angesäuert, der neue Körper fällt fest aus. Man nutschet ab, wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet im Exsikkator und krystallisiert aus Benzol-Petroläther oder aus Wasser um. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser Benzin und Petroläther. Farblose feine Nadelchen. Smp. unscharf 220° (aus Benzol-Petroläther). In heissem Wasser ziemlich löslich. Aus Wasser, verdünntem Alkohol, verdünnter Essigsäure, glänzende, prismatische Krystalle mit Krystallwasser.

Der Körper ist in Bicarbonat löslich, p_H in wässriger Lösung 4—5 (Universalindikator).

4,952 mg Subst. gaben 13,285 mg CO₂ und 3,92 mg H₂O
 0,5077 g Subst., 17,5412 g C₆H₆, Schmelzpunkterniedrigung 0,81°
 15,402; 9,450; 11,639 mg Subst. verbrauchten 8,635; 5,255; 6,490 cm³ 0,01-n. NaOH
 C₁₁H₁₆O₂ Ber. C 73,28 H 8,96 Mol.-Gew. 180,13 Äquiv.-Gew. 180,13
 Gef. „ 73,34 „ 8,86 „ 179 „ 178,6; 179,8; 179,3

Silbersalz.

Aus der neutralen Natriumsalzlösung mit Silbernitrat wurde ein mikrokrystallines Silbersalz erhalten; lichtempfindlich.

4,780 mg Subst. gaben 1,792 mg Ag
 C₁₁H₁₅O₂Ag Ber. Ag 37,59 Gef. Ag 37,49%

Phenylurethan.

Mit Phenylisocyanat wurde in der Wärme ein Phenylurethan erhalten; Smp. 91°.

7,140 mg Subst. gaben 0,305 cm³ N₂ (23,7°, 741 mm)
 C₁₈H₂₁O₃N Ber. N 4,68 Gef. N 4,79%

Bromid.

Mit Brom in Chloroform wurde ein krystallisiertes Monobromid erhalten; Smp. unscharf 191° (aus Alkohol). Schöne Nadeln, löslich in Alkali. Mit Zinkstaub und Eisessig wurde der saure Ausgangskörper zurückerhalten.

5,423 mg Subst. gaben 10,13 mg CO₂ und 2,83 mg H₂O
 C₁₁H₁₅O₂Br Ber. C 50,97 H 5,84%
 Gef. „ 50,95 „ 5,84%

Übergänge.

1. Bei der Überführung des neutralen in den sauren Körper entsteht Methylalkohol.

10 g des neutralen Körpers I wurden in einem Destillierkölbchen mit Kühler mit 25 cm³ 20-proz. Schwefelsäure 3 Stunden auf dem

Wasserbad erhitzt. Das Destillat wurde mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in absolutem Äther und 10-proz. Natronlauge behandelt. Methylalkohol wurde so als 3,5-Dinitro-benzoat vom Smp. 109° und dessen α -Naphtylamin-anlagerungsverbindung vom Smp. 121° nachgewiesen.

2. Beim Methylieren des sauren Körpers entsteht die neutrale Verbindung.

5 g der sauren Substanz wurden mit 50 cm³ absolutem Methanol und 5 g konz. Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde der Methylalkohol teilweise abdestilliert, der Rückstand verdünnt und wiederholt ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert, Sdp. 145° unter 12 mm. Das Destillat wurde nach einiger Zeit teilweise fest. Es war durch Lauge nicht zu verseifen, gab aber beim Kochen mit verdünnter Salzsäure die saure Verbindung zurück. Mit Perchlorsäure entstand sofort das oben erwähnte Perchlorat. Dies teilweise krystallisierte Produkt wurde abgesogen und aus Petroläther umkrystallisiert. Smp. 54—56°; Mischschmelzpunkt mit I 54—56°.

5,068 mg Subst. gaben 13,785 mg CO₂ und 4,26 mg H₂O

C₁₂H₁₈O₂ Ber. C 74,17 H 9,34%

Gef. „ 74,18 „ 9,40%

Ebenso lieferte das Silbersalz des sauren Körpers beim Behandeln mit Methyljodid die neutrale Verbindung.

Oxydation der sauren Substanz.

5 g wurden in Eisessig mit 6 g Chromtrioxyd in Eisessig + Wasser bei Zimmertemperatur oxydiert. Nach dem Aufarbeiten wurde 1 g Camphersäure erhalten. Nachweis durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt und Überführung in Camphersäure-anhydrid und dessen Schmelz- und Mischschmelzpunkt.

Reduktion der sauren Verbindung.

Das Natriumsalz wurde in wässriger Lösung mit Nickelkatalysator hydriert. Bei Atmosphärendruck wurde kein Wasserstoff aufgenommen. Unter 120 Atm. und bei 70° wurde Isoborneol gebildet. (Nachgewiesen als p-Nitrobenzoat, Dinitrobenzoat.)

Bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol wurden erhalten: Borneol und Campher-glykol neben unverändertem Ausgangsmaterial. Campher-glykol, Smp. 234°, wurde identifiziert als Di-phenylurethan, Smp. 171°, das analysiert wurde.

5,330 mg Subst. gaben 0,325 cm³ N₂ (20°, 729 mm)

C₂₄H₂₈O₄N₂ Ber. N 6,86 Gef. N 6,69%

Anstalt für organische Chemie der Universität Basel.