

## 121. Der Einfluss der Reduktionsmethoden auf das Entstehen von Stereoisomeren.

### Die katalytische Reduktion des 2,3-Campherchinons, II,

von H. Rupe und W. Thommen.

(27. III. 47.)

H. Rupe und F. Müller<sup>1)</sup> erhielten bei der katalytischen Hydrierung des Campherchinons mit „Rupe-Katalysator“ ein 2,3-Camphan-glykol, das sich in seinen optischen und chemischen Eigenschaften vom 2,3-Camphan-glykol, das Manasse<sup>2)</sup> durch Reduktion von Campherchinon mit Zink und Essigsäure und dann mit Natrium und Alkohol erhalten hatte, wesentlich unterschied. Das von H. Rupe und F. Müller dargestellte Glykol zeigte eine Linksdrehung,  $[\alpha]_D^{20} = -14,6^\circ$ , die ungefähr ebenso gross war wie die Rechtsdrehung  $[\alpha]_D^{20} = +14,2^\circ$  des von Manasse isolierten Glykols. Da die Rotationsdispersionskurve dieses neuen Glykols nicht normal verlief, nahmen die genannten Autoren an, dass es sich dabei um ein sterisch nicht einheitliches Produkt handle. Sie stellten mit Hilfe der Acetonverbindung und des cyclischen Schwefligsäure-esters fest, dass bei der katalytischen Hydrierung zur Hauptsache sicher eine cis-Form entsteht.

Wir setzten uns nun zum Ziele, das Hydrierungsprodukt auf seine sterische Einheitlichkeit näher zu untersuchen und den Grund für die anomale Rotationsdispersion zu finden. Zunächst reduzierten wir das Campherchinon in alkoholischer Lösung bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur katalytisch unter Zusatz von Raney-Nickel. Die Hydrierung verlief ähnlich wie bei der Anwendung von „Rupe-Katalysator“, jedoch etwas langsamer<sup>3)</sup>. Die Hälfte der berechneten Wasserstoffmenge wurde bei einem Ansatz von 30 g Chinon in relativ kurzer Zeit, in etwa einer Stunde, aufgenommen. Nach 24 Stunden war die Hydrierung beendet. Um sicher zu sein, dass die Hydrierung mit Raney-Nickel zu keinen andern Hydrierungsprodukten führt, reduzierten wir zum Vergleich auch mehrmals mit „Rupe-Katalysator“<sup>4)</sup>. Die erzielten Resultate waren übereinstimmend. Wir erhielten z. B. den gleichen Mono-p-nitro-benzoyl-ester und daraus das gleiche, sterisch reine Glykol wie bei den Versuchen mit Raney-Nickel.

<sup>1)</sup> H. Rupe, F. Müller, Helv. **24**, 265 E (1941).

<sup>2)</sup> Manasse, B. **30**, 659 (1897); B. **35**, 3811 (1902).

<sup>3)</sup> Siehe Fig. 1.

<sup>4)</sup> Wir möchten hiermit der CIBA-Aktiengesellschaft, Basel, und besonders Herrn Dr. Kaegi für die freundliche Überlassung von „Rupe-Katalysator“ bestens danken.

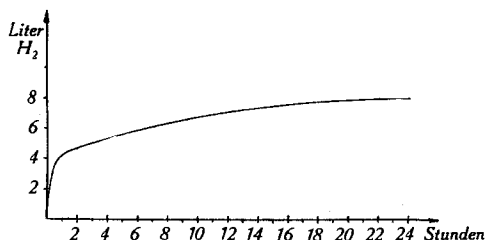


Fig. 1.

Wir versuchten zuerst, durch Umkrystallisation aus Benzin das Glykol sterisch rein zu erhalten. Trotzdem das umkrystallisierte Produkt analysenrein war, wies die Rotationsdispersionskurve noch Anomalie auf<sup>1)</sup>. Die Werte für die spezifischen Drehungen lagen ungefähr auf einer Geraden. Nach siebenmaligem Umkrystallisieren erhielten wir ein Glykol, bei dem sich die Drehwerte trotz weiterer Umkrystallisation nicht mehr stark änderten, aber noch um etwa  $1^\circ$  tiefer lagen als die von *H. Rupe* und *F. Müller* beobachteten. Die Rotationsdispersionskurve wies immer noch Anomalie auf<sup>1)</sup>. Durch weitere, zahlreiche Umkrystallisationen gelangten wir schliesslich zu einem Glykol, dessen Werte für die Rotationsdispersion ungefähr mit den früher für das Glykol II angegebenen übereinstimmen. Da weiteres Umkrystallisieren nicht zu einem sterisch einheitlichen Produkt führte, und da die Verluste an in den Mutterlaugen zurückbleibendem Glykol zu gross waren, sahen wir davon ab, die Reinigung auf diese Weise weiterzutreiben.

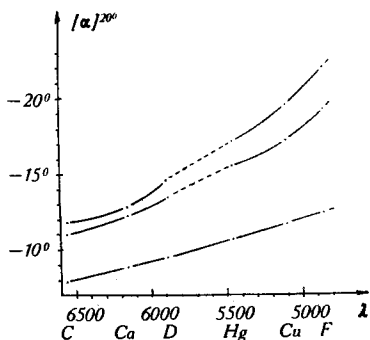


Fig. 2.

Durch Oxydation mit konz. Salpetersäure erhielten wir aus dem Hydrierungsprodukt *d*-Camphersäure vom Smp.  $185-186^\circ$  und vom Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = +47,5^\circ$ .

<sup>1)</sup> Siehe Fig. 2.

Es schien uns möglich, das Glykol durch die Überführung in ein Derivat sterisch einheitlich zu erhalten. Zunächst versuchten wir es durch Veresterung. Die Benzoylierung war wenig geeignet, da bereits *H. Rupe* und *F. Müller* bei der Darstellung des Benzoylderivates die Beobachtung machten, dass die erhaltenen Benzoesäureester wahrscheinlich keine chemisch einheitliche Verbindung darstellten, weil die Analysenresultate nie übereinstimmten<sup>1)</sup>. Aus diesem Grunde verwendeten wir zur Veresterung p-Nitro-benzoylchlorid. Versuche, in Pyridin oder nach *Schotten-Baumann* zu verestern, zeigten keine befriedigenden Resultate. Wir erhitzen deshalb das Glykol II direkt mit p-Nitro-benzoylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluss auf dem Wasserbad. Dabei trat die Reaktion unter HCl-Abspaltung ein. Ein Di-ester mit p-Nitro-benzoylchlorid bildet sich nur sehr schwer, auch wenn man einen grossen Überschuss an Säurechlorid verwendet. Die Ausbeuten betragen höchstens etwa 5% der Theorie; der Smp. des Di-esters liegt bei 191–192°. Für die spezifische Drehung fanden wir  $[\alpha]_D^{20} = -21,1^{\circ}$ <sup>2)</sup>. Da es sich bei dem Glykol um eine cis-Verbindung handelt, könnte man annehmen, dass die schwere Einführbarkeit von zwei p-Nitro-benzoesäureresten auf sterischer Hinderung beruht. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Benzin erhielten wir schliesslich ein Mono-p-nitro-benzoylderivat, das bei 129–130° schmilzt und eine konstante Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -29,7^{\circ}$  aufwies. Wir wollen diesen Körper in der Folge als p-Nitro-benzoylester A bezeichnen<sup>3)</sup>. Durch Verseifung mit methanolischem KOH stellten wir wieder das Glykol her. Wir erhielten aber ein Produkt, das eine wesentlich stärkere

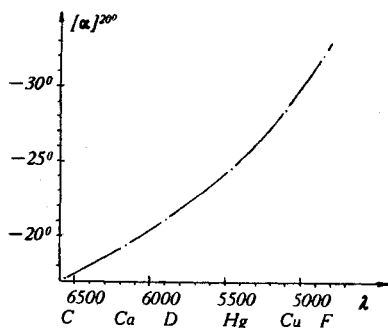


Fig. 3.

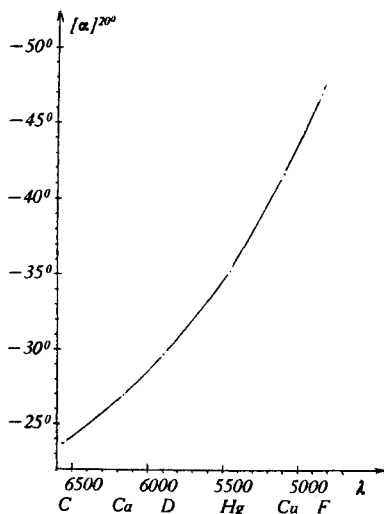


Fig. 4.

<sup>1)</sup> *H. Rupe* und *F. Müller*, loc. cit.

<sup>2)</sup> Siehe Fig. 3.

<sup>3)</sup> Siehe Fig. 4.

Linksdrehung aufwies als das früher beschriebene Glykol II. Die Drehung blieb trotz weiteren Umkrystallisierens konstant und die Kurve der Rotationsdispersion wies keine Anomalie mehr auf.  $[\alpha]_D^{20}$  beträgt  $-17,7^\circ$  gegenüber  $-14,6^\circ$  beim Glykol II von *H. Rupe* und *F. Müller*. Der Schmelzpunkt lag, im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen, bei  $254-256^\circ$ .

Wir nehmen an, dass es uns durch diese Veresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid gelungen ist, eine sterisch einheitliche cis-Form des 2,3-Camphan-glykols zu isolieren<sup>1)</sup>. Um diese Annahme besser zu begründen, versuchten wir nun, auf anderem Wege zu diesem optisch reinen Glykol, das wir in der Folge mit Glykol A bezeichnen, zu gelangen.

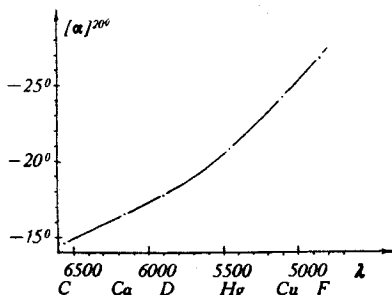


Fig. 5.

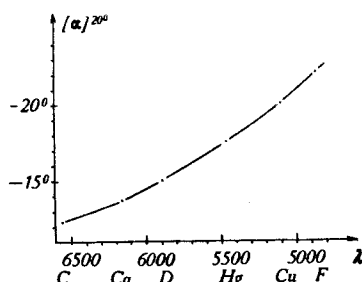


Fig. 6.

Zu diesem Zwecke stellten wir aus dem Hydrierungsprodukt, nachdem wir es einmal aus Benzin umkrystallisiert hatten, die Acetonverbindung dar. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation im Vakuum erhielten wir ein Iso-propylidenderivat, das bei 13 mm zwischen  $113^\circ$  und  $114^\circ$  destillierte. Die Vorläufe waren gering, dagegen musste Sorge getragen werden, dass von den im Kolben zurückbleibenden, festen Rückständen — siehe weiter unten — nichts mitgerissen wurde, weil diese im Vakuum bereits bei  $120^\circ$  zu sublimieren beginnen. Die konstante Linksdrehung des Iso-propylidenderivates liegt etwa  $5^\circ$  höher als *H. Rupe* und *F. Müller* in ihrer Arbeit angeben. Die Rotationsdispersionskurve weist keinerlei Anomalie auf<sup>2)</sup>. Der Unterschied in den Drehwerten gegenüber der früher beschriebenen Acetonverbindung beruht wohl darauf, dass damals die Verbindung nur bis zur Analysenreinheit und nicht bis zur konstanten Drehung gereinigt wurde. Möglicherweise waren auch Spuren von den rechtsdrehenden Rückständen, die noch beigemischt waren, an diesen niedrigeren Werten schuld.

Dieses Iso-propylidenderivat spalteten wir nun wieder, um daraus das Glykol zurückzugewinnen. Dabei machten wir die Beobachtung, dass bei der Anwendung von verdünnten Mineralsäuren

<sup>1)</sup> Siehe Fig. 5.

<sup>2)</sup> Siehe Fig. 6.

die Acetonverbindung in der Kälte nur sehr unvollkommen gespalten wird. Kocht man dagegen am Rückfluss, so wird das frei werdende Glykol von den Mineralsäuren angegriffen und es entstehen ölige Reaktionsprodukte. Diese Unbeständigkeit des 2,3-Dioxy-camphans gegen verdünnte Mineralsäuren hatte schon *Manasse*<sup>1)</sup> bei seinen Versuchen festgestellt. Er erhielt bei der Behandlung von 2,3-Camphan-glykol mit verdünnten Mineralsäuren ölige, uneinheitliche Reaktionsprodukte, die sich im Vakuum wohl destillieren, nicht aber trennen liessen. Nach einer Reihe von Versuchen gelang es uns, durch Kochen mit 50-proz. Essigsäure am Rückfluss die Acetonverbindung ohne unerwünschte Nebenreaktionen zu spalten. Die Ausbeuten an Glykol waren beinahe quantitativ. Das erhaltene Glykol — wir nennen es Glykol B — zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren eine konstante Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -17,7^\circ$ . Sie stimmt also genau mit der Drehung des aus dem p-Nitro-benzoylestern erhaltenen Glykols A überein. Die Rotationsdispersionskurve verläuft analog<sup>2)</sup>.

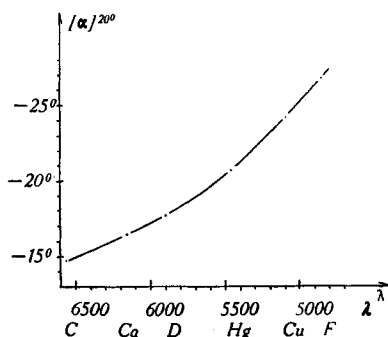


Fig. 7.

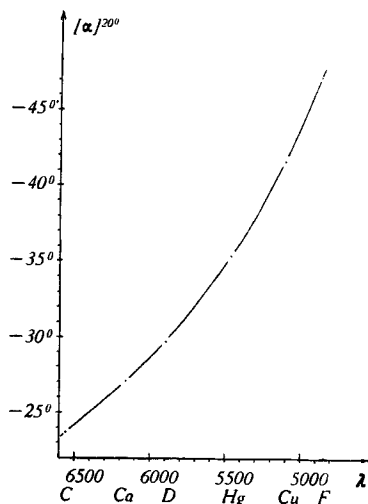


Fig. 8.

Das auf diesem Wege erhaltene Glykol B veresterten wir nun wieder mit p-Nitro-benzoylchlorid und gewannen so einen p-Nitro-benzoylester — wir nennen ihn p-Nitro-benzoylester B —, der sich in keiner Weise (Schmelzpunkt, Analysenresultate, Farbe, Krystallform und Rotationsdispersion) vom p-Nitro-benzoylester A unterscheidet<sup>3)</sup>.

Diese Untersuchungsergebnisse führen zum Schluss, dass die beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Glykole A und B iden-

1) *Manasse*, B. 35, 3811 (1902).

2) Siehe Fig. 7.

3) Siehe Fig. 8.

tisch sind und eine reine, sterisch einheitliche cis-Form des 2,3-Camphan-glykols darstellen. Man kann kaum annehmen, dass bei den beiden sehr verschiedenen Reinigungsmethoden am Schlusse ein Isomeren-Gemisch von der gleichen Zusammensetzung erhalten worden ist. Zudem weist ja auch die Rotationsdispersionskurve keine Anomalie mehr auf.

Wir interessierten uns nun dafür, den Körper zu isolieren, der die anomale Rotationsdispersion des Glykols II von *H. Rupe* und *F. Müller* hervorruft. Aus den Versuchsergebnissen war zunächst ersichtlich, dass sich der Körper in den Mutterlaugen angereichert haben musste. Aus der Tatsache, dass die spezifische Drehung immer grössere negative Werte annimmt, je reiner das Glykol ist, schlossen wir, dass es sich dabei um einen eine positive spezifische Drehung besitzenden Körper handeln musste. Andererseits stand fest, dass er in relativ kleiner Menge vorhanden war, da sonst die Drehung des reinen Glykols in weit stärkerem Maße beeinflusst würde.

Alle Versuche, aus den Mutterlaugen des Glykols oder des p-Nitro-benzoylestere ein reines Produkt von anderer spezifischer Drehung zu isolieren, gaben unbefriedigende Resultate. Wir erhielten wohl Substanzen, die eine geringere Linksdrehung aufwiesen; die gefundenen Werte blieben aber beim Umkrystallisieren nicht konstant und die Rotationsdispersionskurven waren nicht normal, was darauf schliessen liess, dass die Stoffe sterisch nicht einheitlich waren.

Bei der Darstellung der Acetonverbindung des Hydrierungsproduktes beobachteten wir, dass bei der Vakuumdestillation stets ein geringer, weisser, krystalliner Rückstand zurückblieb. Wir vermuteten, dass es sich dabei um den Körper handle, der die Anomalie der Rotationsdispersion des bei der katalytischen Hydrierung erhaltenen Glykols II erzeugt. Dieser Schluss schien uns gerechtfertigt, da ja die Acetonverbindung bei der Spaltung mit verdünnter Essigsäure stets das reine Glykol B gibt. Tatsächlich zeigte dieser Rückstand nach einmaliger Umkrystallisation aus Benzin und nachheriger Sublimation im Vakuum positive Werte für die Drehung des polarisierten Lichtes, während das Glykol II vor der Acetonierung negative Werte für die spezifische Drehung aufwies. Vorerst stellten wir fest, dass es sich bei diesem Rückstand nicht um ein positiv drehendes Halbhydrierungsprodukt handelt, denn wir konnten weder mit *Girard*-Reagens T noch mit Phenylhydrazin oder Semicarbazidhydrochlorid ketonartige Anteile isolieren. Damit stand für uns fest, dass es sich um ein isomeres Glykol handeln musste. Wir versuchten vergebens, aus diesem Glykol durch wiederholte Behandlung mit Aceton, unter Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure, eine Acetonverbindung herzustellen. Es musste also eine trans-Verbindung vorliegen. Die Rotationsdispersionskurve verläuft vollkommen nor-

mal,  $[\alpha]_D^{20}$  beträgt  $+17,70^1$ ). Zufälligerweise stimmt dieser Wert für  $[\alpha]_D^{20}$ , abgesehen vom entgegengesetzten Vorzeichen, genau mit dem Wert für  $[\alpha]_D^{20}$  des bei der katalytischen Reduktion erhaltenen Glykols A bzw. B überein. Wie ein Vergleich der Rotationsdispersionskurven (Figg. 7 und 9) zeigt, sind aber die Werte für die spez. Drehungen bei den andern Wellenlängen voneinander verschieden, da die Kurven nicht gleich steil verlaufen. Die Übereinstimmung bei  $[\alpha]_D^{20}$  rührt davon her, dass dort der Schnittpunkt der beiden Kurven liegt. Die Verschiedenheit der beiden Kurven ist durchaus verständlich, wenn man bedenkt, dass die beiden Glykole keine Antipoden sind.

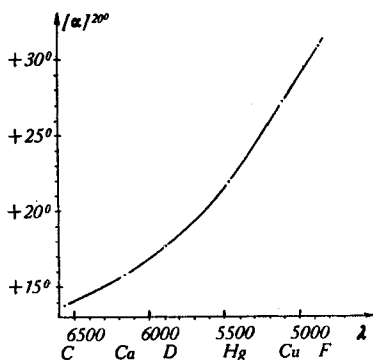


Fig. 9

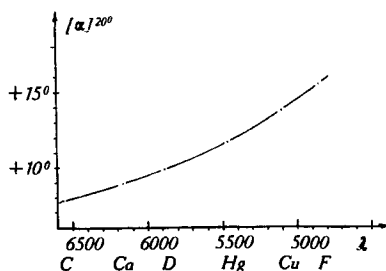


Fig. 10.

Da *H. Rupe* und *F. Müller* durch Reduktion von  $\alpha$ -Oxy-campher ( $[\alpha]_D^{20} = +9,81^0$ ) und von  $\alpha$ -Oxy-campher ( $[\alpha]_D^{20} = +115,58^0$ )<sup>2</sup>) einen gleich stark rechtsdrehenden Körper erhielten, nehmen wir an, dass es sich in unserem Falle ebenfalls um diese trans-Form handelt. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von *H. Rupe* und *F. Müller*) angegebenen überein. Wir machten die Beobachtung, dass die Menge an gebildeter trans-Verbindung abnimmt, je rascher die Hydrierung verläuft.

*H. Rupe* und *F. Müller* glaubten nun, dass es sich bei dieser trans-Form um den gleichen Körper handle, wie ihn *Manasse* durch chemische Reduktion hergestellt hat. Den Unterschied in der spezifischen Drehung ( $[\alpha]_D^{20} +14,24^0$  und  $[\alpha]_D^{20} +17,76^0$ ) erklärten sie dadurch, dass sie das von ihnen erhaltene Glykol als optisch reiner betrachteten<sup>3</sup>).

Mehrere von uns ausgeführte Versuche zeigten aber, dass diese Annahme nicht richtig ist. Wir haben zu Vergleichszwecken das

<sup>1</sup>) Siehe Fig. 9.

<sup>2</sup>) Die Darstellung dieser beiden Halbhydrierungsprodukte sowie ihre Trennung über die Semicarbazone findet man ausführlich in der ersten Abhandlung von *H. Rupe* und *F. Müller*, *Helv.* **24**, 278 E, 280 E (1941) beschrieben.

<sup>3</sup>) *H. Rupe, F. Müller*, loc. cit.

Glykol von der spezifischen Drehung  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 14,2^{\circ}$  nach den Angaben von *Manasse* hergestellt. Durch Reinigung dieses Glykols wollten wir zu den gleichen Drehwerten gelangen, wie sie die trans-Verbindung aufweist, welche wir bei der katalytischen Hydrierung isoliert haben. Es liegt auf der Hand, anzunehmen, dass die Drehung durch eine im Glykol von *Manasse* befindliche cis-Form beeinträchtigt wird. Aus diesem Grunde kochten wir das Glykol wie üblich mit Aceton, unter Zusatz von wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure, um eventuell vorhandene cis-Form als Iso-propylidenderivat zu entfernen. Die nicht umgesetzte trans-Verbindung zeigte nun aber nicht, wie wir erwarteten, eine höhere Drehung, sondern ergab niedrigere Drehwerte. Die spez. Drehung beträgt  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 9,8^{\circ 1)}$ .

Aus diesen Resultaten ziehen wir den Schluss, dass das von *Manasse* erhaltene Glykol sterisch ebenfalls nicht einheitlich ist. Das Isomerengemisch besteht zur Hauptsache aus trans-Form, daneben sind aber noch geringe Mengen von cis-Form vorhanden. Ausserdem sind, wie aus der Verschiedenheit der Rotationsdispersionskurven eindeutig hervorgeht, diese beiden isomeren Glykole mit den bei der katalytischen Hydrierung erhaltenen nicht identisch. Da nur sehr wenig Acetonverbindung entsteht und es sehr schwierig ist, diese optisch rein zu erhalten, haben wir sie noch nicht weiter untersucht<sup>2)</sup>. Es dürfte sich aber bei dieser cis-Form um das von *H. Rupe* und *F. Müller*<sup>3)</sup> durch katalytische Hydrierung von  $\alpha$ -Oxycampher  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 17,3^{\circ}$  und von  $\beta$ -Oxycampher  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 9,05^{\circ}$  dargestellte Glykol III mit der spezifischen Drehung  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 26,7^{\circ}$  handeln. Auf alle Fälle muss diese cis-Form stärker positiv drehen als die trans-Verbindung, weil das Reduktionsprodukt nach der Behandlung mit Aceton schwächer positiv dreht. Diese Abnahme kann auch nicht durch Umlagerungen beim Kochen mit Aceton durch die zugesetzte Schwefelsäure verursacht sein, da ja sonst die gleiche Veränderung mit der bei der katalytischen Hydrierung isolierten trans-Form hätte eintreten müssen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sowohl bei der katalytischen Reduktion wie auch bei der Reduktion auf chemischem Wege von Campherchinon Isomerengemische entstehen. Bei der katalytischen Reduktion entsteht hauptsächlich eine energiereichere cis-Form, wie das bereits in analogen Fällen bei katalytischen Hydrierungen festgestellt wurde<sup>4)</sup>. Daneben konnten wir aber immer, wenn auch in geringer Ausbeute, eine trans-Form isolieren. Diese dürfte

1) Siehe Fig. 10, S. 939.

2) Es wäre zur Reindarstellung dieses Isomeren eine sehr grosse Menge Campherchinon notwendig gewesen, über die wir zur Zeit nicht verfügten.

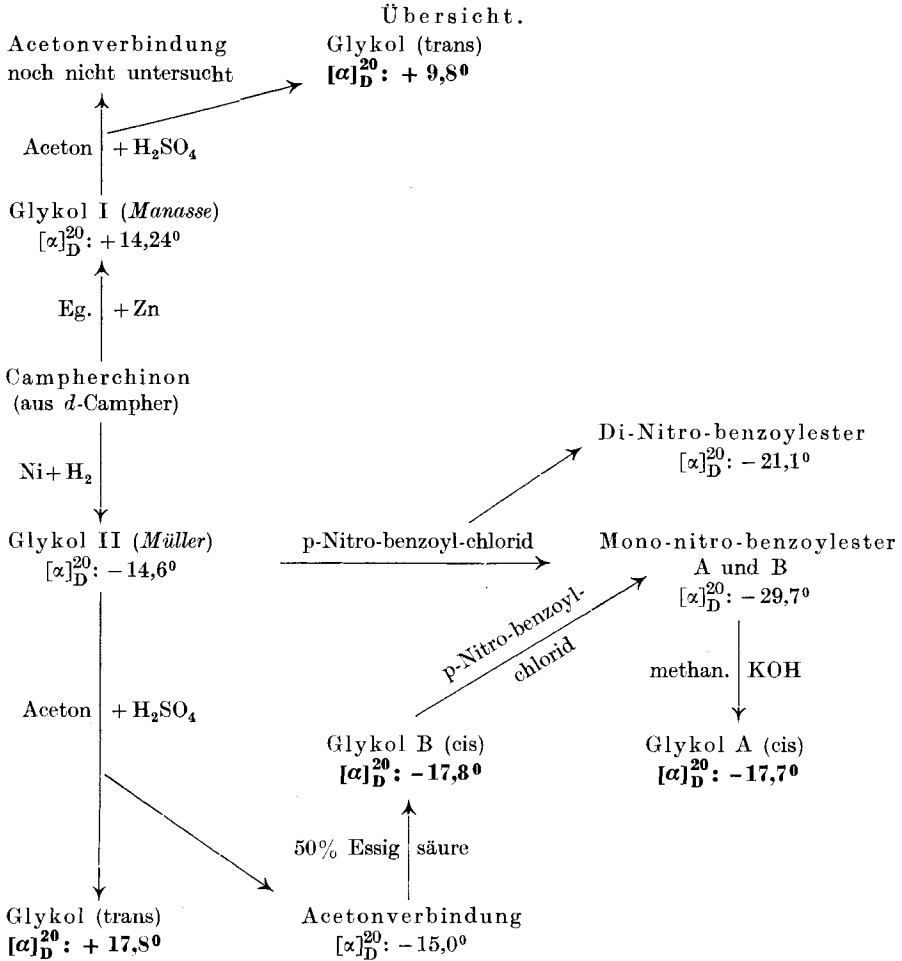
3) *H. Rupe, F. Müller*, loc. cit.

4) *Fuson, Scott, Horning* und *McKeever*, Am. Soc. **62**, 2091 (1940).



die Anomalie der Rotationsdispersionskurve des Hydrierungsproduktes hervorrufen.

Es ist uns durch diese Arbeit gelungen, drei der vier möglichen 2,3-Camphan-glykole sterisch rein zu isolieren und ihre Rotationsdispersionskurven zu bestimmen. Wir konnten dadurch feststellen, dass je nach der Reduktionsmethode voneinander verschiedene Isomere entstehen.



Zur Kontrolle der für die Rotationsdispersionen gefundenen Werte haben wir die Werte für die spezifischen Drehungen der Na<sub>D</sub>-Linie an Hand der folgenden Formel<sup>1)</sup> berechnet:

$$[\alpha]_D = \frac{K_0}{\lambda_D^2 - \lambda_0^2}$$

<sup>1)</sup> Für die Berechnung von K<sub>0</sub> und λ<sub>0</sub><sup>2</sup> siehe *H. Rupe* und *A. Akermann* A. **420**, 1 (1919) und *H. Rupe* und *F. Häfliger*, *Helv.* **23**, 67 (1940).

Verbindung	$[\alpha]_D$ ber.	$[\alpha]_D$ gef.
Acetonverbindung . . . . .	- 15,1 <sup>0</sup>	- 15,0 <sup>0</sup>
Mono-p-nitrobenzoyl ester . . . . .	- 29,9 <sup>0</sup>	- 29,7 <sup>0</sup>
trans-Glykol (kat. Hydrierung). . . . .	+ 17,9 <sup>0</sup>	+ 17,7 <sup>0</sup>
Reines cis-Glykol (kat. Hydrierung) . . . . .	- 17,9 <sup>0</sup>	- 17,7 <sup>0</sup>
Reines trans-Glykol (nach <i>Manasse</i> red.)	+ 10,0 <sup>0</sup>	+ 9,8 <sup>0</sup>

### Experimenteller Teil.

#### Katalytische Reduktion von Campherchinon

30 g Campherchinon<sup>1)</sup> hydrierten wir bei gewöhnlichem Druck und bei Zimmertemperatur in 400 cm<sup>3</sup> Alkohol unter Zusatz von 5 g frisch dargestelltem *Raney*-Nickel. Die Hydrierung verlief zunächst sehr rasch; im Verlaufe einer Stunde wurden 2 Wasserstoffatome aufgenommen. Die Aufnahme der weiteren 2 Wasserstoffatome verlief viel langsamer. Sie war nach 24 Stunden beendet. Die berechnete Wasserstoffmenge (2 H<sub>2</sub>) beträgt 8,1 Liter<sup>2)</sup>. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und mehrmaligem Auswaschen mit heissem Alkohol hinterliess das Filtrat nach Verjagen des Alkohols unter schwach vermindertem Druck auf dem Wasserbad einen weissen Krystallbrei. Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ. Zur Reinigung krystallisierten wir das Glykol mehrmals aus Benzin (Sdp. 50–90°) um und erhielten weisse, büschelförmige Nadelchen vom Smp. 250–253° (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen). Es lässt sich im Vakuum bei 13 mm und 160° sublimieren.

4,117 mg Subst. gaben 10,615 mg CO<sub>2</sub> und 3,912 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 70,53 H 10,66%  
Gef. „ 70,36 „ 10,63%

#### Polarisationen<sup>3)</sup>.

1. Polarisation des analysenreinen Produktes nach dreimaligem Umkrystallisieren. 1,0000 g in 10 cm<sup>3</sup> alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_C^{20^\circ}$	$\alpha_{Ca}^{20^\circ}$	$\alpha_D^{20^\circ}$	$\alpha_{Hg}^{20^\circ}$	$\alpha_{Cu}^{20^\circ}$	$\alpha_F^{20^\circ}$
- 0,79 <sup>0</sup>	- 0,88 <sup>0</sup>	- 0,94 <sup>0</sup>	- 1,06 <sup>0</sup>	- 1,16 <sup>0</sup>	- 1,22 <sup>0</sup>
$[\alpha]_C^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Ca}^{20^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Hg}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Cu}^{20^\circ}$	$[\alpha]_F^{20^\circ}$
- 7,9 <sup>0</sup>	- 8,8 <sup>0</sup>	- 9,4 <sup>0</sup>	- 10,6 <sup>0</sup>	- 11,6 <sup>0</sup>	- 12,2 <sup>0</sup>

2. Polarisation des Hydrierungsproduktes nach siebenmaligem Umkrystallisieren. 1,0000 g in 10 cm<sup>3</sup> alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_C^{20^\circ}$	$\alpha_{Ca}^{20^\circ}$	$\alpha_D^{20^\circ}$	$\alpha_{Hg}^{20^\circ}$	$\alpha_{Cu}^{20^\circ}$	$\alpha_F^{20^\circ}$
- 1,10 <sup>0</sup>	- 1,22 <sup>0</sup>	- 1,34 <sup>0</sup>	- 1,55 <sup>0</sup>	- 1,72 <sup>0</sup>	- 1,92 <sup>0</sup>
$[\alpha]_C^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Ca}^{20^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Hg}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Cu}^{20^\circ}$	$[\alpha]_F^{20^\circ}$
- 11,0 <sup>0</sup>	- 12,2 <sup>0</sup>	- 13,4 <sup>0</sup>	- 15,5 <sup>0</sup>	- 17,2 <sup>0</sup>	- 19,2 <sup>0</sup>

<sup>1)</sup> Die Darstellung von Campherchinon erfolgte nach der Vorschrift von *A. Tommasi*, Diss. Basel. Zur Reinigung krystallisierten wir das Chinon nach der Destillation mit Wasserdampf aus Benzin um. <sup>2)</sup> Siehe Fig. 1. <sup>3)</sup> Siehe Fig. 2.

## Darstellung der Acetonverbindung

Wir stellten die Acetonverbindung des Glykols nach *H. Rupe* und *F. Müller*<sup>1)</sup> dar und erhielten nach mehrmaligem Fraktionieren im Vakuum ein farbloses Öl, das zwischen 113° und 114° unter 13 mm Druck destillierte. Die Werte für die spezifische Drehung blieben bei nochmaligem Fraktionieren konstant.

Polarisation<sup>2)</sup>.

0,9276 g in 10 cm<sup>3</sup> alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
-1,15°	-1,27°	-1,39°	-1,62°	-1,85°	-2,05°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-12,4°	-13,7°	-15,0°	-17,5°	-20,0°	-22,1°

Die bei den Vakuumdestillationen des Iso-propylidenderivates erhaltenen weissen, krystallinen Rückstände kochten wir mehrmals mit Aceton und ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure und arbeiteten nach *H. Rupe* und *F. Müller* auf. Anstatt im Vakuum zu destillieren strichen wir aber den nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden, leicht schmierigen, weissen Krystallbrei auf Ton, krystallisierten aus Benzin (Sdp. 50–90°) um und sublimierten schliesslich das Produkt im Vakuum. Weisse, glänzende Nadelchen vom Smp. 230–231° (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen).

3,584 mg Subst. gaben 9,229 mg CO<sub>2</sub> und 3,324 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 70,53 H 10,66%  
Gef. „ 70,27 „ 10,38%

Polarisation<sup>3)</sup>.

0,6441 g in 10 cm<sup>3</sup> absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
+0,89°	+1,02°	+1,14°	+1,41°	+1,70°	+1,98°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
+13,8°	+15,8°	+17,7°	+21,9°	+26,4°	+30,7°

## Verseifung der Acetonverbindung.

9 g Acetonverbindung wurden während 2 Stunden am Rückflusskühler mit 50-proz. Essigsäure gekocht. Nach dem Abkühlen versetzen wir mit 2-n. Natronlauge im Überschuss, dabei fiel ein weisser, krystalliner Niederschlag aus. Wir saugten davon ab und trockneten auf Ton. Die Rohausbeute betrug 7 g. Zur Reinigung krystallisierten wir mehrmals aus Benzin (Sdp. 50–90°) um und erhielten schliesslich ein Produkt vom Smp. 253–255° (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen). Für die spezifische Drehung erhielten wir konstante Werte.

3,417 mg Subst. gaben 8,785 mg CO<sub>2</sub> und 3,248 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 70,53 H 10,66%  
Gef. „ 70,16 „ 10,64%

<sup>1)</sup> *H. Rupe* und *F. Müller*, loc. cit.

<sup>2)</sup> Siehe Fig. 6.

<sup>3)</sup> Siehe Fig. 9.

Polarisation<sup>1)</sup>.0,6748 g in 10 cm<sup>3</sup> absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
+0,98°	-1,11°	-1,20°	-1,48°	-1,63°	-1,80°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-14,5°	-16,4°	-17,7°	-20,7°	-24,2°	-26,8°

## Darstellung des p-Nitro-benzoylesters B.

Zu 2 g Glykol B (durch Spaltung der Acetonverbindung erhalten) gaben wir 2,2 g p-Nitro-benzoylchlorid und erhitzen das Gemisch während 4 Stunden auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluss. Das Reaktionsgemisch verflüssigte sich zunächst unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, um schliesslich zu einer harten Masse zu erstarren. Wir nahmen in Äther auf und schüttelten während 2 Stunden mit 0,5-n. Sodalösung. Die ätherische Lösung trockneten wir mit gegl. Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein krystalliner Rückstand zurück, den wir mehrmals aus Benzin (Sdp. 50—90°) umkrystallisierten. Dadurch erhielten wir schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Smp. 129—130°. Sie sind in Benzin, Alkohol und Benzol in der Kälte nicht besonders leicht löslich, in der Siedehitze dagegen ist die Löslichkeit sehr gross.

Die Substanz besitzt konstante Drehwerte.

7,724 mg Subst. gaben 0,314 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20,5°, 743 mm)C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N Ber. N 4,39 Gef. N 4,52%Polarisation<sup>2)</sup>.0,4613 g in 10 cm<sup>3</sup> absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
-1,09°	-1,23°	-1,37°	-1,63°	-1,92°	-2,17°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-23,7°	-27,1°	-29,7°	-35,4°	-41,6°	-47,2°

## Darstellung von p-Nitro-benzoylester A.

Wir nahmen die Darstellung dieser Esters in der gleichen Weise wie die des p-Nitro-benzoylesters B vor, nur gingen wir direkt vom Hydrierungsprodukt aus.

Nach häufigem Umkrystallisieren erhielten wir einen Körper, der ebenfalls bei 129—130° schmilzt und die gleichen konstanten Drehwerte aufweist.

6,533 mg Subst. gaben 0,258 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 737 mm)C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N Ber. N 4,39 Gef. N 4,46%<sup>1)</sup> Siehe Fig. 7.<sup>2)</sup> Siehe Fig. 8.

Polarisation<sup>1)</sup>.0,4168 g in 10 cm<sup>3</sup> absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
-0,99°	-1,12°	-1,24°	-1,47°	-1,74°	-1,96°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-23,7°	-26,9°	-29,7°	-35,3°	-41,7°	-47,0°

## Verseifung des p-Nitro-benzoylestere A.

4,5 g p-Nitro-benzoyl ester A erhitzen wir mit 1,6 g festem Kaliumhydroxyd in 50 cm<sup>3</sup> Methanol auf dem Wasserbad. Nach einer Stunde dampften wir die erhaltene Lösung unter schwach vermindertem Druck zur Trockne ein. Den Rückstand nahmen wir in verdünnter Natronlauge auf und extrahierten mit Äther. Den Ätherauszug trockneten wir mit gegl. Natriumsulfat und verdampften das Lösungsmittel; den Rückstand (2,2 g) kristallisierten wir mehrmals aus Benzin (Sdp. 60–90°) um und sublimierten am Schluss im Vakuum. Das erhaltene Glykol A besitzt den Smp. 253–255°. Es zeigt die gleichen konstanten Drehwerte wie das Glykol B.

3,613 mg Subst. gaben 9,350 mg CO<sub>2</sub> und 3,499 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 70,53 H 10,66%  
 Gef. „ 70,62 „ 10,84%

Polarisation<sup>2)</sup>.0,7098 g in 10 cm<sup>3</sup> absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
-1,05°	-1,16°	-1,26°	-1,47°	-1,71°	-1,90°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-14,7°	-16,4°	-17,7°	-20,7°	-24,2°	-26,8°

## Oxydation des Glykols A.

Durch Oxydation mit konz. Salpetersäure erhielt man *d*-Camphersäure. Ein Mischschmelzpunkt mit reiner *d*-Camphersäure ergab keine Schmelzpunktserniedrigung, für die Rotationsdispersion fanden wir die folgenden Werte:

## Polarisation.

0,3895 g in 10 cm<sup>3</sup> absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.<sup>1)</sup> Siehe Fig. 4.<sup>2)</sup> Siehe Fig. 5.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
+1,45 <sup>0</sup>	+1,68 <sup>0</sup>	+1,85 <sup>0</sup>	+2,18 <sup>0</sup>	+2,58 <sup>0</sup>	+2,88 <sup>0</sup>
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
+37,2 <sup>0</sup>	+43,1 <sup>0</sup>	+47,5 <sup>0</sup>	+56,0 <sup>0</sup>	+66,2 <sup>0</sup>	+74,0 <sup>0</sup>

## Darstellung des Di-p-nitro-benzoylsters.

Zu 10 g Glykol II gaben wir 22 g p-Nitro-benzoylchlorid. Wir erhitzen auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluss bis die Chlorwasserstoffentwicklung nach etwa 24 Stunden beendet war. Das Reaktionsgemisch wurde zu Beginn flüssig, erstarrte aber nach einiger Zeit zu einem harten Krystallbrei. Wir nahmen in Äther auf und schüttelten 4 Stunden mit verdünnter Sodalösung. Die ätherische Lösung dampfte man nach dem Trocknen mit gegl. Natriumsulfat ein, den Rückstand löste man in möglichst wenig siedendem Alkohol und liess im Kühlschränk auskrystallisieren. Die abgeschiedenen Krystalle krystallisierten wir mehrmals aus einer Mischung von Benzin (Sdp. 50—90<sup>0</sup>) und wenig Benzol um und erhielten den Di-p-Nitro-benzoylster als schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Smp. 191—192<sup>0</sup>. Sie sind in kaltem Alkohol und in kaltem Benzin schwer, in Benzol etwas besser löslich. Dagegen lösen sie sich leicht in heissem Alkohol und Benzin.

5,603 mg Subst. gaben 0,403 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20<sup>0</sup>, 732 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 5,98 Gef. N 5,79%

Polarisation<sup>1)</sup>.

0,3656 g in 10 cm<sup>3</sup> Dioxanlösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0<sup>0</sup>.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
-0,63 <sup>0</sup>	-0,71 <sup>0</sup>	-0,77 <sup>0</sup>	-0,90 <sup>0</sup>	-1,04 <sup>0</sup>	-1,17 <sup>0</sup>
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-17,2 <sup>0</sup>	-19,4 <sup>0</sup>	-21,1 <sup>0</sup>	-24,6 <sup>0</sup>	-28,5 <sup>0</sup>	-32,1 <sup>0</sup>

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten wir durch Verdünnen mit Wasser noch 13 g des Mono-p-nitro-benzoylsters gewinnen.

Darstellung des Campher-glykols nach *Manasse*.

Wir reduzierten Campherchinon nach den Angaben von *Manasse*<sup>2)</sup> mit Zinkstaub in Eisessig zum Gemisch des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxycamphers und dieses mit Natrium und Alkohol zum Campher-glykol<sup>3)</sup>. Wir fanden ebenfalls, in Übereinstimmung mit *H. Rupe* und *F. Müller*<sup>4)</sup>, etwas höhere Werte für die spez. Drehung als *Manasse* angibt.

Isolierung einer reinen trans-Form aus dem Glykol *Manasse*.

5 g Glykol *Manasse* kochten wir mit 30 cm<sup>3</sup> Aceton unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluss. Nach dem Neutrali-

<sup>1)</sup> Siehe Fig. 3.

<sup>3)</sup> *Manasse*, B. 35, 3823 (1902).

<sup>2)</sup> *Manasse*, B. 35, 3811 (1902).

<sup>4)</sup> *H. Rupe*, *F. Müller*, loc. cit.

sieren mit Ammoniak destillierten wir das Aceton ab und nahmen den Rückstand in Äther auf. Die ätherische Lösung trocknete man mit gegl. Natriumsulfat, verdampfte das Lösungsmittel und strich den zurückbleibenden, etwas öligen Krystallbrei auf Ton. Den auf diese Weise erhaltenen weissen, krystallinen Körper behandelten wir nochmals in der gleichen Weise mit Aceton, arbeiteten das Reaktionsgemisch wie oben auf und gewannen so ein Glykol vom Schmelzpunkt 230–231°.

4,442 mg Subst. gaben 11,458 mg CO<sub>2</sub> und 4,240 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 70,53 H 10,66%  
Gef. „ 70,39 „ 10,68%

Polarisation<sup>1)</sup>.

0,9607 g in 10 cm<sup>3</sup> absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
+0,75°	+0,86°	+0,94°	+1,11°	+1,31°	+1,47°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
+7,8°	+8,9°	+9,8°	+11,6°	+13,7°	+15,3°

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Labor. der Universität Basel ausgeführt.

Der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques-Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir für ihre Unterstützung bestens.

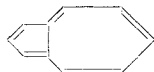
Anstalt für organische Chemie, Basel.

## 122. Spektrographische und thermochemische Untersuchungen an dampfförmigem Azulen

von E. Heilbronner und K. Wieland.

(28. III. 47.)

Über Azulen mit der Bruttoformel C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> und der Strukturformel



dessen bemerkenswerteste Eigenschaft wohl seine tiefblaue Farbe ist, sind wir durch die Arbeiten von *Plattner* und Mitarbeitern<sup>2)</sup> recht genau orientiert. In Ergänzung zu diesen Arbeiten, nach Verständigung mit Prof. *Plattner*, schien es uns lohnend, das Absorptions-

<sup>1)</sup> Siehe Fig. 10.

<sup>2)</sup> *A. St. Pfau* und *Pl. A. Plattner*, *Helv.* **23**, 780 (1940).