

ZUR PROTOLYSE DES 2.3-DIMETHYLCAMPHANDIOLS-(2.3)

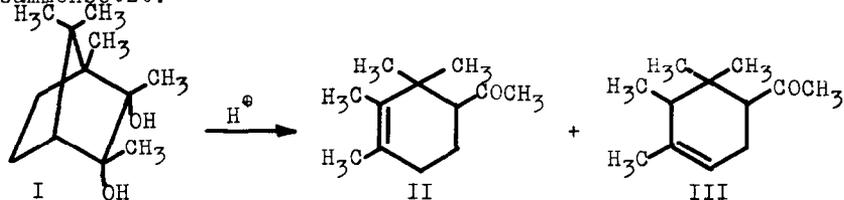
Franz Dallacker und Maria Lipp†

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Aachen

(Received in Germany 19 September 1967)

Unterwirft man das aus Camphandion-(2.3) und Methylmagnesiumbromid oder Lithiummethyl in Äther in etwa 60-proz. Ausbeute darstellbare 2.3-Dimethylcamphandiol-(2.3) (I), dessen Hydroxylfunktionen hauptsächlich endo oder exo cis-ständig zueinander angeordnet sind, der Einwirkung von Protonendonatoren, so z.B. von Ameisensäure oder verd. Mineralsäuren, so erfolgt an Stelle der erwarteten anionotropen Methylgruppenwanderung unter Bildung des 3.3-Dimethylcamphers bzw. des 2.2-Dimethyl-epicamphers oder des Gemisches dieser beiden Substanzen als normalen Pinakol-Umlagerungsprodukten eine Wagner-Meerwein-Umlagerung, bei der ein in der Zusammensetzung von der Art des Protonendonators, der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer abhängiges Gemisch entsteht, das sich im wesentlichen aus 2 Ketonen, dem 1.1.2.3-Tetramethyl-6-acetyl-cyclohexen-(2) (II) und dem 1.1.2.3-Tetramethyl-6-acetyl-cyclohexen-(3) (III)

zusammensetzt:



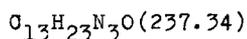
Keton II: Farbloses, leicht grünstichiges Öl vom Sdp. 4.3 91-92°

$$n^{20} = 1.4848 \quad \nu_{\text{CO}} = 5.80 \mu (1724 \text{ cm}^{-1})$$

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  Mol.-Gew.: ber.: 180.28 gef.: 180 (massenspektrometrisch ermittelt)

ber. C 79.94 H 11.18 gef. C 79.78 H 11.20

Semicarbazon: farblose Kristalle vom Schmp. 181°



ber. C 65.78 H 9.77 N 17.71 gef. C 65.64 H 9.50 N 17.58

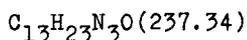
Keton III: Leicht gelbstichig gefärbtes Öl vom Sdp. 4.3 90-91°

$$n^{20} = 1.4773 \quad \nu_{\text{CO}} = 5.81 \mu (1721 \text{ cm}^{-1})$$

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  Mol.-Gew.: ber.: 180.28 gef.: 180 (massenspektrometrisch ermittelt)

ber. C 79.94 H 11.18 gef. C 79.90 H 11.14

Semicarbazon: farblose Kristalle vom Schmp. 210°



ber. C 65.78 H 9.77 N 17.71 gef. C 65.83 H 9.79 N 17.79

Die ausführliche Beschreibung der Darstellungs- und der oxydativen bzw. reduktiven Abbauversuche sowie die Diskussion der IR-, Raman- und NMR-Spektren wird an anderer Stelle veröffentlicht.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.