

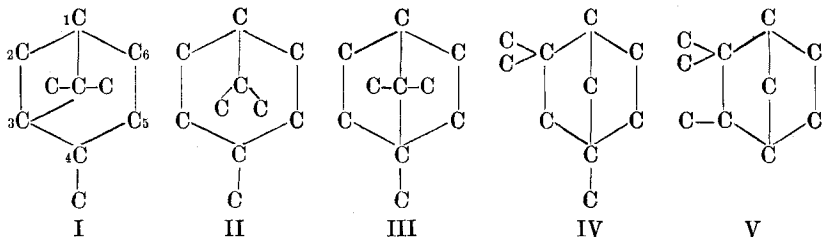
Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Über die Beständigkeit und Umlagerungsfähigkeit des Pinansystems im tertiären Methylnopinol und in homologen tertiären Nopinolen¹⁾

Von Maria Lipp geb. Bredt-Savelsberg u. Hans Steinbrink

(Eingegangen am 24. Juli 1937)

Das Pinansystem (I) ist trotz der ihm innewohnenden Spannung gegenüber zahlreichen, auch energischen Reaktionsmitteln so beständig, daß aus den von der Natur gelieferten Verbindungen mit diesem Kohlenstoffgerüst wie α -Pinen, β -Pinen, Myrtenol, Pinocarveol, Pinocamphon die verschiedenartigsten Abkömmlinge herstellbar sind. Dagegen tritt bei einigen Umsetzungen des α - und des β -Pins mit überraschender Leichtigkeit eine Umwandlung des Pinansystems in andere Ringsysteme ein. Hierbei beobachtet man je nach den Versuchsbedingungen das Auftreten monocyclischer und bicyclischer Endprodukte²⁾.



¹⁾ Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule sind wir für die Gewährung von Hilfsmitteln zur Durchführung dieser Arbeit zu aufrichtigem Dank verpflichtet. M. Lipp.

²⁾ Von den Umwandlungen, die α -Pinen erleidet, wenn es bei höherer Temperatur mit aktiver Kohle behandelt (Chem. Zentralbl.

Die bekanntesten derartigen Umwandlungen sind:

A. In monocyclische Endprodukte (Ringsystem II)

1. Bildung von α -Terpineol bzw. Terpinhydrat bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Pinen.

2. Bildung von Dipentendihydrochlorid aus Pinen und Salzsäure.

B. In bicyclische Endprodukte (neben monocyclischen) (Ringsysteme III, IV und V)

1. Bildung von Bornylchlorid und Fenchylchlorid aus Pinen und trockner Salzsäure (III u. IV).

2. Bildung von Bornylestern (neben Isobornyl- und Fenchylestern) bei Einwirkung organischer Säuren auf Pinen (III und IV).

3. Bildung von Borneol oder Camphen aus α -Pinen bei der Behandlung mit Borphosphorsäure oder mit bestimmten Katalysatoren (III u. V).

Die bicyclischen Umwandlungsprodukte sind alle Abkömmlinge des Norcamphans mit drei verschiedenen Anordnungen der Methylgruppen: nämlich mit Camphan- (III), Fenchan- (IV) und Isocamphan-(V)-Kohlenstoffgerüst.

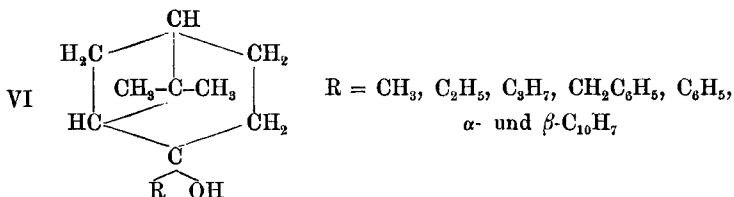
Diese Umlagerungen sind ausschließlich am Pinen studiert worden. Da das Apopinene, das durch Wasserabspaltung aus Nopinol entsteht, sich mit Salzsäure zwar umsetzt, aber nicht in Apobornylchlorid umgelagert wird¹⁾, ist das Vorhandensein der Methylgruppe an C-Atom 4 (Formel I) Vorbedingung für den Übergang des Pinansystems in das Camphansystem. Es ergibt sich hieraus die Frage, ob auch andere Substituenten in 4-Stellung die gleiche Wirkung auf die Beständigkeit und Umlagerungsfähigkeit des Pinanringes ausüben wie die Methylgruppe an C-Atom 4 im α -Pinen.

1934, I, 43) oder der thermischen Zersetzung unterworfen wird (Bildung von Alloocimen, Ber. 67, 1946 (1934), von Pyronenen, Chem. Zentralbl. 1935, II, 2959] soll hier abgesehen werden.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1931, II, 1412.

I. Darstellung von tertiären Alkyl- und Arylnopinolen

Wir haben daher, ausgehend vom Nopinon, das durch Ozonisieren des β -Pinens¹⁾ leicht zugänglich ist, mit Hilfe der Grignard-Reaktion eine Reihe von homologen Nopinolen (VI) hergestellt und ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung und



bei der Veresterung untersucht. Tert. Methyl-, tert. Äthyl- und tert. n-Propylnopinol sind schon von Wallach hergestellt worden, letzteres allerdings nicht in reinem Zustand²⁾. Für die beiden ersten tertiären Alkohole haben wir die Wallach'schen Angaben bestätigen können.

Außer diesen aliphatischen Radikalen haben wir das aliphatisch-aromatische Benzyl und die aromatischen Gruppen: Phenyl, α - und β -Naphthyl in das Nopinon eingeführt.

Die Ausbeuten an tertiärem Alkylnopinol fallen dabei, wie das auch bei der Umsetzung der Magnesiumhalogenalkyle mit anderen Ketonen beobachtet wird, vom Methyl- über das Äthyl- zum n-Propylnopinol; wir haben im allgemeinen $\frac{1}{5}$ Mol Nopinon mit einem geringen Überschuß an magnesiumorganischer Verbindung zusammengegeben. Die erhaltenen Werte von 51, 22 und 11 % sind nur in bezug auf die beiden letzten Glieder vergleichbar, da mit Äthyl- und n-Propylmagnesiumbromid, dagegen aber mit Methylmagnesiumjodid gearbeitet worden ist, was zwar nicht prinzipiell aber doch graduell verschiedenen Einfluß auf die Höhe der Ausbeute ausübt. Die Nebenreaktionen: Enolisierung des Nopinons³⁾, Reduktion des

¹⁾ Der Firma Schering-Kahlbaum, Werk Eberswalde, sind wir für die freundliche Überlassung von β -Pinen zu großem Dank verpflichtet. M. Lipp.

²⁾ Ann. Chem. **356**, 239 (1907); **357**, 59 (1907).

³⁾ Vgl. Enolisierung des Camphers; M. Bredt-Savelsberg, Dies. Journ. **107**, 65 (1924), anderer Ketone: Grignard u. Savard, Chem. Zentralbl. **1927**, I, 2997.

Nopinons, die bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid eine untergeordnete Rolle spielen, treten beim Äthylmagnesiumbromid stärker hervor und beherrschen den Verlauf der Reaktion beim n-Propylmagnesiumbromid. Daher gewinnt man neben tert.-n-Propylnopinol beträchtliche Mengen Nopinon zurück, dem etwas α -Nopinol beigemischt ist. Bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Nopinon tritt als störendes Produkt einer Nebenreaktion Dibenzyl auf; die Ausbeute an tertiärem Benzylnopinol beläuft sich trotzdem auf 41 %. Die besten Ausbeuten an homologem tertiären Nopinol hat die Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Nopinon ergeben, nämlich 66,4 %, trotz der Bildung des dem Dibenzyl entsprechenden Diphenyls. Die Grignardierung des Nopinons mit α - und β -Naphthylmagnesiumbromid wird gestört durch Naphthalin und Naphthol liefernde Nebenreaktionen (Enolisierung des Nopinons, Sauerstoffaufnahme der magnesiumorganischen Verbindung). Trotzdem sind die Ausbeuten an tertiären Naphthylnopinolen nicht schlecht, nämlich 40 % für die α - und 33 % für die β -Verbindung.

Beim Nopinol kennt man zwei diastereomere Formen¹⁾, die α -Verbindung, Schmp. 102°, $[\alpha]_D - 5,32^\circ$ (in Äther) und die β -Verbindung, Schmp. 5—6°, $[\alpha]_D - 15,03^\circ$ (in Äther). Die beiden Formen unterscheiden sich durch die Stellung der OH-Gruppe bzw. des H-Atoms an C-Atom 4: das Hydroxyl kann der gem-Dimethylgruppe zugewandt oder von ihr abgewandt sein. Die gleiche Isomerie müßte auch bei den homologen Nopinolen auftreten. Wir haben aber nur im Falle des tertiären Phenylnopinols die beiden Formen herausarbeiten können. In den anderen Fällen ist kein Anhaltspunkt für die Bildung einer zweiten Form gefunden worden. Beim Benzylnopinol ist allerdings eine Entscheidung über die sterische Einheitlichkeit wegen des flüssigen Aggregatzustandes nicht möglich. Das von A. Lipp²⁾ bei der Permanganatoxydation von Pinan erhaltene Methylnopinol vom Schmp. 79° bildet sich nicht bei der Grignardierung von Nopinon. Daß es sich bei den beiden Formen des tertiären Phenylnopinols tatsächlich um Diastereomere handelt, geht aus den Werten der

¹⁾ Ann. Chem. 356, 237 (1907).

²⁾ Ber. 56, 2104 (1923).

optischen Drehung und dem Verhalten der beiden tertiären Alkohole bei der Wasserabspaltung hervor: aus beiden entsteht das gleiche Kohlenwasserstoffgemisch. Ebensowenig aber wie bei den beiden Nopinolen und den beiden tertiären Methylnopinolen ist bei diesen tertiären Phenylnopinolen die Zuordnung zu einer bestimmten Konfiguration möglich. Bemerkenswert ist jedoch, daß das niedrigschmelzende Phenylnopinol (Schmp. 59—60°) nach längerem Liegen eine Trübung seiner prachtvollen tafeligen Krystalle zeigt. Die von der Oberfläche abgelösten Teilchen schmelzen von 58—63°, also genau so wie das rohe Phenylnopinol aus dem Grignard-Ansatz, aus dem neben dem Phenylnopinol vom Schmp. 59—60° auch das vom Schmp. 116—117° gewonnen worden ist. Da sich bei der Wasserabspaltung zwischen den beiden Diastereomeren keine wesentlichen Unterschiede ergeben haben, ist diese meist mit dem Gemisch der beiden ausgeführt worden.

Auf eine Farbreaktion möchten wir noch hinweisen, weil sie uns bei der Auffindung der homologen tertiären Nopinole in den verschiedenen Fraktionen der aufzuarbeitenden Grignard-Ansätze gute Dienste geleistet hat: mit konz. Schwefelsäure entstehen intensive Färbungen bei Anwesenheit eines tertiären Nopinols. Bei diesen handelt es sich offenbar um Halochromie-Erscheinungen des unter dem Einfluß der Schwefelsäure unter Brückenaufriechung gebildeten substituierten Cyclohexadiens, da auch die monocyclischen Umwandlungsprodukte der tertiären Nopinole die Farbreaktion zeigen. Daß es sich bei den Einwirkungsprodukten von Grignard-Reagens auf Nopinon wirklich um die normalen Reaktionsprodukte, also die tertiären homologen Nopinole handelt, geht daraus hervor, daß sie sich gesättigt verhalten und beim Schütteln ihrer Ligroinlösung mit wäßriger Chromsäure diese nicht reduzieren, sondern mit ihr tiefrot gefärbte, ligroinlösliche Verbindungen geben: Chromsäureester, ein Verhalten, das Wienhaus als charakteristisch für tertiäre Alkohole angegeben hat¹⁾. Wir haben die unbeständigen Chromsäureester nicht isoliert.

In der Tab. 1 sind die gewonnenen tertiären homologen Nopinole mit ihren Eigenschaften zusammengestellt.

II. Einwirkung

von wasserabspaltenden Mitteln auf die tertiären Nopinole

Diese homologen tertiären Nopinole haben wir in erster Linie auf ihr Verhalten gegenüber wasserabspaltenden Mitteln

¹⁾ Ber. 47, 324 (1914).

Tabelle I

Angewandte Mg-organische Verbindung	Ausbeute bezogen auf Nopinon	Tertiäres homologes Nopinol	Schmp.	$[\alpha]_D$	Färbung mit konz. Schwefelsäure
Methylmagnesiumjodid	51 %	tert. Methylnopinol	58 bis 59°	-2,30° (abs. Äther) c=9,554; t=17°	orange gelb
—	—	isomeres tert. Methylnopinol	79°	-24,39° (abs. Äther)	nicht untersucht
Äthylmagnesiumbromid	22 %	tert. Äthylnopinol	44 bis 45°	+3,87° (abs. Äther) c=8,779; t=17°	orange gelb
n-Propylmagnesiumbromid	11 %	tert. n-Propylnopinol	41 bis 42°	+10,57° (abs. Äther) c=5,582; t=17°	orange gelb
Benzylmagnesiumchlorid	41 %	tert. Benzylnopinol	fl.	+10,41° (Cyclohexan) c=15,84; t=20°	orange gelb
Phenylmagnesiumbromid	66,4 %	tert. Phenylnopinole	1. 59 bis 60°	+7,91° (abs. Äther) c=5,933; t=16°	rot
			2. 116 bis 117°	+24,5° (abs. Äther) c=10,34; t=16°	rot
β -Naphthylmagnesiumbromid	33 %	tert. β -Naphthylnopinol	121 bis 122°	+43,90° (Benzol) c=5,012; t=20°	rotviolett
α -Naphthylmagnesiumbromid	40 %	tert. α -Naphthylnopinol	163 bis 164°	+84,30° (Benzol) c=5,754; t=20°	violett

untersucht, da wir gehofft haben, von ihnen aus zu substituierten Apopininen zu gelangen. In der Literatur liegen zwei Angaben vor über H₂O-Abspaltung aus hierher gehörenden Verbindungen mit Stellung der OH-Gruppe am C-Atom 4:

1. Komppa und Hasselström erhalten aus Nopinol bei der Dehydratation das normale Reaktionsprodukt: Apopin¹⁾.

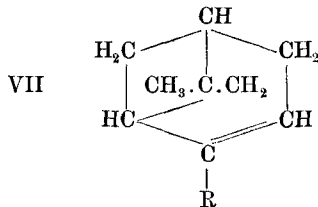
2. Wallach²⁾ gelingt es dagegen nicht, tertiäres Methylnopinol zum Pinen zu dehydratisieren. Vielmehr setzt sich

¹⁾ Komppa u. Hasselström, Chem. Zentralbl. 1931, II, 1412.

²⁾ Ann. Chem. 352, 240 (1907); 360, 91 (1908); vgl. a. Murayama u. Abe, Chem. Zentralbl. 1924, I, 2876: Bildung von α -Terpinen aus Pinen und Oxalsäure.

das Reaktionsprodukt aus monocyclischen Kohlenwasserstoffen zusammen, nämlich aus dem primär sich bildenden Limonen und seinen weiteren Umwandlungsprodukten, in die es unter dem Einfluß der sauern Dehydratationsmittel übergeht. Unter ihnen ist α -Terpinen mit Hilfe seines Nitrosits nachgewiesen worden.

Dieses Verhalten eines tertiären Nopinols ist nun, wie wir festgestellt haben, nicht auf Methylnopinol beschränkt, sondern typisch für die von uns dargestellten tertiären homologen Nopinole mit Ausnahme des α -Naphthylnopinols, das am Schluß gesondert behandelt wird. In keinem Fall haben wir bei der direkten Abspaltung von Wasser aus ihnen Verbindungen mit unverändertem Piceanring, also Homo-apopinene VII erhalten können; selbst unter den mildesten Bedingungen findet Aufrichtung der Brücke statt.



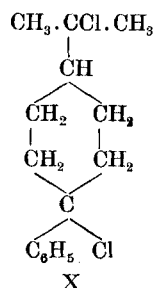
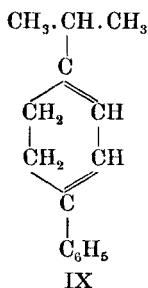
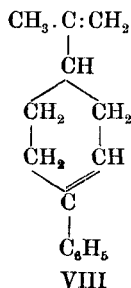
Den Wallachschen Versuch mit tertiärem Methylnopinol haben wir nicht wiederholt; dagegen haben wir tertiäres Methylnopinol mit Tierkohle auf 220° im Bombenrohr erhitzt, also nach der Methode gearbeitet, nach der Lipp und Buchkremer aus Isoborneol quantitativ Camphen erhalten haben¹⁾. Unser Reaktionsprodukt hat nur aus Cymol bestanden²⁾. Die Reaktionsbedingungen sind also viel zu energisch.

Als Dehydratationsmittel haben wir Oxalsäure, in einem Fall auch Zinkchlorid, angewandt. Am eingehendsten sind die beiden stereoisomeren tertiären Phenylnopinole untersucht worden. Aus Beiden entstehen mit Oxalsäure monocyclische Kohlenwasserstoffe, die bis auf die optische Drehung in allen Eigenschaften übereinstimmen, stark ungesättigt und sauerstoffempfindlich sind. Ihre hohe Molekularrefraktion und ihre Fähigkeit, pro Mol. 2 Mol. H₂ aufzunehmen unter Bildung eines optisch inaktiven Kohlenwasserstoffs C₁₅H₂₂, legen die Ver-

¹⁾ Ann. Chem. 480, 298 (1930).

²⁾ Vgl. Cymolbildung aus Pinen über Limonen, Chem. Zentralbl. 1934, I 43.

mutung nahe, daß es sich in der Hauptsache um ein dem Limonen entsprechendes $\Delta^{1,7}$ -(9)-Cyclohexadien der Formel VIII handelt. Neben diesem Kohlenwasserstoff muß aber auch noch eine Verbindung mit konjugierten Doppelbindungen vorliegen, da mit Maleinsäureanhydrid ein gut charakterisiertes Addukt erhalten werden kann. Wie weiter unten ausgeführt werden wird, fassen wir dieses Wasserabspaltungsprodukt als ein dem α -Terpinen analoges $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien auf, das seiner Formel (IX) nach optisch inaktiv sein muß. Welcher dieser beiden Formen das aus dem Kohlenwasserstoff in schlechter Ausbeute, aus dem tertiären Phenylpinol in fast quantitativer Ausbeute zu gewinnende optisch inaktive Dihydrochlorid zuzuordnen ist, haben wir nicht entschieden. Da aus Pinen mit HCl Dipentendihydrochlorid entsteht und es naheliegt, im tertiären Phenylpinol bei HCl-Einwirkung eine analoge Aufspaltung der Brücke anzunehmen, möchten wir mit Vorbehalt dem Dihydrochlorid Formel X erteilen. Das gleiche Dihydrochlorid erhält man auch aus dem Kohlenwasserstoff, der kurzer Einwirkung von ZnCl_2 in Benzollösung auf tertiäres Phenylpinol seine Entstehung verdankt, obwohl dieser sich durch seine geringere Drehung und seine höhere Molekularrefraktion von dem mit Oxalsäure gewonnenen Kohlenwasserstoff unterscheidet. Bei längerem Behandeln mit ZnCl_2 geht die Drehung des Kohlenwasserstoffs zurück, ebenso seine Fähigkeit, das kristallisierte Dihydrochlorid zu bilden. Da offenbar mit ZnCl_2 tiefgreifende Umwandlungen eintreten, haben wir diese Reaktion nicht weiter untersucht.



Tertiäres Benzyl- und tertiäres Naphthylpinol sind ebenfalls mit Oxalsäure dehydratisiert worden. Dabei entsteht

aus Benzylpinolinol ein flüssiger, aus β -Naphthylpinolinol ein fester Kohlenwasserstoff. Auch diese beiden Kohlenwasserstoffe sind stark ungesättigt, luftempfindlich und werden durch HCl in die gleichen Dihydrochloride verwandelt, die sich auch aus den tertiären Nopinolen mit HCl bilden. Tertiäres Äthyl- und tertiäres n-Propylpinolinol haben wir nicht der Wasserabspaltung unterworfen, da es nach den angeführten Versuchen unwahrscheinlich ist, daß sie dabei in homologe Apopinene übergehen¹⁾. Die nachfolgende Tab. II enthält eine kurze Zusammenstellung der erhaltenen Kohlenwasserstoffe und ihrer Eigenschaften. Anzuführen ist noch, daß sie die gleichen Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure geben wie die Ausgangsnopinole; deshalb schreiben wir diese Reaktion nicht dem Pinansystem zu sondern einem Cyclohexadienring (vgl. S. 111).

Da die erhaltenen Kohlenwasserstoffe 1—5 monocyclisch gebaut sind, scheiden sie für weitere Untersuchungen über die Umlagerungsfähigkeit des Pinansystems aus.

III. Versuche, die tertiären homologen Nopinole zu verestern

Wir haben die Veresterung der tertiären Nopinole mit dem Ziel unternommen, aus den Estern durch Zersetzung homologe Apopinene zu erhalten, oder die Ester der tertiären Alkohole in Ester sekundärer Alkohole mit anderem Kohlenstoffskelett umzulagern. Sowohl anorganische wie organische Säuren haben wir in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen: nämlich Salzsäure, Borphosphorsäure, Borsäure einerseits, Essigsäure und Maleinsäure andererseits. Bei der Einwirkung von HCl in absolut ätherischer Lösung auf Methyl-, Benzyl-, Phenyl- und β -Naphthylpinolinol entstehen Dihydrochloride der allgemeinen Formel $R.C_9H_{15}Cl_2$ ($R = CH_3, C_7H_7, C_6H_5, \beta-C_{10}H_7$), die gut krystallisieren, aber sich zum Teil nach längerem Liegen zersetzen. In Tab. III sind sie zusammengestellt. Alle Dihydrochloride sind optisch inaktiv und geben mit konz. Schwefelsäure die gleichen Farbreaktionen wie die zur Darstellung verwandten tertiären Nopinole. Ihre Bruttoformel sowie die Tatsache, daß sie, wenn auch in schlechter Ausbeute, aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhalten

¹⁾ Vgl. Wallach, Ann. Chem. **360**, 91 (1908).

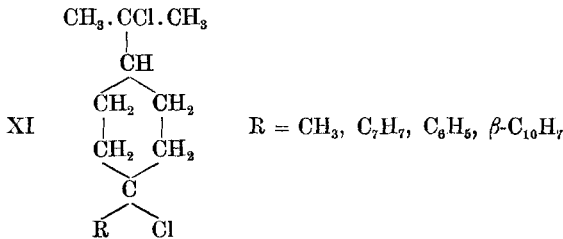
Tabelle II

Kohlenwasserstoff aus tertiärem	Siedepunkt u. Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$	Umsetzung mit HCl (vgl. Tab. III)	Katalytische Hydrierung	Umsetzung mit Malein- säureanhydrid (vgl. Tab. IV)	Bemerkungen
1. Methylinopinol Schmp. 58—59° mit Ameisensäure	175—179° Terpinen 179—182° Terpinolen	—	—	—	—	Wallach, Ann. Chem. 356, 243 (1907).
2. Phenylinopinol Schmp. 59—60° mit Oxalsäure	119—120° (1,2 mm) flüssig	-40,78° (Benzol; c = 4,788)	Dihydrochlorid $C_{15}H_{30}Cl_2$; Schmp. 86°	$C_{15}H_{32}$; Sdp. _{1,4} 105—106°	gibt ein Addukt	mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung wie Phenylinopinol
3. Phenylinopinol Schmp. 116—117° mit Oxalsäure	118—119° (1,0 mm) flüssig	-13,61° (Benzol; c = 11,602)	Dihydrochlorid $C_{15}H_{30}Cl_2$; Schmp. 86°	$C_{15}H_{32}$; Sdp. _{1,3} 104—106°	gibt das gleiche Addukt wie unter 2.	mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung wie Phenylinopinol
4. Benzylinopinol flüssig mit Oxalsäure	124—125° (1,5 mm) flüssig	—	Dihydrochlorid $C_{16}H_{32}Cl_2$; Schmp. 110,5—111°	—	gibt ein Addukt	nicht analysen- rein erhalten
5. β -Naphthylinopinol Schmp. 121—122° mit Oxalsäure	196—197° (1,2 mm) Schmp. 63—64°	—	Dihydrochlorid $C_{19}H_{34}Cl_2$; Schmp. 107—107,5°	—	gibt ein Addukt	mit konz. H_2SO_4 violette Fär- bung wie β - Naphthylinopinol nicht analysen- rein erhalten
6. α -Naphthylinopinol Schmp. 163—164° mit Oxalsäure	161—162° (0,8 mm) flüssig	-28,6° (Benzol; c = 7,1)	Monohydrochlorid $C_{19}H_{31}Cl$; Schmp. 99—99,5°	—	gibt kein Addukt	mit konz. H_2SO_4 Färbung wie α - Naphthylinopinol

Tabelle III

Mit HCl gewonnenes Dihydrochlorid aus tertiärem	Schmp. in °	$[\alpha]_D$	Verhalten gegen Brom in CCl_4	Bemerkungen
Methylnopinol (Dipentendihydrochlorid)	etwa 50	} inakt.	} ge-sättigt	beständig zersetzt " bei längerem Aufbewahren desgl.
Benzylnopinol	111			
Phenylnopinol	86			
β -Naphthylnopinol	107			
Mit PCl_5 dargestelltes Monohydrochlorid aus tertiärem				
Phenylnopinol	flüssig	links-drehend	un-gesättigt	sehr unbeständig, daher nicht rein erhalten; gibt mit HCl das Dihydrochlorid Schmp. 86°
β -Naphthylnopinol	100	- 101°	un-gesättigt	sehr zersetzlich, daher nicht stimmende Cl-Bestimmung. Gibt mit HCl das Dihydrochlorid Schmp. 107°

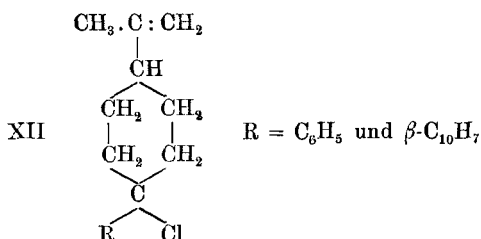
werden können, verlangen eine Formulierung als monocyclische Verbindungen. Wir möchten sie vorbehaltlich weiterer Beweise als Analoga des Dipentendihydrochlorids (XI) (vgl. S. 114) auffassen:



Beim Phenyl und beim β -Naphthylnopinol haben wir versucht, durch direkten Austausch der OH-Gruppe gegen Chlor zu einem dem wahren Pinenchlorhydrat¹⁾ analogen Chlorid zu gelangen. Es entstehen in der Tat aus den beiden tertiären

¹⁾ Meerwein u. van Emster, Ber. 55, 2521 (1922); Meerwein u. Forster, dies. Journ. 147, 83 (1936).

Alkoholen Chloride, die optisch aktiv sind, aber infolge ihres stark ungesättigten Verhaltens und ihrer Zersetzlichkeit nicht mehr dem Pinansystem zugeordnet werden dürfen, sondern wie die Dihydrochloride monocyclisch gebaut sein müssen, wahrscheinlich nach Formel XII (vgl. Tab. III, zweiter Abschnitt). Demnach ist mit ihnen eine Umlagerung analog dem Übergang „wahres Pinenchlorhydrat“ \rightarrow Bornylchlorid nicht durchführbar. Dagegen entstehen aus ihnen bei Einwirkung von trockener Salzsäure die gleichen inaktiven Dihydrochloride, die man auch aus den tertiären homologen Nopinolen mit Salzsäure



direkt erhält. Zu diesen Versuchen ist zu bemerken, daß Wallach¹⁾ bei der Einwirkung von PCl_5 auf tertiäres Methylnopinol auch nicht Pinenchlorid oder sein Umlagerungsprodukt Bornylchlorid, sondern ein flüssiges, sehr zersetzliches Chlorid der ungefähren Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, wahrscheinlich ein monocyclisches ungesättigtes Chlorid, erhalten hat. Es scheint demnach, daß die tertiären Nopinole mit $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 und $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$, die OH-Gruppe in einer für den Austausch gegen Chlor und die damit verbundene Umlagerung in dem Bornylchlorid analoge Verbindungen ungünstigen Stellung enthalten. Das zeigt sich auch in dem Mißerfolg beim Versuch der Umlagerung von tertiärem Methylnopinol in Borneol mit Borphosphorsäure. Pinen läßt sich mit Borphosphorsäure in Borneol umwandeln²⁾, wahrscheinlich über einen labilen Borphosphorsäureester des Pinenchlorhydrats. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhält man, ausgehend vom tertiären Methylnopinol, das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Bezüglich der Versuche, den Essigsäure- und Borsäureester des Phenylnopinols zu gewinnen, sei auf die Beschreibung der Versuche verwiesen.

¹⁾ Ann. Chem. 356, 246—249 (1907).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1933, II, 2056.

IV. Maleinsäureanhydrid-Addukte.

Unter den verschiedenen Substanzen, die wir auf ihre Fähigkeit, die tertiären Nopinole in Ester überzuführen, untersucht haben, nimmt das Maleinsäureanhydrid eine Sonderstellung ein. Bei seiner Anwendung sind wir von der Erwägung ausgegangen, daß es entweder saure Ester liefern oder als mildes Wasserabspaltungsmittel wirken und so zu den gewünschten Kohlenwasserstoffen führen würde. Es wirkt auch tatsächlich als Wasserabspaltungsmittel; gleichzeitig wird aber die Brücke aufgespalten, und zwar derart, daß die zweite Doppelbindung in Konjugation zur ersten tritt. Mit diesen Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen reagiert nun das Maleinsäureanhydrid weiter unter Bildung von Addukten, wie sie Diels und Alder¹⁾ bei ihren Diensynthesen mit Maleinsäureanhydrid erhalten haben. Die gleichen Addukte, die aus den tertiären Nopinolen entstehen, gewinnt man auch bei der Behandlung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäureanhydrid. Tab. IV gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Addukte.

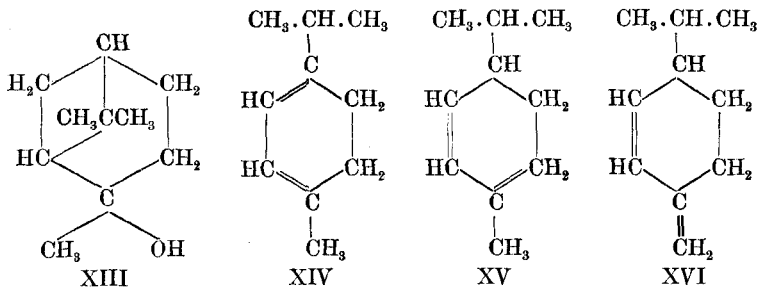
Tabelle IV

Maleinsäureanhydrid-Addukt aus	Bruttoformel	Schmp.	Imid	Schmp.	Bemerkungen
tert. Methylnopinol. . .	$C_{14}H_{18}O_3$	61°	$C_{14}H_{19}O_2N$	156°	} Na-Salz d. freien Säure schwer löslich in H_2O
tert. Benzylnopinol. . .	$C_{20}H_{22}O_3$	139°	$C_{20}H_{23}O_2N$	183°	
tert. Phenylnopinol. . .	$C_{19}H_{20}O_3$	172°	—	—	
tert. β -Naphthylnopinol	$C_{23}H_{22}O_3$	201°	—	—	} Na-Salz d. freien Säure leicht löslich in H_2O
Nopinol	$C_{13}H_{16}O_3$	107— 108°	—	—	

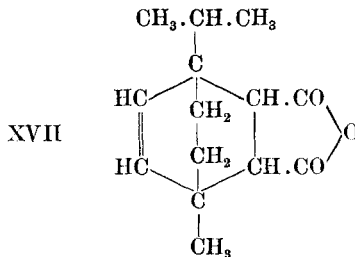
Zur Aufklärung der Konstitution dieser Addukte haben wir das Addukt aus tertiärem Methylnopinol verwandt; denn die aus diesem Alkohol (XIII) bei der Wasserabspaltung und Brückenaufriechung möglicherweise gebildeten Kohlenwasserstoffe sind alle bekannt. Für die Diensynthese kommen nur die Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen in Betracht. Wenn man ferner die naheliegende Annahme macht,

¹⁾ Umfangreiche Literatur; vgl. Ann. Chem. 460, 98 (1927); Ber. 69, A. 195 (1936).

daß die eine der beiden Doppelbindungen von C-Atom 4 ausgehen muß, so bleiben für die Konstitutionsermittlung: α -Terpinen (XIV), α -Phellandren (XV) und β -Phellandren (XVI) übrig.



Die Addukte des α -Terpinens (Schmp. 56°) sowie des α -Phellandrens (Schmp. 127—127,5°) sind von Koch¹⁾ bzw. von Diels und Alder²⁾ gewonnen worden. Wir haben beide nach den vorliegenden Angaben hergestellt und mit dem Addukt aus Methylnopinol verglichen. Dabei hat sich zwischen dem α -Terpinen-Addukt, nachdem sein Schmelzpunkt durch Reinigung auf 60—61° erhöht worden ist³⁾, und dem Addukt aus Methylnopinol völlige Übereinstimmung ergeben, die sich auch bei den aus ihnen gewonnenen Imiden zeigt. Wir schreiben daher dem Addukt aus Methylnopinol und Maleinsäureanhydrid Struktur XVII zu, die Koch¹⁾ aus analogen Diels-Alder'schen Versuche abgeleitet, allerdings trotz einer Reihe von Umsetzungen nicht streng bewiesen hat.



Aus einer kürzlich von Alder und Rickert³⁾ veröffentlichten Arbeit über die Wasserabspaltung aus α -Terpineol ergibt sich für unsere Untersuchungen zweierlei:

¹⁾ Dissertation Kiel 1932; vgl. Alder u. Rickert, Ber. 70, 1364 (1937).

²⁾ Ann. Chem. 460, 104 (1927).

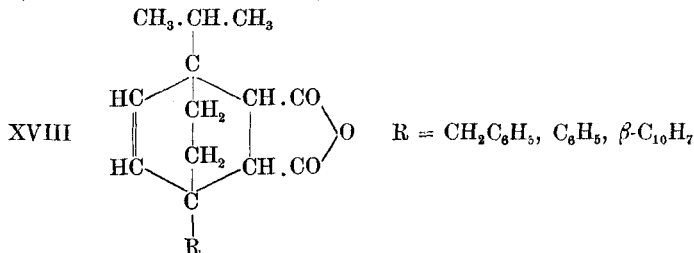
³⁾ Vgl. Alder u. Rickert, Ber. 70, 1364 (1937).

1. Das α -Terpinen-Addukt von Koch mit dem Schmp. 56° ist nicht ganz rein gewesen, da neben α -Terpinen in geringer Menge ein zweiter Kohlenwasserstoff mit konjugierten Doppelbindungen entsteht. Wir haben erst nach sorgfältiger Fraktionierung des α -Terpinens vor seiner Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid den Schmp. 60–61° gefunden.

2. Da sich aus dem Verhalten des α -Terpinens gegenüber Acetylendicarbonsäureester „der noch ausstehende Beweis für seine Fähigkeit zu normalen Diensynthesen“ ergibt, halten wir Formel XVII von Koch für gesichert und erteilen sie demnach auch dem Umsetzungsprodukt von tertiärem Methylpinol mit Maleinsäureanhydrid.

Wir haben auch β -Phellandren mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt, aber nur ein hochmolekulares Addukt erhalten. Pinen dagegen wird durch Maleinsäureanhydrid nicht verändert. Bezüglich des Verhaltens von Borneol, Isoborneol und Camphenhydrat gegenüber Maleinsäureanhydrid vgl. die Beschreibung der Versuche.

Da die aus tertiärem Benzyl-, Phenyl- und β -Naphthylpinol gewonnenen Addukte in Entstehungsweise und Eigenschaften dem Addukt aus tertiärem Methylpinol sehr ähnlich sind, möchten wir sie analog formulieren:



Alle Addukte reagieren ungesättigt gegen Permanganat in sodaalkalischer Lösung; dagegen nehmen sie in der Kälte in CCl₄ nur äußerst träge Brom auf.

Um festzustellen, ob bei der Bildung von Maleinsäureanhydrid-Addukten aus den tertiären Nopinolen die tertiäre Stellung der OH-Gruppe wesentlich ist, haben wir den sekundären Alkohol Nopinol¹⁾ mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Dabei ist neben dem neutralen Maleinsäureester²⁾ auch das

¹⁾ Wallach, Ann. Chem. 356, 236 (1907).

²⁾ Die Bildung des Komppa-Hasselströmschen Apopinens haben wir bei dieser Umsetzung nicht beobachtet (vgl. S. 112).

Addukt $C_{13}H_{16}O_3$, also das niedere Homologe des Methyl-nopinol-Adduktes, entstanden, dessen freie Säure zum Unterschied von den übrigen Addukten ein in H_2O leicht lösliches Natrium-Salz bildet (vgl. Tab. IV). Die Bildung von Maleinsäureanhydrid-Addukten aus Nopinolen beruht also auf der bei der H_2O -Abspaltung erfolgenden Umwandlung des Pinansystems in ein monocyclisches System mit konjugierten Doppelbindungen, das mit dem Maleinsäureanhydrid reagieren kann.

V. Umsetzungen des α -Naphthynopinols

Während die Darstellung des α -Naphthynopinols genau so verläuft wie die der übrigen tertiären Nopinole, ist das Verhalten des α -Naphthynopinols gegenüber HCl so verschieden von dem der anderen tertiären Nopinole, daß wir es gesondert beschreiben. Der mittels Oxalsäure aus α -Naphthynopinol dargestellte optisch aktive Kohlenwasserstoff ist offenbar ein Gemisch, das stark ungesättigte Anteile und geringe Mengen der das später beschriebene Monohydrochlorid liefernden Substanz enthält. Ein Maleinsäureanhydrid-Addukt läßt sich nicht aus ihm gewinnen, ebensowenig wie aus dem tertiären α -Naphthynopinol selbst. Das Wasserabspaltungsprodukt scheint also in der Hauptmenge aus dem Limonen-Analogen (XIX) zu bestehen.

Bei der Umsetzung des tertiären α -Naphthynopinols mit Salzsäure bildet sich merkwürdigerweise nicht ein Dihydrochlorid, sondern ein Monohydrochlorid $C_{18}H_{21}Cl$ vom Schmelzpunkt $99,5^\circ$. Es ist optisch inaktiv und reagiert gesättigt gegen Brom. Wir haben die verschiedensten Versuche gemacht, das Chloratom durch die OH -Gruppe oder den Acylrest zu ersetzen, stets nur mit dem Erfolg, daß entweder das Monohydrochlorid unverändert zurückgewonnen worden ist oder sich ein Kohlenwasserstoffgemisch gebildet hat. So wirkt z. B. Silberacetat salzsäureabspaltend: man erhält ein Kohlenwasserstoffgemisch, von dem ein Teil mit HCl unter Rückbildung des Monohydrochlorids reagiert. Gebrannter Kalk läßt das Monohydrochlorid unverändert; beim Versuch, es mit Magnesium in die magnesiumorganische Verbindung zu verwandeln, erhält man einen nur schwach ungesättigt reagierenden Kohlenwasserstoff, Schmelzpunkt $40-42^\circ$, aus dessen Analyse keine eindeutige Formel

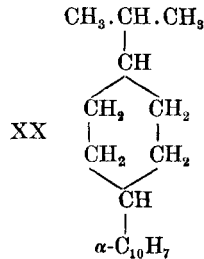
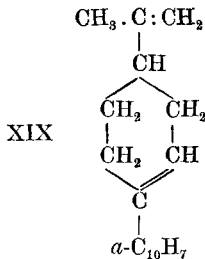
abgeleitet werden kann. Bei vorsichtiger Behandlung des Monohydrochlorids mit Natriumäthylat dagegen kann man einen einheitlichen Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{20}$, Schmp. $55 - 56^\circ$, herausarbeiten, der ganz schwach ungesättigt gegen Brom reagiert, optisch inaktiv ist und in das Monohydrochlorid zurückverwandelt werden kann. Ferner hat die Behandlung des Monohydrochlorids mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze ein eindeutiges Ergebnis gezeitigt: es entsteht dabei ein optisch inaktiver gesättigter Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{19}H_{24}$, der also der monocyclischen Reihe angehört. Wir haben auch α -Naphthylnopinol mit PCl_5 umgesetzt und dabei ein aktives Monohydrochlorid, Schmp. $90 - 90,5^\circ$ erhalten, das mit Natriumäthylat in einen aktiven Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{20}$, Schmp. $50,5 - 51^\circ$ verwandelt wird, der sich ebenso wie der inaktive Kohlenwasserstoff aus dem inaktiven Monohydrochlorid gegen Brom nur schwach ungesättigt verhält. Die Umsetzungen des tertiären α -Naphthylnopinols bzw. seines Chlorids seien in Tab. V zusammengestellt.

Tabelle V

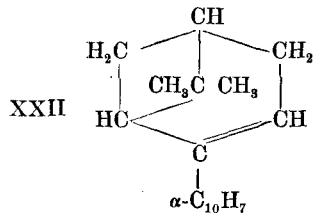
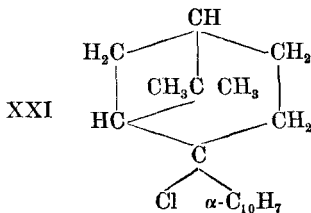
Umsetzung	Reaktionsprodukt	Bruttoformel	$[\alpha]_D$	Schmp.	Bemerkungen
tert. α -Naphthylnopinol m. Oxalsäure	Kohlenwasserstoffgemisch	—	$-28,6^\circ$	fl.	stark unges. gegen Brom
tert. α -Naphthylnopinol m. Maleinsäureanhydrid	desgl.	—	—	fl.	desgl.
tert. α -Naphthylnopinol m. HCl in absol. Äther	Monohydrochlorid	$C_{19}H_{21}Cl$	inakt.	$99,5^\circ$	gesättigt gegen Brom
tert. α -Naphthylnopinol m. PCl_5 in Ligroin	Monohydrochlorid	$C_{19}H_{21}Cl$	-133°	90°	desgl.
inaktives Monohydrochlor. mit $NaOC_2H_5$	Kohlenwasserstoff	$C_{19}H_{20}$	inakt.	57°	schwach unges. gegen Brom
aktives Monohydrochlorid mit $NaOC_2H_5$	Kohlenwasserstoff	$C_{19}H_{20}$	$-88,9^\circ$	50°	desgl.
inaktives Monohydrochlor. mit Na und Alkohol	Kohlenwasserstoff	$C_{19}H_{24}$	inakt.	fl.	gesättigt gegen Brom

Vergleicht man die Eigenschaften der Umsetzungsprodukte des tertiären α -Naphthylnopinols untereinander und mit den entsprechenden Verbindungen aus den andern tertiären Nopi-

nolen, so kann man sagen, daß der größere Teil des mit Oxalsäure gewonnenen Kohlenwasserstoffs sowie die aus dem Monohydrochlorid dargestellte Verbindung $C_{19}H_{24}$ ganz sicher monocyclisch sind und wahrscheinlich durch Formel XIX und XX wiedergegeben werden:



Was die gesättigt reagierenden Monohydrochloride und die aus ihnen erhaltenen schwach ungesättigten Kohlenwasserstoffe angeht, so neigen wir dazu, sie als wahre Apopinan- bzw. -pinen-Derivate zu formulieren: XXI und XXII.



Denn ein monocyclisches Monohydrochlorid, wie z. B. das aus β -Naphthylpinol, müßte ungesättigt reagieren und sich in ein Dihydrochlorid verwandeln lassen. Das Chloratom des Monohydrochlorids ist sicher tertiär gebunden, weil es sich nicht durch eine andere Gruppe ersetzen läßt, sondern leicht als HCl abgespalten wird. Wir haben auch die Formel eines Umlagerungsproduktes wie α -Naphthyl-apobornyl-chlorid in Betracht gezogen; gegen sie spricht aber, daß das Monohydrochlorid die gleiche Farbreaktion gibt wie der monocyclische ungesättigte Kohlenwasserstoff, also in diesen leicht übergehen kann, eine Eigenschaft, die der Apocamphanring wohl kaum besitzt, sowie ferner, daß die Reduktion mit Natrium und Alkohol den monocyclischen Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{24}$ liefert. Das Reagens scheint zuerst energisch salzsäureabspaltend zu wirken und

dabei den Übergang in das monocyclische System zu veranlassen, das dann vollständig hydriert wird.

Daß die Kohlenwasserstoffe XXII (Schmp. 57° und 50°) nur schwach ungesättigt gegen Brom reagieren, während Pinen begierig Brom aufnimmt, ist wohl dem Einfluß des α -Naphthylrestes zuzuschreiben. Eine Ozonisierung des inaktiven Kohlenwasserstoffes hat zu verharzten Produkten geführt. Der Beweis für unsern Konstitutionsvorschlag steht also noch aus.

Zusammenfassend kann man sagen, daß mit Ausnahme des α -Naphthyls ein Substituent in 4-Stellung neben einer OH-Gruppe in 4-Stellung im Apopinan die Beständigkeit des Ringsystems bei den Umsetzungen, vor allem bei der Wasserabspaltung ungünstig beeinflußt. In dem Augenblick, wo sich die OH-Gruppe zur Ausbildung der Doppelbindung ablöst, wird auch die Bindung 7,3 zerrissen und nicht wieder zu einem bicyclischen System (z. B. 7,4) angeknüpft, sondern die Brücke richtet sich auf. Dadurch entstehen monocyclische Kohlenwasserstoffgemische, aus denen ein Anteil, der die Doppelbindungen in 1- und 3-Stellung, also in α -Terpinen-Stellung, besitzt, als Maleinsäureanhydrid-Addukt abgetrennt werden kann. Daß die tertiären Nopinole die gleichen Addukte mit Maleinsäureanhydrid ergeben, beruht auf der wasserabspaltenden Wirkung des Maleinsäureanhydrids, der in erster Phase der Reaktion der additionsfähige Kohlenwasserstoff seine Entstehung verdankt. Ganz ähnlich ist die Bildung der Hydrochloride zu erklären: beim Ersatz der OH-Gruppe durch Chlor löst sich gleichzeitig die Brücke unter Ausbildung einer Doppelbindung. Diese bleibt bei der Umsetzung mit PCl_5 erhalten (Monohydrochlorid aus β -Naphthylpinol), sättigt sich dagegen bei Anwendung von HCl mit diesem ab: Dihydrochloride aus Benzyl-, Phenyl- und β -Naphthylpinol.

Beschreibung der Versuche

I. Tertiäre Nopinole

a) Methylpinol

5,5 g (etwas mehr als $\frac{1}{5}$ Mol.) Magnesiumspäne werden in einem 0,5 Liter Rundkolben mit wenig abs. Äther bedeckt. Durch einen Tropftrichter läßt man 20 g Methyljodid in 150 ccm abs. Äther gelöst langsam zu den Magnesiumspänen zutropfen. Bei Beginn der Reaktion tritt Er-

wärmung und Sieden des Lösungsmittels auf. Durch Zutropfenlassen weiterer Methyljodidlösung regelt man die Reaktionsgeschwindigkeit so, daß die Reaktion nicht zu stürmisch verläuft. Sonst bilden sich nämlich vor allem bei den höheren Homologen unerwünschte Nebenprodukte, die nicht immer leicht von dem tertiären Nopinol zu trennen sind.

Nach vollständiger Umsetzung von CH_3J und Mg wird die im Kolben befindliche Lösung von außen mit Kältemischung gekühlt und 28 g Nopinon¹⁾ ($\frac{1}{5}$ Mol) in 50 ccm abs. Äther langsam zu dem Methylmagnesiumjodid zugegeben. Hierbei muß man die Lösung ständig umschütteln, damit sich das Keton schnell und gleichmäßig verteilt und sofort umsetzt; denn es hat sich gezeigt, daß das Nopinon äußerst heftig mit Grignardverbindungen reagiert. Das Reaktionsgemisch läßt man noch 2—3 Stunden unter Rückfluß sieden. Die Zersetzung der Grignardverbindung geschieht frühestens nach 12 Stunden und zwar mit Eiswasser. Wenn es eben möglich ist, vermeidet man hierbei die Anwendung von Säure, da diese eine Aufrichtung der Kohlenstoffbrücke in den Nopinolen bewirken kann²⁾. Von den bei der Zersetzung entstandenen basischen Magnesiumverbindungen kann man das Methylnopinol durch eine Wasserdampfdestillation trennen; das nicht umgesetzte Nopinon geht hierbei mit über. Das Destillat wird ausgeäthert und die Ätherlösung über MgSO_4 getrocknet. Bei der Vakuumdestillation enthält der Vorlauf Sdp_{12} 80—88° in der Hauptsache unverändertes Nopinon und bleibt auch nach längerer Zeit flüssig. Die Hauptfraktion hat einen Sdp_{12} von 88—89° und erstarrt bald zum größten Teil. Durch Abpressen auf Ton wird sie von anhaftendem Nopinon befreit. Verfilzte Nadeln Schmp, 58—59° übereinstimmend mit Wallach. Ausbeute: 51,2% (ber. auf Nopinon). Mit konz. H_2SO_4 gibt Methylnopinol eine intensive orangefarbene Färbung. $[\alpha]_D^{25} = -2,30^\circ$ (abs. Äther, $c = 9,554$).

b) Äthylnopinol

5,5 g Magnesiumspäne und 25 g Äthylbromid werden in 150 ccm abs. Äther gelöst und wie bei Methylnopinol beschrieben miteinander umgesetzt, worauf dann die 28 g Nopinon ($\frac{1}{5}$ Mol) zu der Grignardlösung gegeben werden. Zersetzung der Grignard-

¹⁾ Darstellung von Nopinon, Ztschr. angew. Chem. 42, 126 (1929).

²⁾ Wallach, Ann. Chem. 356, 242 (1907); 360, 88 (1908).

verbindung und Trennung von den basischen Magnesiumsalzen wie unter a). Vakuumdestillation: Sdp.₁₂: Vorlauf bis 89°. Fr. 1 89—90,5°; Fr. 2 90,5—91°; Fr. 3 91—94°. Fr. 2 wird nach Kühlen mit Kältemischung teilweise fest, Fr. 3 erstarrt vollständig. Die festen Anteile werden scharf abgesaugt. Aus dem Filtrat scheidet sich bei weiterem Kühlen wieder feste Substanz aus, die mit der Hauptmenge vereinigt wird. Feste Anteile Schmp. 41—43°, nach Umkrystallisieren aus Ligroin (30—50°). Schmp. 44—45° (Wallach 43—45°). Ausbeute: 22%. Äthylnopinol gibt mit konz. H₂SO₄ orangefarbene Färbung. $[\alpha]_D^{17} = + 3,87^\circ$ (abs. Äther, c = 8,779).

Molekularrefraktion der flüssigen Anteile:

Prisma Ia. t = 10°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ
Fraktion 1.	49,172	49,880	50,027	50,478
Ber. für C ₁₁ H ₂₀ O□	50,312	50,521	51,050	51,530
$\Delta M =$	- 1,140	- 1,141	- 1,023	- 1,052
Fraktion 2.	49,449	49,789	50,236	50,678
$\Delta M =$	- 0,963	- 0,732	- 0,814	- 0,852

c) n-Propylnopinol

30 g n-Propylbromid werden mit 5,5 g Magnesiumspänen und 28 g Nopinon in der unter a) beschriebenen Weise umgesetzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt siedet sehr uneinheitlich Sdp.₁₂: Fr. 1 78—91°; Fr. 2 91—96°; Fr. 3 96—100°; Fr. 4 100—110°. Nach 2 Stunden ist Fr. 4 zum größten Teil fest, Schmp. 39—41° nach Umkrystallisieren aus Ligroin (30—50°) Schmp. 41—42°.

4,908 mg Subst.: 14,210 mg CO₂, 5,260 mg H₂O.

C = 79,00 H = 11,99

4,490 mg Subst.: 13,000 mg CO₂, 4,850 mg H₂O.

C = 79,00 H = 12,09

C₁₂H₂₂O (182,13) Ber. C = 79,04 H = 12,12

Aus den flüssigen Anteilen können durch mehrfaches Fraktionieren weitere Mengen n-Propylnopinol erhalten werden. Im ganzen aus 28 g Nopinon 4 g, was einer Ausbeute von 11% entspricht. Mit konz. H₂SO₄ gibt n-Propylnopinol orangefarbene Färbung. $[\alpha]_D^{17} = + 10,57^\circ$ (abs. Äther, c = 5,582).

Molekularrefraktion der flüssigen Anteile:

	M_α	M_D	M_β	M_γ
Sdp. ₁₂ 87—95°	53,139	53,401	53,981	54,490
Ber. für C ₁₂ H ₂₂ O	54,810	55,139	55,719	56,241
$\Delta M =$	- 1,671	- 1,738	- 1,738	- 1,751

Sowohl beim Äthyl- als auch beim Propylnopinol ist die MR um einen konstanten Betrag zu niedrig bei den zuerst überdestillierenden flüssigen Anteilen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß diese Fraktionen zum größten Teil aus nicht umgesetztem Nopinon bestehen. Dieses ist als Semicarbazon charakterisiert worden. Bei n-Propylnopinol ist außerdem noch die Gegenwart von α -Nopinol (Schmp. 102°) festgestellt worden, das durch reduzierende Wirkung der Grignardverbindung auf das Nopinon entstanden ist.

d) Benzylnopinol

27 g reines trocknes Benzylchlorid werden mit 5,5 g Magnesiumspänen und $\frac{1}{5}$ Mol. Nopinon in der unter a) beschriebenen Weise miteinander umgesetzt. Hier hat man besonders darauf zu achten, daß die Bildung der Grignardverbindung nicht zu heftig verläuft, da sich sonst größere Mengen des vom Benzylnopinol schwer zu trennenden Dibenzyls bilden. Nach Zersetzen des Grignardierungsproduktes werden die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe durch eine Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt, Benzylnopinol selbst ist nicht mit Wasserdampf flüchtig. Wenn 2 Liter Destillat übergegangen sind, wird der Kolbenrückstand zuerst mit 10—20 g NH₄Cl, dann bis zur Lösung der Mg-Salze mit verd. Essigsäure versetzt und mit Äther durchgeschüttelt. Um das Benzylnopinol nicht zu lange der Wirkung der Essigsäure auszusetzen, wird die Ätherlösung noch mit Na₂CO₃ durchgeschüttelt. Hochvakuumdestillation: Sdp._{0,8}: Vorlauf 127 bis 129° Fr. 1 129—131°; Fr. 2 131—132°. Fr. 1 und Fr. 2 sind eine klare, äußerst viskose Flüssigkeit, der Vorlauf ist dünnflüssiger. Im Kolben bleibt ein brauner Rückstand. Die mit Wasserdampf übergegangenen Anteile bestehen bis auf wenig Benzylnopinol aus nicht umgesetztem Nopinon und Benzylchlorid. Analyse von Fr. 2:

4,916 mg Subst.: 15,075 mg CO₂; 4,200 mg H₂O.
C = 83,66 H = 9,61

4,159 mg Subst.: 12,725 mg CO₂; 3,540 mg H₂O.
C = 83,50 H = 9,54

C₁₆H₂₂O (230,18) Ber. C = 83,46 H = 9,64

Molekularrefraktion von Fraktion 2:

Prisma IIa, $t = 37,5^\circ$, $d_4^{37,5} = 1,0265$. $n_\alpha = 1,53358$, $n_D = 1,53729$, $n_\beta = 1,54705$, $n_\gamma = 1,55518$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ
Gef.	69,658	70,057	71,115	71,990
Ber. für $C_{16}H_{22}O$	69,616	70,010	70,939	71,762
ΔM	+ 0,042	+ 0,047	+ 0,176	+ 0,228

Optische Drehung Fr. 2 $[\alpha]_D^{20} = + 10,41^\circ$ (Cyclohexan, $c = 15,848$).Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Zerewitinow-Flaschenträger¹⁾ hat den geforderten Wert für ein aktives H ergeben.

Aus 28 g Nopinon werden etwa 38 g Benzylpinol erhalten, Ausbeute 41 %. Mit konz. H_2SO_4 gibt Benzylpinol orangefarbene Färbung. Gegen Brom ist es gesättigt.

e) Phenylpinol

35 g Brombenzol werden mit 5,5 g angeätzten (Jod) Magnesiumspänen und $\frac{1}{6}$ Mol. Nopinol wie bei a) miteinander umgesetzt unter Vermeidung eines stürmischen Verlaufes der Reaktion, da sonst viel Diphenyl entsteht, das sich nur schwer von dem mit Wasserdampf übergelenden Phenylpinol trennen läßt. Durch die mit Eiswasser zersetzte Grignardverbindung wird Wasserdampf geblasen. Zuerst gehen unverändertes Nopinon und Brombenzol über, dann folgt Diphenyl, das stets von Phenylpinol begleitet ist. Wenn 2 Liter Destillat übergegangen sind, ist die größte Menge des mit Wasserdampf schwer flüchtigen Phenylpinols im Kolben zurückgeblieben und erstarrt nach völligem Erkalten. Der Kolbeninhalt wird filtriert, wobei das Phenylpinol mit den anorganischen Magnesiumverbindungen auf dem Filter zurückbleibt. Zur Trennung dieses Gemisches wird der zerkleinerte Filterrückstand einen Tag lang über Ätznatron im Vakuum getrocknet und dann im Soxhlet 3—4 Stunden mit Äther extrahiert. Das extrahierte Produkt ist eine gelbbraune, wachsartige Masse, die ein verunreinigtes Gemisch der beiden Phenylpinole darstellt. Von den größten Verunreinigungen wird dieses Produkt, das noch stark nach Diphenyl riecht, durch eine Hochvakuumdestillation befreit. Sdp._{0,4}: Vorlauf 122—127°.

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 146, 219 (1925).

besteht in der Hauptsache aus Diphenyl. Fr. 1 127—130°, zeigt keinen Diphenylgeruch mehr, sie besteht aus einem fast reinen Gemisch der beiden Phenylnopinole. Im Kolben bleiben etwa 5—10 % der Gesamtmenge als braune zähflüssige Masse zurück. Fr. 1 Schmp. 57—63°.

Diese Fraktion läßt sich mit Ligroin (50—75°) in folgender Weise zerlegen: Sie wird in reichlich Ligroin gelöst und das Lösungsmittel langsam wegdunsten gelassen. Wenn sich die Lösung genügend konzentriert hat, beginnt die Krystallisation. Zuerst scheidet sich das reine Phenylnopinol Schmp. 117° ab. Von dieser Krystallfraktion wird dekantiert. Nach weiterem Stehen der dekantierten Lösung scheiden sich aus ihr neben den kleinen viereckigen Tafeln vom Schmp. 117° die großen vieleckigen Krystalle des niedrig schmelzenden Phenylnopinols aus. Von dieser Mischfraktion wird wieder dekantiert und weiter eindunsten lassen. Aus der Lösung scheidet sich nun das reine Phenylnopinol, Schmp. 59—60° aus.

Analyse des Phenylnopinols Schmp. 116—117°:

5,057 mg Subst.: 15,420 mg CO₂, 4,180 mg H₂O.
C = 83,19 H = 9,25

4,832 mg Subst.: 14,765 mg CO₂, 4,080 mg H₂O.
C = 83,39 H = 9,45

Analyse des Phenylnopinols Schmp. 59—60°:

5,296 mg Subst.: 16,205 mg CO₂, 4,580 mg H₂O.
C = 83,38 H = 9,68

5,151 mg Subst.: 15,745 mg CO₂, 4,450 mg H₂O.
C = 83,41 H = 9,67

C₁₅H₂₀O (216,16) Ber. C = 83,27 H = 9,33

Aus 224 g Nopinon sind im ganzen 192 g der Fraktion Sdp._{0,4} 127—130° erhalten worden. Aus der mit Wasserdampf flüchtigen diphenylhaltigen Fraktion sind noch weitere 41 g des reinen Gemisches der beiden Phenylnopinole herausfraktioniert worden. Im ganzen sind also 233 g Phenylnopinol erhalten worden, was einer Ausbeute von 66,4 % entspricht. Da die meisten Versuche mit dem Gemisch der beiden Stereoisomeren ausgeführt worden sind, bedeutet die Bezeichnung „Phenylnopinol“ dieses Gemisch, wenn nichts besonderes dazu bemerkt ist. Phenylnopinol ist gegen Brom gesättigt und gibt mit konz. H₂SO₄ eine dunkelrote Färbung. Die Bestimmung

des aktiven Wasserstoffes nach Zerewitinow-Flaschenträger hat den geforderten Wert für ein aktives H ergeben.

Opt. Drehung: Phenylnopinol Schmp. 116—117°. $[\alpha]_D^{20} = +7,91^\circ$ (abs. Äther, $c = 5,933$).

Phenylnopinol Schmp. 59—60° $[\alpha]_D^{20} = +24,5^\circ$ ($c = 10,340$, abs. Äther).

In äthylalkoholischer Lösung verschieben sich die Werte für $[\alpha]_D$ für beide Phenylnopinole nach links.

f) β -Naphthylnopinol

42 g β -Bromnaphthalin¹⁾ werden wie unter a) beschrieben mit 5,5 g angeätzten Magnesiumspänen und 28 g Nopinon umgesetzt. Nach Zersetzen der Grignardverbindung bläst man mit Wasserdampf die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe und das Naphthalin ab, bis etwa 2 Liter Destillat übergegangen sind. Bei jedem Ansatz entstehen etwa 6 g Naphthalin. Das mit Wasserdampf nicht flüchtige β -Naphthylnopinol wird wie unter e) (S. 129) beschrieben durch Ätherextraktion im Soxhlet von den basischen Magnesiumsalzen getrennt. Wegen der Schwerlöslichkeit des β -Naphthylnopinols nimmt dies längere Zeit in Anspruch. Zur Entfernung von β -Naphthol wird der Ätherextrakt mit NaOH durchgeschüttelt. Das Rohprodukt wird aus Äther/Ligroin (50—75°) umkristallisiert. Würfelförmige Krystalle bis zu 2 mm Kantenlänge, Schmp. 120—121°.

4,550 mg Subst.: 14,300 mg CO₂, 3,380 mg H₂O.
C = 85,74 H = 8,31

4,711 mg Subst.: 14,815 mg CO₂, 3,480 mg H₂O.
C = 85,80 H = 8,27

C₁₉H₂₂O (266,18) Ber. C = 85,85 H = 8,33

Reinausbeute 33,3%. Mit konz. H₂SO₄ gibt β -Naphthylnopinol eine schmutzig violettrote Färbung. $[\alpha]_D^{20} = +43,90^\circ$ (Benzol, $c = 5,012$).

g) α -Naphthylnopinol

42 g α -Bromnaphthalin werden mit 5,5 g angeätzten Magnesiumspänen und 28 g Nopinon, wie bei a) angeführt,

¹⁾ Brunel, Ber. 17, 1179 (1884).

umgesetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschieht genau so wie unter f) für β -Naphthylnopinol beschrieben. Umkrystallisiert wird aus Äther/Ligroin. Schön ausgebildete sechseckige Tafeln, die bis zu 5 mm Durchmesser erreichen. Schmp. 163—164°.

4,989 mg Subst.: 15,675 mg CO₂, 3,670 mg H₂O.
C = 85,71 H = 8,23

5,212 mg Subst.: 16,380 mg CO₂, 3,890 mg H₂O.
C = 85,75 H = 8,35

C₁₉H₂₂O (266,18) Ber. C = 85,85 H = 8,33

Das Rohprodukt läßt sich nicht durch eine Hochvakuumdestillation reinigen, da hierbei Zersetzung auftritt. Reinausbeute etwa 40%. Mit konz. H₂SO₄ gibt α -Naphthylnopinol eine schöne intensiv violette Färbung. $[\alpha]_D^{20} = + 84,30^{\circ}$ (Benzol, c = 5,754).

Chromsäureester der tertiären Nopinole

Nach H. Wienhaus¹⁾ geben tertiäre Alkohole mit Chromsäure beständige Ester, wenn man eine Lösung des Alkohols in Ligroin mit einer wäßrigen Lösung von CrO₃ schüttelt. Bei allen beschriebenen tertiären Nopinolen färbt sich die Ligroinlösung schön rot, wenn man sie mit einer CrO₃-Lösung schüttelt, und bleibt so mehrere Tage unverändert. Diese Bildung eines Chromsäureesters ist eine weitere Stütze für die Annahme der tertiären Natur der Nopinole.

II. Einwirkung von Wasserabspaltungsmitteln auf die tertiären Nopinole

a) Wasserabspaltung mit Tierkohle aus Methylnopinol

6 g Methylnopinol werden zusammen mit 2 g Tierkohle in ein Bombenrohr eingeschlossen und 2 Stunden auf 220° erhitzt. Nach Erkalten des Rohres besteht der Inhalt aus zwei Schichten, von denen die untere das abgespaltene Wasser ist. Der nicht wäßrige Anteil wird getrocknet und über Natrium rektifiziert und destilliert. Es geht fast alles zwischen 169—174° über. Zum größten Teil besteht das Wasserabspaltungsprodukt aus p-Cymol, das als Bariumsalz der p-Cymol-2-Sulfonsäure charakterisiert worden ist²⁾.

b) Wasserabspaltung mit Chlorzink aus Phenylnopinol, Schmp. 59—60°

5 g Phenylnopinol, Schmp. 60°, werden in abs. Benzollösung 4 bis 5 Stunden mit ZnCl₂ unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt

¹⁾ Ber. 47, 332 (1914).

²⁾ Claus und Craetz, Ber. 13, 901 (1880).

wird in siedender Xylollösung mit Natrium behandelt und einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Sdp._{0,25} 107—108°. Das Wasserabspaltungsprodukt reagiert gegen Brom stark ungesättigt. Bei nur 1-stündigem Behandeln des Phenylpinopins mit Chlorzink enthält das Wasserabspaltungsprodukt beträchtliche Mengen nicht angegriffenen Phenylpinopins.

Molekularrefraktion des Wasserabspaltungsproduktes:

Prisma IIa, $t = 14,5^\circ$, $d_{4}^{14,5} = 0,9895$.

	M_α	M_D	M_β
Gef.	66,150	66,830	68,730
Ber. für $C_{15}H_{18} \overline{f}_5$	64,268	64,733	65,756
$\Delta M =$	+1,882	+2,097	+2,974
$\Sigma M =$	+0,914	+1,058	+1,501

$[\alpha]_D^{20} = -4,15^\circ$ (Benzol, $c = 4,818$). Bei nochmaligem 2-stündigem Behandeln mit $ZnCl_2$ geht die Drehung auf einen Wert von $[\alpha]_D^{20} = -1,85^\circ$ zurück. Das Wasserabspaltungsprodukt ist eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

c) Wasserabspaltung mit Oxalsäure aus Benzylpinopinol

Gearbeitet wird nach der Vorschrift, die N. Zelinsky und J. Zelikow zur Umwandlung von Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe geben ¹⁾.

10 g Benzylpinopinol werden 3 Stunden lang bei 130° mit 15 g Oxalsäure in einem 100 cm-Kolben zusammen geschmolzen. Der Kolben wird mit einem Steigrohr versehen, um zu verhindern, daß sich der entstehende Kohlenwasserstoff mit dem sich bildenden Wasser verflüchtigt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, mit NaOH durchgeschüttelt und nach Abdunsten des Äthers in Xylollösung vier Stunden lang über Natrium unter Rückfluß gekocht. Sdp._{1,5} Vorlauf —124°, Fr. 1 124—125° (Hauptmenge), Fr. 2 125—129°.

Molekularrefraktion von Fr. 1:

Prisma IIa, $t = 8,3^\circ$, $d_{4}^{8,3} = 0,9839$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ
Gef.	67,933	68,396	69,639	70,679
Ber. für $C_{16}H_{20} \overline{f}_5$	68,883	69,351	70,424	71,363
$\Delta =$	-0,960	-0,955	-0,785	-0,684

5,046 mg Subst.: 16,385 mg CO_2 , 4,270 mg H_2O .

C = 88,60 H = 9,47

3,451 mg Subst.: 11,205 mg CO_2 , 2,880 mg H_2O .

C = 88,60 H = 9,34

$C_{16}H_{20}$ (212,16) Ber. C = 90,50 H = 9,50

Die Werte der Analyse und der MR weichen von den berechneten erheblich ab, was auf einen Gehalt an unzersetztem Benzylpinopinol

¹⁾ Ber. 34, 3249 (1901).

zurückgeführt werden muß (etwa 20—30%). Das Wasserabspaltungsprodukt ist gegen Brom stark ungesättigt.

d) Wasserabspaltung mit Oxalsäure aus Phenylnopinol, Schmp. 59—60°

5 g Phenylnopinol, Schmp. 60°, werden, wie bei Benzylnopinol (S. 133) beschrieben, 3 Stunden lang mit Oxalsäure bei 120—130° zusammen geschmolzen. Nach Kochen über Na in Xylollösung wird der entstandene Kohlenwasserstoff im Hochvakuum destilliert. Sdp._{1,2} 119—120°. Stark lichtbrechende Flüssigkeit, die gegen Brom und Permanganat ungesättigt reagiert und mit HCl das Dihydrochlorid C₁₅H₂₀Cl₂, Schmp. 86°, (S. 137) ergibt. $[\alpha]_D^{20} = -40,73^\circ$ (Benzol, c = 4,788).

4,012 mg Subst.: 13,250 mg CO₂, 3,260 mg H₂O.
C = 90,12 H = 9,09

5,005 mg Subst.: 16,545 mg CO₂, 4,060 mg H₂O.
C = 90,26 H = 9,08

C₁₅H₁₈ (198,14) Ber. C = 90,84 H = 9,16

Molekularrefraktion:

Prisma IIa, t = 14,2°, $d_4^{14,2} = 0,9898$.

	M _α	M _D	M _β
Gef.	65,493	66,106	67,653
Ber. für C ₁₅ H ₁₈ \bar{r}_5	64,286	64,733	65,756
	ΔM = +1,207	+1,373	+1,897
	ΣM = +0,609	+0,693	+0,957.

e) Wasserabspaltung mit Oxalsäure aus Phenylnopinol, Schmp. 116—117°

Der Versuch ist, wie vorstehend beschrieben, mit 5 g Phenylnopinol durchgeführt worden. Der hier erhaltene Kohlenwasserstoff, Sdp._{1,0} 118—119°, zeigt, abgesehen von der Drehung, fast die gleichen Eigenschaften wie der aus Phenylnopinol, Schmp. 60°, gewonnene. $[\alpha]_D^{20} = -13,61^\circ$ (Benzol, c = 11,602). Mit HCl entsteht das Dihydrochlorid C₁₉H₂₀Cl₂, Schmp. 86°.

Molekularrefraktion:

Prisma IIa, t = 13,7°, $d_4^{13,7} = 0,9832$.

	M _α	M _D	M _β
Gef.	65,657	66,378	67,573

abspaltung aus Benzylpinol verfahren. Hochvakuumdestillation Sdp._{1,2}-Vorlauf - 196°. Fr. 1 196—197°, Fr. 2 197—199°. Alle Fraktionen sind fest, im Kolben bleibt ein brauner Rückstand. Fr. 1 und Fr. 2 werden vereinigt, in Ligroin (50—75°) gelöst, mit Tierkohle gekocht und bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Schmp. 63—64°. Nach dem Umkrystallisieren ist die Substanz rein weiß, wird aber sofort nach kurzem Stehen an der Luft wieder gelb.

4,502 mg Subst.: 15,050 mg CO₂, 3,160 mg H₂O.
C = 91,23 H = 7,75

4,602 mg Subst.: 15,370 mg CO₂, 3,220 mg H₂O.
C = 91,11 H = 7,83

C₁₉H₂₀ (248,16) Ber. C = 91,78 H = 8,13

Die Substanz ist also sauerstoffhaltig, wahrscheinlich durch Autoxydation; mit konz. H₂SO₄ violettrote Färbung wie β-Naphthylpinol; mit HCl Dihydrochlorid, Schmp. 107—107,5°.

III. Veresterungsversuche

a) Salzsäure

1. Behandlung von Methylnopinol mit HCl in abs. Äther

2 g Methylnopinol werden in etwa 50 ccm abs. Äther gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung mit einer Kältemischung mit trockenem HCl behandelt. Wenn kein HCl mehr aufgenommen wird, läßt man den Kolben noch etwa 12 Stunden in der Kältemischung stehen und verdampft den Äther vorsichtig auf dem Wasserbad. Das Reaktionsprodukt ist zunächst flüssig, wird aber nach einigen Tagen fest. Schmelzpunkt 48—52°, es handelt sich um Dipentendihydrochlorid¹⁾. Der gleiche Versuch, ausgeführt mit einer Zugabe von 10 g scharf getrocknetem MgSO₄ zur Bindung des bei der Reaktion entstehenden Wassers, hat ebenfalls in der Hauptmenge Dipentendihydrochlorid ergeben.

2. Behandlung des Benzylpinols und der Kohlenwasserstoffe aus Benzylpinol mit HCl in abs. Äther

Es wird unter den gleichen Bedingungen wie bei 1. gearbeitet. Aus Benzylpinol und den hieraus mit Oxalsäure gewonnenen Kohlenwasserstoffen (in schlechter Ausbeute) wird ein in Nadeln krystallisierendes Hydrochlorid erhalten, das optisch inaktiv ist und mit H₂SO₄ die gleiche orangerote Färbung wie Benzylpinol gibt. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Ligroin (50—75°) 110,5—111°.

¹⁾ Vgl. Wallach, Ann. Chem. 356, 242 (1907).

Chlorbestimmung:

7,868 mg Subst.: 7,910 mg AgCl. — Cl = 24,85.

9,131 mg Subst.: 9,205 mg AgCl. — Cl = 24,92.

 $C_{16}H_{22}Cl_2$ (285,10) Ber. Cl = 24,88

3. Behandlung des Phenylnopinols und der Kohlenwasserstoffe aus Phenylnopinol mit HCl in abs. Äther

Aus Phenylnopinol und den aus den getrennten Stereoisomeren mit Oxalsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffen wird beim Behandeln mit HCl unter den bei 1. beschriebenen Bedingungen das gleiche, in feinen Blättchen krystallisierende, zersetzliche Dihydrochlorid erhalten. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin unter Behandeln mit Tierkohle: Schmp. 85—86°. Bei den Kohlenwasserstoffen ist die Ausbeute schlecht. Das Dihydrochlorid ist optisch inaktiv und gibt mit H_2SO_4 die gleiche rote Färbung wie Phenylnopinol.

10,681 mg Subst.: 11,250 mg AgCl. — Cl = 26,04.

11,304 mg Subst.: 11,930 mg AgCl. — Cl = 26,10.

 $C_{15}H_{20}Cl_2$ (271,10) Ber. Cl = 26,164. Behandlung von β -Naphthylnopinol mit HCl in abs. Äther

In eine Lösung von 3,5 g β -Naphthylnopinol in 80 cem abs. Äther wird unter den 1. beschriebenen Bedingungen HCl eingeleitet. Ein Teil des hier entstehenden Dihydrochlorids fällt nach einigem Stehen als kleine nadelförmige Krystalle aus. Nach Umkrystallisieren aus Äther (in Ligroin zu schwer löslich) Schmp. 107—107,5°. Das zersetzliche Chlorid ist optisch inaktiv und färbt sich mit H_2SO_4 violettrot wie β -Naphthylnopinol.

Chlorbestimmung:

10,978 mg Subst.: 9,640 mg AgCl. — Cl = 21,70.

11,715 mg Subst.: 10,370 mg AgCl. — Cl = 21,88.

 $C_{19}H_{24}Cl_2$ (321,10) Ber. Cl = 22,095. Behandlung von Phenylnopinol mit PCl_5 in Ligroin¹⁾

5 g Phenylnopinol werden in etwa 150 cem Ligroin (Sdp. 50—75°) gelöst und nach und nach unter Rühren mit 6 g PCl_5 versetzt. Nach etwa 5 Stunden wird die Lösung zuerst mit Eiswasser, dann zweimal mit NaOH durchgeschüttelt. Das flüssige halogenhaltige Reaktionsprodukt, wahrscheinlich ein Monohydrochlorid, ist gegen Brom ungesättigt. Eine Lösung in Äther dreht stark links. Mit HCl wie unter 1. behandelt, geht es in das inaktive Dihydrochlorid Schmp. 86° über.

¹⁾ Vgl. Wallach, Umsetzung von Methylnopinol mit PCl_5 . Ann. Chem. 356, 247—249 (1907).

6. Behandlung von β -Naphthylnopinol mit PCl_5 in Ligroin

5 g β -Naphthylnopinol werden wie bei 5.¹⁾ in Ligroinlösung mit 5 g PCl_5 umgesetzt und das Reaktionsprodukt wie dort beschrieben aufgearbeitet. Weiße Blättchen, Schmp. 99 bis 100° (aus Äthylalkohol). Stark halogenhaltig und gegen Brom ungesättigt. $[\alpha]_D^{18} = -101,15^\circ$ (Benzol, $c = 3,118$).

Chlorbestimmung:

8,216 mg Subst.: 3,720 mg AgCl. — Cl = 11,19.

8,741 mg Subst.: 3,975 mg AgCl. — Cl = 11,24.

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (282,61) Ber. Cl = 12,46

Mit HCl unter den bei 1. beschriebenen Bedingungen geht die Substanz in das Dihydrochlorid $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$, Schmp. 107° über.

b) Borphosphorsäure

Einwirkung von Borphosphorsäure auf Methylnopinol

5 g Methylnopinol werden in 60 ccm Benzol gelöst und 6 Tage lang nach dem Verfahren, nach dem man Pinen in Borneol überführen kann²⁾, mit Borphosphorsäure behandelt. Hierbei ist fast die ganze Menge des angewandten Methylnopinols unverändert zurückerhalten worden.

c) Borsäure

Versuche zur Veresterung des Phenylnopinols mit Triäthylborat

Gearbeitet wird nach der Methode von A. A. Kaufmann: „Zur Abtrennung von Phenolen und Alkoholen aus Gemischen“³⁾. Es sind mehrere Versuche unter verschiedenen Bedingungen zur Überführung des Phenylnopinols in seinen Borester gemacht worden. Z. B. das Phenylnopinol wird mit der berechneten Menge Triäthylborat 24 Stunden auf 100° erhitzt; dann destilliert man den entstandenen Äthylalkohol und das überschüssige Triäthylborat ab. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 160° tritt eine heftige Reaktion (Borsäureabspaltung?) ein. Hiernach läßt sich der größere Anteil im Hochvakuum destillieren. Es handelt sich um ein ähnliches Kohlenwasserstoffgemisch, wie es auch mit Oxalsäure aus Phenylnopinol erhalten

¹⁾ Vgl. Wallach, Umsetzung von Methylnopinol mit PCl_5 . Ann. Chem. 356, 247—249 (1907).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1933, II, 2056; D.R.P. 582 043.

³⁾ Chem. Zentralbl. 1931, II 769.

worden ist. $Sdp_{0,8}$ 100—119°. Das Gemisch ist in mehreren Fraktionen aufgefangen worden, deren MR_D zwischen 64,697 bis 65,741 liegt. Ber. für $C_{15}H_{18}\overline{5}$ 64,733. Nach Abdestillieren der Kohlenwasserstoffe bleibt im Kolben ein in Äther schwer löslicher, borhaltiger Rückstand, der, aus viel Äther umkrystallisiert, Schmp. 204—206° zeigt.

5,071 mg Subst.: 14,875 mg CO_2 , 3,910 mg H_2O , 0,210 mg Rkst.
C = 83,49 H = 9,00

5,359 mg Subst.: 16,095 mg CO_2 , 4,200 mg H_2O , 0,109 mg Rkst.
C = 83,60 H = 8,95

$B(OC_{15}H_{19})_3$ Ber. C = 82,29 H = 8,74 B = 1,64

Bringt man die Rückstände nicht wie bei dieser Berechnung in Abzug, so erhält man:

1. C = 80,81 H = 8,63 B = 1,30

2. C = 80,91 H = 8,77 B = 0,64

Ohne die bei 160° eintretende Zersetzungsreaktion gelingt es nicht, diesen borhaltigen Körper zu isolieren.

d) Essigsäure

1. Versuch zur Darstellung des Essigesters des Phenylpinols über die Natriumverbindung

3 g Phenylpinol werden 2 Tage lang mit Natriumstaub in Xylollösung gekocht und dann mit 3 g CH_3COCl umgesetzt. Durchschütteln des Reaktionsproduktes mit Wasser, Hochvakuumdestillation $Sdp_{2,5}$ 145 bis 152°. Der Kohlenwasserstoff reagiert ähnlich dem mit Oxalsäure erhaltenen ungesättigt gegen Brom.

2. Versuch zur Darstellung des Essigesters des Phenylpinols über die Grignardverbindung¹⁾

Zu einem Grignardansatz ($\frac{1}{5}$ Mol) des Phenylpinols (S.129) werden vor Zerlegung mit H_2O 20,4 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion entfernt man die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe an der Wasserstrahlpumpe und kocht den unverseifbaren Rückstand über Na in Xylollösung. Hochvakuumdestillation: $Sdp_{0,6}$.

Fr. 1 102—108°, Fr. 2 109—111°, Fr. 3 111—114°. Alle Fraktionen reagieren gegen Brom ungesättigt, MR_D , Fr. 2 65,946, Fr. 3 66,22 (ber. für $C_{15}H_{18}\overline{5}$ 66,733).

¹⁾ Houben, Ber. 39, 1736 (1906).

IV. Maleinsäureanhydrid-Addukte

a) Behandlung

von Methylnopinol mit Maleinsäureanhydrid

12 g Methylnopinol werden mit 18 g Maleinsäureanhydrid (1:2 Mol) 3 Stunden lang auf 90—100° erhitzt. Hierauf wird das Reaktionsprodukt in heiße gesättigte Sodalösung gegossen und mit dieser $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; es scheidet sich ein blätteriges, schwer lösliches Natriumsalz ab. Dieses wird scharf abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Aus dem Filtrat können durch Ausäthern geringe Mengen einer nach Dipenten riechenden, gegen Brom ungesättigten Flüssigkeit gewonnen werden, die bei der Destillation in zwei Fraktionen zerlegt wird. Sdp.₁₈ Fraktion 1 69—81°; Fraktion 2 81—86°. Um zu der freien Säure des Natriumsalzes zu gelangen, wird dieses mit wenig heißer verd. H₂SO₄ auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgeschiedene Produkt wird in Äther aufgenommen und im Hochvakuum destilliert. Hierbei kann man bei 150° (1,7 mm) Abspaltung von H₂O beobachten. Bei der anschließenden Destillation geht die Substanz einheitlich über, Sdp._{1,7} 174—176°, und erstarrt nach dem Erkalten. Aus heißem Ligroin (50—75°) nadelförmige Krystalle vom Schmp. 60—61°. Die Verbindung ist optisch inaktiv und reagiert gegen KMnO₄ (nicht aber gegen Brom) ungesättigt¹⁾.

4,958 mg Subst.: 12,980 mg CO₂, 3,440 mg H₂O.

C = 71,45 H = 7,76.

4,658 mg Subst.: 12,230 mg CO₂, 3,220 mg H₂O.

C = 71,63 H = 7,74.

C₁₄H₁₈O₃ (234,14) Ber. C = 71,75 H = 7,75.

In der ausgeätherten Sodalösung läßt sich nach dem Ansäuern Fumarsäure nachweisen; Schmp. 286° unter Braunfärbung und teilweisem Sublimieren.

Anlagerungsprodukt von Maleinsäureanhydrid an α -Terpinen²⁾

Gemäß den Angaben von Koch werden 75 g α -Terpinen mit 53 g Maleinsäureanhydrid 5 Stunden auf 175° erhitzt und das Reak-

¹⁾ Das analysierte Produkt ist nur destilliert, nicht umkrystallisiert worden.

²⁾ Dissertation Werner Koch, Kiel 1932; vgl. S. 120.

tionsprodukt mit heißer Sodalösung auf dem Wasserbade digeriert; hierbei fällt das Na-Salz der freien Säure des Maleinsäureanhydrid-Adduktes von α -Terpinen aus. Durch Behandeln mit heißer verd. H_2SO_4 gelangt man zu der freien Säure, die durch Erhitzen in einer Porzellanschale über freier Flamme in ihr Anhydrid übergeführt wird. Nach der Vakuumdestillation besitzt es Schmp. 56° . Rein äußerlich stimmt das nach diesen Angaben Kochs dargestellte α -Terpinen-Maleinsäureanhydrid-Addukt mit dem oben beschriebenen Maleinsäureanhydrid-Addukt aus Methylnopinol bis auf den um 5° tieferen Schmelzpunkt überein. Als das Maleinsäureanhydrid-Addukt des α -Terpinens unter den milderen Versuchsbedingungen (S. 140, Versuch IV a) dargestellt und aufgearbeitet worden ist, ist bei der Hochvakuumdestillation der freien Säure bei 130° (0,7 mm) die Wasserabspaltung beobachtet worden. Sdp._{0,7} Fraktion 1 156—158 (Hauptmenge); Fraktion 2 158—165°. Beide Fraktionen werden bald fest. Schmp. $60-61^\circ$ (aus Ligroin [50—75°]). Die Substanz gibt mit dem Maleinsäureanhydrid-Addukt aus Methylnopinol keine Depression des Schmelzpunktes.

Darstellung der Imide aus den Maleinsäureanhydrid-Addukten

2 g Maleinsäureanhydrid-Addukt des α -Terpinens werden in einem Bombenrohr mit 5 ccm methylalkoholischem Ammoniak (das Methanol ist bei 0° mit NH_3 gesättigt worden) 1 Stunde auf 160° erhitzt. Beim Erkalten des Rohres fällt schon ein Teil des Imids aus der Lösung aus, der Rest kann in fast quantitativer Ausbeute durch Kühlen mit Kältemischung gewonnen werden. Umkrystallisieren aus Methanol unter Abkühlen in Kältemischung, Schmp. $156,5-157^\circ$.

0,5 g des aus Methylnopinol erhaltenen Maleinsäureanhydrid-Adduktes werden in gleicher Weise mit methylalkoholischem NH_3 erhitzt; das hierbei erhaltene Produkt gleicht dem aus α -Terpinen erhaltenen vollkommen. Schmp. $156,5$ bis $157,5^\circ$ (aus Methanol), Misch-Schmp. $156,5-157^\circ$.

1. Imid aus Methylnopinol-Maleinsäureanhydrid-Addukt:

5,461 mg Subst.: 0,296 ccm N; $t = 18,5^\circ$; B = 746 mm. — N = 6,23.

2. Imid aus α -Terpinen-Maleinsäureanhydrid-Addukt:

5,476 mg Subst.: 0,305 ccm N; $t = 21^\circ$; B = 743 mm. — N = 6,32.

7,448 mg Subst.: 0,401 ccm N; $t = 18,5^\circ$; B = 741 mm. — N = 6,15.

$C_{14}H_{19}NO_2$ (233,16) Ber. N = 6,01

Maleinsäureanhydrid-Addukt des α -Phellandrens¹⁾

Das nach den Angaben von Diels und Alder dargestellte Maleinsäureanhydrid-Addukt des α -Phellandrens Schmp. $127-127,5^\circ$ (aus Ligroin)

¹⁾ Diels u. Alder, Ann. Chem. 460, 116 (1927).

ist von dem isomeren Maleinsäureanhydrid-Addukt aus Methylpinol gänzlich verschieden. Es ist optisch inaktiv.

Behandlung von β -Phellandren mit Maleinsäureanhydrid

4 ccm frisch destilliertes β -Phellandren Sdp.₁₅ 63° werden mit 3 g Maleinsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 160° erhitzt. Es tritt Gelbfärbung ein, und es wird eine Masse von gummiartiger Konsistenz erhalten. In heißer Sodalösung löst sie sich sehr langsam und fällt beim Ansäuern wieder aus. Es gelingt nicht, das Produkt umzukristallisieren, denn in Ligroin, Benzol, Essigester usw. quillt es, ist aber praktisch unlöslich. In Methyl- und Äthylalkohol quillt es zunächst, löst sich aber langsam beim Erwärmen auf und scheidet sich beim Abkühlen nicht wieder aus. Es besitzt alle Eigenschaften einer hochmolekularen Substanz.

Behandlung von Borneol mit Maleinsäureanhydrid

5 g aktives Borneol werden mit 9 g Maleinsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 160° erhitzt und das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade mit heißer konz. Sodalösung behandelt; hierbei löst es sich vollkommen. Nach Erkalten tritt keine Ausscheidung eines Natriumsalzes ein. Die Sodalösung wird ausgeäthert (I), angesäuert und nochmals ausgeäthert (II). Aus Lösung II gewinnt man ein krystallines, von wenig Schmierer unreinigtes Produkt. Es wird fraktioniert aus Ligroin (50—75°) umkrystallisiert. Die zuerst auskrystallisierenden Anteile sind Fumarsäure. Hiernach scheiden sich blättchenförmige Krystalle aus, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin, Schmp. 118—118,5°.

4,666 mg Subst.: 11,430 mg CO₂, 3,390 mg H₂O.

C = 66,85 H = 8,13.

4,759 mg Subst.: 11,645 mg CO₂, 3,460 mg H₂O.

C = 66,75 H = 8,14.

C₁₄H₂₀O₄ (252,16) Ber. C = 66,62 H = 7,99

Es handelt sich um den sauren Maleinsäureester des Borneols. Er reagiert gegen Methylorange sauer. Verseifung: Einwaage 0,1502 g. In der Kälte titriert mit n/10 - KOH (alkoholisch). Indicator Phenolphthalein verbraucht: 5,85 ccm. Darauf mit einem Überschuß von KOH 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, verbraucht: 5,25 ccm, berechnet für eine Carboxylgruppe: 5,96 ccm. Die Substanz enthält also eine freie Carboxylgruppe, die sich in der Kälte titrieren läßt und eine veresterte, die erst nach längerem Kochen verseift wird.

Aus Lösung I wird ein schwach gelbes, viscoses Produkt erhalten, das nach einigen Monaten fest wird. Verseifungsversuch: 0,1711 g Einwaage; verbraucht 8,0 ccm n/10 alkoh. KOH, berechnet für den neutralen Maleinsäureester des Borneols C₂₄H₃₆O₄ 8,8 ccm.

Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf Isoborneol und Camphenhydrat

15 g Isoborneol und 27 g Maleinsäureanhydrid werden 3 Stunden auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt löst sich nicht ganz in heißer konz. Sodalösung. Aus dieser kann nach Ansäuern nur Fumarsäure erhalten werden. Hochvakuumdestillation der neutralen Anteile. Zuerst sublimiert Camphen, Sdp._{0,8} Fr. 1 124—131°, Fr. 2 175—184°. Beide Fraktionen reagieren ungesättigt gegen Brom. Verseifungsversuch: Fr. 1, Einwaage: 0,2408 g, verbraucht 0,5 ccm n/10 alkoh. KOH, also praktisch nicht verseifbar. Fr. 2, Einwaage: 0,2483 g, verbraucht 11,0 ccm n/10 alkoh. KOH, berechnet für den neutralen Isobornylmaleinsäureester 12,8 ccm.

6,5 g Camphenhydrat und 11 g Maleinsäureanhydrid werden in der gleichen Weise 3 Stunden auf 160° erhitzt. Das Produkt verhält sich genau so wie das aus Isoborneol erhaltene. Hochvakuumdestillation der neutralen Anteile: Sdp._{0,8} Fr. 1 125°, Fr. 2 180°. Verseifungsversuch: Fr. 1, Einwaage: 0,2483 g, verbraucht 0,7 ccm n/10 alkoh. KOH, also praktisch nicht verseifbar. Fr. 2, Einwaage: 0,2481 g, verbraucht 9,4 ccm n/10 alkoh. KOH, berechnet für den neutralen Isobornyl- oder Camphenhydratester 12,8 ccm.

b) Behandlung von Benzylpinol
mit Maleinsäureanhydrid

20 g Benzylpinol und 16 g Maleinsäureanhydrid werden 4 Stunden lang bei 120—130° zusammengeschmolzen und mit Natronlauge¹⁾ und Äther in einen Scheidetrichter gespült. Beim Durchschütteln bildet sich zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten ein voluminöser Niederschlag. Die in den Äther gegangenen neutralen Anteile haben einen Sdp._{0,5} 115°; der Rückstand der Destillation zeigt nach öfterem Umkrystallisieren aus Äther/Ligroin einen Schmp. 134—135°. Durch Ansäuern und Ausäthern der wäßrigen alkalischen Lösung läßt sich die gleiche Verbindung gewinnen.

5,072 mg Subst.: 14,335 mg CO₂, 3,240 mg H₂O.

C = 77,10 H = 7,15

4,813 mg Subst.: 13,690 mg CO₂, 3,090 mg H₂O.

C = 77,57 H = 7,18

C₂₀H₂₂O₃ (262,17) Ber. C = 77,31 H = 7,15.

Es handelt sich also um das Maleinsäureanhydrid-Addukt einer Verbindung C₁₆H₂₀. Das Maleinsäureanhydrid-Addukt aus

¹⁾ Bei Methylpinol und anderen Homologen hat sich das Behandeln mit heißer Sodalösung besser bewährt.

Benzylpinol ist optisch inaktiv und gibt mit konz. H_2SO_4 keine Farbreaktion.

Imid des Maleinsäureanhydrid-Adduktes aus Benzylpinol

1 g Maleinsäureanhydrid-Addukt aus Benzylpinol wird mit 5 ccm methylalkoholischem NH_3 im Bombenrohr 1 Stunde lang auf 160° erhitzt. Nach Erkalten ist die Lösung schwach braun gefärbt, feste Anteile scheiden sich erst nach Anspritzen mit wenig Wasser aus. Es wird mehrmals aus Methylalkohol unter Anspritzen mit H_2O umkrystallisiert. Schmp. $183\text{—}183,5^\circ$.

Stickstoffbestimmung:

9,534 mg Subst.: 0,376 ccm N, $t = 17,5$, $B = 756,5$ mm. $N = 4,61$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ (309,19) Ber. $N = 4,53$

c) Behandlung von Phenylpinol mit Maleinsäureanhydrid

10 g Gemisch der stereoisomeren Phenylpinole werden mit 9 g Maleinsäureanhydrid 1 Stunde lang auf $70\text{—}80^\circ$ erhitzt. Nach Erkalten wird das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und mit NaOH^1) durchgeschüttelt, zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten scheidet sich hierbei ein voluminöser Niederschlag aus, der Na-haltig ist. Der in den Äther gegangene Anteil wird im Hochvakuum destilliert. $\text{Sdp}_{0,8}$ Vorlauf $122\text{—}129^\circ$, Fraktion 1 $129\text{—}131^\circ$, Fraktion 2 131° bis 135° ; Fraktion 1 $\text{MR}_D = 65,818$, ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ 64,733. Alle Fraktionen reagieren ungesättigt. Bei der Destillation bleibt im Kolben ein krystallin erstarrender Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther/Ligroin Schmelzpunkt $170,5\text{—}171^\circ$ zeigt. Aus der angesäuerten Natronlauge kann durch Ausäthern neben viel Fumarsäure der gleiche Körper gewonnen werden.

4,664 mg Subst.: 13,180 mg CO_2 , 2,880 mg H_2O .

C = 77,11 H = 6,91

4,213 mg Subst.: 11,860 mg CO_2 , 2,560 mg H_2O .

C = 77,04 H = 6,82

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (248,15) Ber. C = 76,98 H = 6,82

¹⁾ Vgl. Fußnote S. 143.

Es liegt also das Maleinsäureanhydrid-Addukt der Verbindung $C_{15}H_{18}$ vor.

Aus dem abdestillierten Kohlenwasserstoff Fraktion 2 und aus den mit Oxalsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffen kann unter denselben Versuchsbedingungen mit Maleinsäureanhydrid das gleiche Maleinsäureanhydrid-Addukt erhalten werden. Das Maleinsäureanhydrid-Addukt aus Phenylnopinol ist optisch inaktiv und gibt mit konz. H_2SO_4 keine Farbreaktion.

d) Behandlung von β -Naphthylnopinol
mit Maleinsäureanhydrid

10 g β -Naphthylnopinol und 9 g Maleinsäureanhydrid werden 3—4 Stunden auf 130° erhitzt. Das Produkt wird in Äther aufgenommen und mit NaOH durchgeschüttelt, hierbei scheidet sich feste Substanz zwischen den Flüssigkeitsschichten ab. Aus der Ätherlösung ist etwa 1 g β, β' -Dinaphthyl erhalten worden, Schmp. $181—183^\circ$ (aus Äthylalkohol). In Benzollösung gibt es mit Pikrinsäure das gelbe Dipikrat Schmp. $185—185,5^\circ$.

Die Natronlauge mit dem sich zwischen den Schichten abgesetzten Niederschlag wird mit CO_2 gesättigt und der Niederschlag abfiltriert. Er wird mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit heißer verd. H_2SO_4 digeriert und nach Erkalten der Suspension wieder abfiltriert. Das so erhaltene Produkt läßt sich gut aus heißem Äthylalkohol umkrystallisieren, Schmp. $201—201,5^\circ$.

5,327 mg Subst.: 15,525 mg CO_2 , 3,070 mg H_2O .

C = 79,51 H = 6,45

5,029 mg Subst.: 14,665 mg CO_2 , 2,920 mg H_2O .

C = 79,56 H = 6,50

$C_{23}H_{22}O_3$ (346,16) Ber. C = 79,73 H = 6,40

Die Substanz ist also das Maleinsäureanhydrid-Addukt der Verbindung $C_{19}H_{20}$.

Das Maleinsäureanhydrid-Addukt aus β -Naphthylnopinol ist optisch inaktiv und gibt mit konz. H_2SO_4 keine Farbreaktion.

e) Behandlung von Nopinol mit Maleinsäureanhydrid

Das Nopinol wird durch Reduktion von Nopinon mit Natrium in feuchtem Äther dargestellt¹⁾. Vakuumdestillation Sdp.₁₁ 91

¹⁾ Wallach, Ann. Chem. **356**, 236 (1907).

bis 94°. Das erhaltene Produkt ist eine Mischung der beiden Stereoisomeren. 5 g dieses Gemisches werden mit 7 g Maleinsäureanhydrid 5 Stunden lang auf 130° erhitzt. Beim Behandeln mit konz. Sodalösung auf dem Wasserbad löst sich der größte Teil des Reaktionsproduktes, ohne daß ein Niederschlag auftritt. Die neutralen Anteile werden in Äther aufgenommen und die sodaalkalische Lösung angesäuert und abermals ausgeäthert. Aus dieser Ätherlösung wird eine feste mit Schmierer durchsetzte Masse erhalten, die zum größten Teil aus Fumarsäure besteht. Durch mehrfaches Auskochen mit Ligroin (50—75°) kann aus ihr ein in schönen Säulen krystallisierender Körper herausgelöst werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren Schmp. 107—108° (in Koflers Mikroschmelzpunktsapparat).

4,904 mg Subst.: 12,740 mg CO₂, 3,200 mg H₂O.

C = 70,88 H = 7,30

4,646 mg Subst.: 12,090 mg CO₂, 3,020 mg H₂O.

C = 71,01 H = 7,28

C₁₃H₁₆O₃ (220,13) Ber. C = 70,87 H = 7,34

Es handelt sich also um das Maleinsäureanhydrid-Addukt des Apo- α -Terpinens. Das Addukt reagiert gegen KMnO₄ ungesättigt.

Die Destillation der Anteile, die nicht mit Sodalösung reagiert haben, ergibt zwei Fraktionen Sdp.₁₁ 50—70°, Sdp._{0,4} 150—175° und einen Rückstand. Verseifungsversuch: 1. Sdp._{0,4} 150—175°, Einwaage: 0,2577 g verbraucht 10,1 ccm n/10-alkoholischen KOH, berechnet für den neutralen Maleinsäureester des Nopinols 14,31 ccm. 2. Rückstand: Einwaage: 0,3405 g verbrauchen 18,5 ccm n/10-alkoholischen KOH berechnet für neutralen Ester 18,9 ccm.

V. Umsetzungen des α -Naphthylpinolins

Wasserabspaltung mit Oxalsäure aus α -Naphthylpinol

10 g α -Naphthylpinol werden mit 15 g Oxalsäure 12 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wie unter II c (S. 133), Hochvakuumdestillation: Sdp._{0,8} Vorlauf —161°. Fr. 1 161—162°, Fr. 2 162—164°. Viscose Flüssigkeiten mit violetter Fluorescenz. Beide Fraktionen reagieren gegen Brom stark ungesättigt. Fr. 1 $[\alpha]_D^{20} = -28,6^\circ$ (c = 7,100, Benzol).

Molekularrefraktion:

Fr. 1. Prisma IIa, $t = 8,6^\circ$, $d_4^{8,6} = 1,0432$. $n_a^{8,6} = 1,61225$; $n_D^{8,6} = 1,61985$; $n_\beta^{8,6} = 1,64060$ (nicht ganz deutlich ablesbar).

	M_α	M_D	M_β
Gef.	82,804	83,640	85,87
Ber. für $C_{19}H_{20} _7$	79,453	80,070	81,384
$\Delta M =$	+ 3,351	+ 3,570	+ 4,49
$\Sigma M =$	+ 1,35	+ 1,44	+ 1,81

Fr. 2. Prisma IIa, $t = 8,5^\circ$, $d_4^{8,5} = 1,0445$. $n_a^{8,5} = 1,61198$; $n_D^{8,5} = 1,61949$; $n_\beta^{8,5} = 1,64029$ (nicht ganz deutlich ablesbar).

	82,587	83,393	85,62
Gef.			
$\Delta M =$	+ 3,134	+ 3,323	+ 4,24
$\Sigma M =$	+ 1,26	+ 1,34	+ 1,71

Behandlung von α -Naphthylpinol mit Maleinsäureanhydrid

Durch Zusammenschmelzen von Maleinsäureanhydrid und α -Naphthylpinol ist es nicht gelungen, zu gleichen Maleinsäureanhydrid-Addukten wie bei den bisher beschriebenen Nopinolen zu gelangen. Das Reaktionsprodukt reagiert nur zu geringen Anteil mit konz. Sodalösung (Maleinsäure). Es werden nur Kohlenwasserstoffe ähnlich den mit Oxalsäure gewonnenen erhalten.

Behandlung von α -Naphthylpinol mit HCl in abs. Äther

2 g α -Naphthylpinol werden in 70 ccm abs. Äther gelöst und in diese Lösung, wie unter IIIa (S. 136) beschrieben, HCl eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wird aus heißem Äthylalkohol umkrystallisiert. Schön ausgebildete Nadelchen, Schmp. 99–99,5°.

Chlorbestimmung:

6,003 mg Subst.: 3,005 mg AgCl. — Cl = 12,36.

7,220 mg Subst.: 3,555 mg AgCl. — Cl = 12,17.

 $C_{19}H_{21}Cl$ (284,63) Ber. Cl = 12,46

Dieses Monohydrochlorid ist gegen Brom gesättigt und optisch inaktiv. Ausbeute etwa 70%. Aus den mit Oxalsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffen kann auf diese Weise das gleiche Monohydrochlorid erhalten werden, jedoch ist hier das Rohprodukt stark verschmiert und die Ausbeute sehr schlecht. Auch durch Einleiten von HCl in eine Eisessiglösung von

α -Naphthylpinol kann dieses Monohydrochlorid in guter Ausbeute dargestellt werden.

Versuch der Umsetzung des Monohydrochlorids aus α -Naphthylpinol mit Silberacetat

3 g α -Naphthylpinylchlorid werden in 200 ccm Xylol gelöst und in dieser Lösung 3,5 g fein gepulvertes Silberacetat suspendiert. Diese Suspension wird etwa 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Xylols bleibt eine gelbe viscose Flüssigkeit zurück, Sdp._{1,0} 164—166°. Sie ist gegen Brom schwach ungesättigt und optisch inaktiv. Unter Einwirkung von HCl wird das Monohydrochlorid, Schmelzpunkt 99°, zurückgebildet.

Molekularrefraktion:

Prisma IIa, $t = 13,7^\circ$, $d_{4}^{13,5} = 1,0367$.

	M_α	M_D	M_β
Gef.	82,132	82,912	84,944
Ber. für $C_{19}H_{20} \left \begin{smallmatrix} - \\ 7 \end{smallmatrix} \right.$	79,453	80,070	81,334
$\Delta M =$	+2,689	+2,842	+3,560
$\Sigma M =$	+1,08	+1,15	+1,44

Versuch, das Cl des aus α -Naphthylpinol erhaltenen Monohydrochlorids gegen OH auszutauschen

Gearbeitet wird nach der Methode, nach der Aschan¹⁾ Camphenhydrochlorid mit gebranntem Kalk in Camphenhydrat übergeführt hat. Es werden 3 g $C_{15}H_{21}Cl$ in wenig Benzol gelöst und mit einer Suspension von 3 g CaO in 60 ccm Wasser unter stetigem Umrühren 12 Stunden lang auf 60° erhitzt. Gegen Ende des Versuches wird die Temperatur bis 80° gesteigert. Hierbei ist das Hydrochlorid nicht verändert worden, und es sind 2,6 g von den angewandten 3 g zurückgewonnen worden.

Versuch, das Cl des aus α -Naphthylpinol erhaltenen Monohydrochlorids über die Grignardverbindung gegen OH auszutauschen

4 g $C_{19}H_{21}Cl$ werden in 100 ccm abs. Äther gelöst und mit 3 g Magnesiumspänen umgesetzt. Die Reaktion wird mit 1 ccm CH_3J in 20 ccm Äther in Gang gebracht. Sie verläuft sehr langsam: es wird etwa 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Hiernach wird 3 Stunden lang Sauerstoff (aus der Bombe, getrocknet mit H_2SO_4) eingeleitet. Nach Zersetzen der Grignardverbindung mit Eis und Durchblasen von Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch bleibt die ganze Menge im Kolben zurück und erstarrt nach einiger Zeit teilweise. Das Produkt wird in Äther aufgenommen und im Hochvakuum destilliert, Sdp._{0,2} etwa 145°. Halbfeste Masse. Schmelzpunkt der festen Anteile nach Umkrystalli-

¹⁾ Ann. Chem. **410**, 229 (1915).

sieren aus Methylalkohol 40—42°. Es reagiert nur schwach ungesättigt gegen Brom.

4,827 mg Subst.: 16,170 mg CO₂, 3,610 mg H₂O.

C = 91,39 H = 8,37

4,767 mg Subst.: 15,995 mg CO₂, 3,570 mg H₂O.

C = 91,52 H = 8,38

C₁₉H₂₀ (248,16) Ber. C = 91,88 H = 8,12

C₁₉H₂₂ (250,17) Ber. C = 91,15 H = 8,85

C₂₀H₂₂ (262,18) Ber. C = 91,27 H = 8,73

Aus den gefundenen Werten läßt sich keine Entscheidung für eine der drei Formeln treffen.

Umsetzung des Monohydrochlorids aus α -Naphthylpinol mit n/5-alkoh. Natriumäthylat

Es wird nach der von Meerwein und v. Emster angegebenen Methode¹⁾ zur Bestimmung von Camphenhydrochlorid neben Isobornylchlorid gearbeitet, um festzustellen, ob ein sekundäres oder ein tertiäres Cl-Atom vorliegt. Einwaage: 1. 0,7543 g, 2. 0,7757 g. Es werden je 20 ccm n/5-NaOC₂H₅ zugesetzt. Nach 1 Stunde hat in der Kälte keine merkliche Einwirkung stattgefunden, denn die ganze Menge NaOC₂H₅ kann zurücktitriert werden. Zunächst wird Probe 1 eine Stunde mit überschüssigem NaOC₂H₅ unter Rückfluß gekocht. Hierbei werden etwa 6 ccm verbraucht, dann wird noch 1-mal mit 10 ccm n/5-NaOC₂H₅ 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei weitere 5,6 ccm verbraucht werden. Im ganzen sind also 11,6 ccm n/5-NaOC₂H₅ verbraucht worden, ber. für 1 Cl in C₁₉H₂₁Cl: 12,66 ccm. Die zweite Probe ist sofort 6 Stunden lang mit 20 ccm n/5-NaOC₂H₅ gekocht worden, hierbei sind 12,65 ccm verbraucht worden, berechnet 13,62 ccm. Auch bei längerem Kochen ist der Wert für 1 Cl nicht erreicht worden.

Von der bei der Titration erhaltenen neutralen Lösung wird der Alkohol abgedunstet. Beim Erkalten scheiden sich aus dem Rückstand große Krystalle aus, die nach Umkrystallisieren aus wenig Ligroin einen Schmelzpunkt von 55—56° haben. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Methanol wird die Substanz in schön ausgebildeten Prismen, Schmp. 57—58°, erhalten.

¹⁾ Ber. 55, 2523 (1922).

5,223 mg Subst.: 17,555 mg CO₂, 3,860 mg H₂O.

C = 91,70 H = 8,27

4,900 mg Subst.: 16,475 mg CO₂, 3,570 mg H₂O

C = 91,75 H = 8,15

C₁₉H₂₀ (248,16) Ber. C = 91,88 H = 8,12

Der erhaltene Kohlenwasserstoff reagiert gegen Brom nur schwach ungesättigt. Er ist optisch inaktiv wie das Hydrochlorid, aus dem er gewonnen worden ist.

Um größere Mengen dieses Kohlenwasserstoffes zu erhalten, werden 2-mal je 2 g C₁₉H₂₁Cl in 100 cem Äthylalkohol gegeben und mit einem Unterschuß von 10 cem n/5-NaOC₃H₅ unter Rückfluß gekocht. Als Indikator wird der Lösung Phenolphthalein zugegeben. Nach 105 Minuten tritt Entfärbung des Phenolphthaleins ein, es werden weitere 10 cem zugegeben und wieder gekocht, jetzt tritt die Entfärbung erst nach 160 Minuten ein. Bei weiteren 5 cem wird die Lösung erst nach 3 Stunden entfärbt. Nochmalige Zugabe von 5 cem n/5-NaOC₃H₅ bewirkt dann auch nach 5-stündigem Kochen keine Entfärbung mehr. Die Lösungen werden genau neutralisiert und mit Tierkohle gekocht. Das Produkt wird einer Hochvakuumdestillation unterworfen, Sdp._{1,5} 165–170°. So ist der kristalline Anteil erheblich größer als wenn nur umkristallisiert wird. Ausbeute 58%. Zu einem reinen Produkt gelangt man durch Umkristallisieren aus Methylalkohol. Mit HCl in abs. Äther bildet der Kohlenwasserstoff das Hydrochlorid C₁₉H₂₁Cl, Schmp. 99°, allerdings in schlechter Ausbeute zurück, das Rohprodukt ist hier stark verschmiert.

Behandlung von α -Naphthylmopinol mit Phosphorpentachlorid

3 g α -Naphthylmopinol werden, wie unter IIIa 5 (S. 137) beschrieben, in Ligroinlösung mit 3 g PCl₅ umgesetzt. Das Reaktionsprodukt ist gelb und erstarrt nach 1 Stunde fast vollkommen. Es wird auf Ton abgepreßt und aus heißem Äthylalkohol umkristallisiert. Schöne Nadeln, Schmp. 90–90,5°. $[\alpha]_D^{18} = -132,5^\circ$ (Benzol, c = 2,283).

9,370 mg Subst.: 4,620 mg AgCl. — Cl = 12,19.

13,693 mg Subst.: 6,750 mg AgCl. — Cl = 12,18.

C₁₉H₂₁Cl (284,63) Ber. Cl = 12,46.

Dieses Monohydrochlorid ist gegen Brom vollkommen gesättigt. Sowohl das optisch aktive als auch das inaktive Hydrochlorid C₁₉H₂₁Cl geben mit konz. H₂SO₄ die gleiche violette Färbung wie α -Naphthylmopinol.

Versuch, aus dem optisch aktiven Hydrochlorid aus α -Naphthyl-nopinol mit NaOC_2H_5 Salzsäure abzuspalten

2,5 g aktives Hydrochlorid $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}$ werden in 100 ccm Äthylalkohol gelöst und, wie S. 150 beschrieben, mit einem Unterschuß von $n/5$ - NaOC_2H_5 (10 ccm) unter Rückfluß gekocht. Nach 2 Stunden Entfärbung des Indicators, bei weiteren 10 ccm tritt die Entfärbung nach 4 Stunden ein, bei weiteren 5 ccm nach 5 Stunden. Nochmals zugegebene 5 ccm $n/5$ - NaOC_2H_5 werden auch nach 12-stündigem Kochen nicht verbraucht. Die Lösung wird neutralisiert und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert, $\text{Sdp}_{0,6}$ 168—172°. Es erstarrt nach einigen Tagen zu einer halbfesten Masse. Die festen Anteile werden nach Abpressen auf Ton aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 50,5—51°.

4,993 mg Subst.: 16,790 mg CO_2 , 3,640 mg H_2O .

C = 91,75 H = 8,16

4,672 mg Subst.: 15,720 mg CO_2 , 3,340 mg H_2O .

C = 91,81 H = 8,00

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}$ (248,16) Ber. C = 91,88 H = 8,12

$[\alpha]_D^{20} = -88,9^\circ$ (Benzol, $c = 2,384$). Dieser Kohlenwasserstoff reagiert genau wie der entsprechende optisch inaktive Kohlenwasserstoff nur schwach ungesättigt gegen Brom.

Versuch, das Cl des aus α -Naphthyl-nopinol mit HCl erhaltenen Hydrochlorids $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}$ gegen H auszutauschen

Es wird nach der Methode gearbeitet, nach welcher Semmler das Cl des Isobornylchlorids gegen H ausgetauscht hat¹⁾. 3 g $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}$, Schmp. 99°, werden in 80 ccm Äthylalkohol gegeben, in denen sie sich nicht ganz lösen. Unter Rückflußkühlung werden 6 g met. Na in kleinen Stückchen nach und nach in diese Lösung geworfen. Bei Nachlassen der Wasserstoffentwicklung wird noch 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Das Hydrochlorid ist hierbei ganz in Lösung gegangen. Beim Erkalten wird die anfangs farblose Lösung gelb. Der Alkohol wird soweit wie möglich im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Wasser suspendiert, mit NaCl versetzt und

¹⁾ Ber. 33, 777 (1900).

ausgeäthert. Das im Äther gelöste Produkt wird im Hochvakuum destilliert, Sdp._{1,5} 128—130°. Es ist eine ziemlich viscose Flüssigkeit von himmelblauer Fluorescenz. Das Produkt ist halogenfrei, gegen Brom gesättigt und optisch inaktiv.

4,176 mg Subst.: 13,810 mg CO₂, 3,630 mg H₂O.

C = 90,21 H = 9,73

4,621 mg Subst.: 15,295 mg CO₂, 4,020 mg H₂O.

C = 90,28 H = 9,74

C₁₉H₂₄ (252,18) Ber. C = 90,41 H = 9,59

Molekularrefraktion:

Prisma IIa, t = 12,9°, d₄^{12,9} = 1,0016.

n_α = 1,56078, n_D = 1,56744, n_β = 1,57976.

	M _α	M _D	M _β
Gef.	81,521	82,306	83,757
Ber. für C ₁₉ H ₂₄ ₅	80,492	81,105	82,178
ΔM =	+1,029	+1,201	+1,579
ΣM =	+0,408	+0,516	+0,626