

2. Hans Rupe und Martin Iselin: Über Abkömmlinge des Methylen-camphers.

(Eingegangen am 4. November 1915.)

Im Methylen-campher und seinen Abkömmlingen fand sich ein brauchbares Material zur Fortsetzung der Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. Die Lückenbindung zwischen dem Campherring und seinen asymmetrischen Kohlenstoffatomen und den mit dem Methylenreste verbundenen Gruppen war für den oben genannten

Zweck besonders erwünscht, $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C:CH.R \\ \diagdown CO \end{matrix}$; es kommt dazu, daß diese Doppelbindung in Konjugation sich befindet mit der zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Sauerstoff der Ketogruppe vorhandenen.

Die genaue Kenntnis der Hydroxylverbindung, des Oxy-methylen-camphers, verdanken wir den grundlegenden Arbeiten Claisens und seiner Schüler¹⁾; eine Reihe von Abkömmlingen des Methylen-camphers wurde nach verschiedenen Verfahren von Haller und seinen Mitarbeitern dargestellt. Durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Natriumcampher erhält man die Verbindungen vom Typus des Benzyliden-camphers²⁾ (den wir als Phenyl-methylen-campher bezeichnen), auch Hexahydro-benzaldehyd ließ sich auf solche Weise mit Campher zum Cyclohexyl-methylen-campher kondensieren³⁾, sonst aber ist diese Methode nicht allgemein auf aliphatische Aldehyde auszudehnen. Die bis jetzt bekannten Alkylderivate des Methylen-camphers wurden erhalten, indem durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Natrium-campher Alkylverbindungen des Camphers gewonnen wurden, welche darauf bromiert und unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Abkömmlinge des Methylen-camphers verwandelt wurden⁴⁾. Es scheint aber, wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, daß auf solche Weise nicht in allen Fällen optisch reine Körper erhalten werden. So zeigte z. B. das von uns (nach der unten beschriebenen Methode) dargestellte Methylderivat eine bedeutend höhere optische Drehung als das von Minguin und Haller⁵⁾ beschriebene; auch war unsere Verbindung fest, im Gegensatz zu der flüssigen von Minguin und Haller.

¹⁾ Claisen, Bishop und Sinclair, A. 281, 306 [1894].

²⁾ Haller, Bl. [2] 24, 731. C. r. 136, 578, 751 [1903]: vergl. Rupe und Frisell, B. 38, 106 [1905].

³⁾ Haller und March, C. r. 142, 317 [1906].

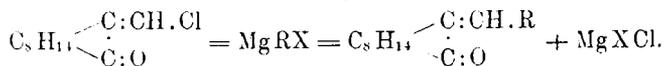
⁴⁾ Haller und March, C. r. 142, 318 [1906].

⁵⁾ Minguin und Haller, C. r. 138, 578 [1904].

Unmöglich ist es allerdings nicht, daß Isomerie vorliegt¹⁾. Das von uns erhaltene Äthylderivat dreht ca. 90° höher als Hallers²⁾ Propylidencampher. Ein anderes Verfahren beruht darauf, daß man Alkylverbindungen des Camphocarbonsäureesters verseift. Schließlich konnten Verbindungen vom Typus $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C:CH(R).C_6H_5 \\ \diagdown C:O \end{matrix}$ erhalten werden, indem Phenyl-methylencampher mit Grignardschen Salzen zusammengebracht wurde.

Wir suchten nach einem Verfahren, welches erlaubte, beliebige Gruppen, aliphatische oder aromatische, mit Methylencampher zu vereinigen. Wir fanden ein solches in der Einwirkung von Magnesiumhalogen-Alkylen oder -Arylen auf das Chlorid des Methylencamphers; das Chlorid selbst konnten wir bequem aus Oxy-methylencampher und Thionylchlorid darstellen.

Die Reaktion verläuft nach dem Schema:



Diese Umsetzung, welche gewöhnlich bei Halogenketonen nur als Nebenreaktion (wenn überhaupt) verläuft³⁾, wird hier zur Hauptreaktion. E. Späth⁴⁾ brachte vor kurzem eine interessante Studie über die Bedingungen, unter welchen die Grignardsche Synthese im Sinne der Gleichung: $R.MgX + R'X' = R.R' + MgXX'$ sich vollzieht. Nach ihm ist die Ausbeute bei Verwendung rein aliphatischer Gruppen nur dann eine gute, wenn das eine Alkyl ein Methyl oder ein tertiäres ist, oder wenn durch den Eintritt bestimmter Gruppen der positive Charakter des Alkyls verstärkt wurde. Aromatische Reste, für sich allein oder mit Alkylen, geben meist gute Resultate⁵⁾. Diese Angaben Späths können wir für unseren Fall im großen und ganzen be-

1) Neuerdings erhielt E. Bueckhardt in unserem Laboratorium auf ganz anderem Wege einen zweiten, flüssigen Methyl-methylencampher von beträchtlich höherer Drehung.

2) Haller, C. r. **142**, 1309 [1906].

3) Vergl. Fourneau und Tiffeneau, C. **1907**, II, 1320. Kyriakides, C. **1914**, I, 1928.

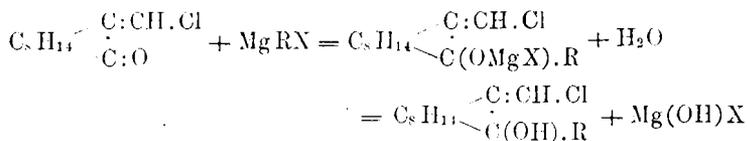
4) Späth, M. **34**, 1965 [1913]. C. **1914**, I, 865.

5) Bei dieser Gelegenheit sei hier noch ein Irrtum richtig gestellt, der sich in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Rupe und Tomi (B. **47**, 3075 [1914]) findet. Dort wurde die Einwirkung von α -Phenyl- α -brom-äthan-Magnesium, $C_6H_5.CH(CH_3).MgBr$ auf Carvon beschrieben, wobei ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{20}$ erhalten wurde. Dieser Körper ist aber das schon von Stobbe und Posnjack, A. **371**, 287 [1910] aus α -Bromäthyl-

stätigen. Die Reaktion ist bei Verwendung aliphatischer Magnesiumsalze keine ganz glatte, die Ausbeuten sind zwar immer ordentliche, am besten mit Methyl, aber den Reaktionsprodukten ist immer unverändertes Chlorid beigemengt. Dieses läßt sich zwar ohne Schwierigkeiten entfernen, da es durch alkoholisches Kali in Oxymethylen-campher verwandelt wird. Mit steigendem Mol.-Gewicht der Alkyle verläuft die Umsetzung besser.

In Übereinstimmung mit den Befunden Späth's wickelt sich die Umsetzung des Methylen-campher-chlorides mit aromatischen Magnesiumhalogeniden glatter ab, meist werden hier sogleich halogenfreie Produkte erhalten und die Ausbeuten sind besser, besonders mit höher molekularen Homologen.

Bis jetzt gelang es uns nicht, Substanzen zu erhalten, welche nach der Gleichung:



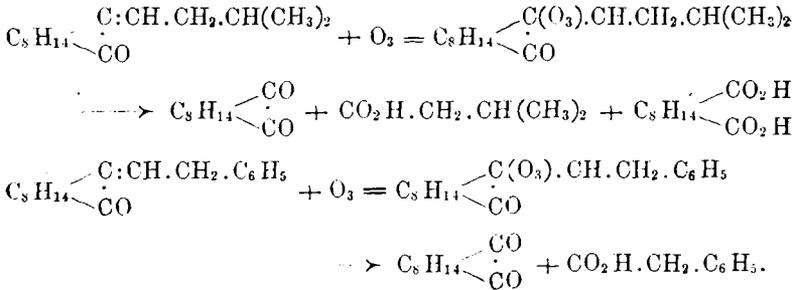
entstanden waren, sie hätten sich durch ihre besonderen Eigenschaften leicht auffinden lassen müssen. Jedenfalls verläuft diese Reaktion nur in sehr untergeordnetem Maße.

Nach diesem Verfahren wurden bis jetzt die folgenden Verbindungen dargestellt: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Phenylpropyl-, Cyclohexyl- und α -Naphthyl-methylen-campher.

Den Beweis dafür, daß diese Körper die Konstitution von Methylen-campher-Derivaten besitzen, sehen wir in Folgendem: Die mit Phenyl- und Cyclohexylmagnesiumbromid dargestellten Verbindungen sind vollkommen identisch mit früher auf anderem Wege gewonnenen Benzyliden- und Hexahydrobenzyliden-campher. Es wurde ferner je ein Vertreter der aliphatischen und aromatischen Abkömmlinge mittels Ozons aufgespalten, beide Male wurden reichliche Mengen des nach der angenommenen Formel zu erwartenden Campherchinons neben Camphersäure erhalten. In dem einen Falle ließ sich die andere Komponente (Isovaleriansäure) leicht auffinden, die Phenyl-essigsäure jedoch,

benzol mit Magnesium dargestellte Diphenyl-dimethyl-äthan, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_5$. Etwa gleichzeitig kamen auch Ciamician und Silber zu diesem Körper bei der Belichtung einer Lösung von Benzophenon in Äthylbenzol (B. 43, 1539 [1910]), ferner Paternò, G. 39, II, 429. Unsere Analysen stimmen genau auf den Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$, wir fanden den Schmp. 127°, Ciamician und Silber 128—129°.

welche bei der Ozonisation des Benzylderivates hätte entstehen sollen, konnte nur in äußerst geringer Menge nachgewiesen werden, weil, wie festgestellt wurde, diese Säure durch Ozon unter den von uns gewählten Bedingungen fast vollkommen verbrannt wird:



Die strenge Übereinstimmung der bei der optischen (polarimetrischen) Untersuchung ermittelten Zahlen und der mit ihrer Hilfe konstruierten Kurven zeigt, wie diese Körper unter sich 2 homologe Reihen bilden. Besonderen Wert legten wir auf die Bestimmung der Rotationsdispersion, sie findet sich tabellarisch zusammengestellt unter den zugehörigen Substanzen. Die Methode der Rotationsdispersions-Bestimmung und die daraus gezogenen theoretischen Schlüsse wurden schon in der vor kurzem erschienenen 8. Abhandlung¹⁾ über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen ausführlich besprochen.

Spezifische Exaltationen ΣE .

	α	D	β	γ	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$
Äthyl-methylencampher	0.73	0.76	0.86	0.93	25.7%	23.4%
Propyl- »	0.70	0.72	0.81	0.87	21.9 »	20.0 »
Isobutyl- »	0.75	0.79	0.88	0.95	25.0 »	22.5 »
Benzyl- »	0.77	0.81	0.95	—	28.2 »	—
Phenäthyl- »	0.68	0.72	0.82	—	23.9 »	—
Phenylpropyl- »	0.74	0.77	0.87	—	22.3 »	24.3 »

Bei der refraktometrischen Untersuchung der flüssigen Substanzen aus der Reihe des Methylencampfers stellte sich zwar eine ziemlich große Differenz in den molekularen Exaltationen der aliphatischen und aromatischen Verbindungen heraus, dafür zeigen aber die spezifischen Exaltationen beider Reihen eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Unter Berücksichtigung der grundlegenden Arbeiten von

¹⁾ A. 409, 327 [1915].

Auwers, Eisenlohr¹⁾ und ihrer Schüler können wir diese spezifischen Exaltationen, die z. B. für ΣE_D im Mittel: 0.76 betragen, für $\Sigma E\beta-\alpha$: 24.5% als charakteristisch für eine »gestörte Konjugation« betrachten. Die Störung, welche die Konjugation der beiden Doppelbindungen der Methylene- und der Ketogruppe erleiden, wird durch den Campherring selbst hervorgerufen.



Claisen²⁾ sowohl als Brühl³⁾ stellten das Chlorid des Methylencamphers durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Oxymethylen-campher dar, die Ausbeute aber bei diesem Verfahren ist recht unbefriedigend, man erhält im besten Falle 54% der Theorie. Mit einer Ausbeute von wenigstens 95% erhält man die gewünschte Verbindung, wenn man folgendermaßen arbeitet:

Man trägt in 2 Mol. technisches Thionylchlorid allmählich 1 Mol. gut getrockneten, fein gepulverten Oxymethylen-campher ein, indem man mit dem Einbringen wartet, bis das Aufschäumen und die lebhaftige Salzsäure-Entwicklung nachgelassen hat. Nach mehrstündigem Stehen erwärmt man eine halbe Stunde am Wasserbade auf 40° und destilliert darauf das überschüssige Thionylchlorid unter vermindertem Drucke bei 50° ab. Der Rückstand wird mit Eiswasser mehrmals gut durchgeschüttelt und das bräunliche Öl abgehoben, die sauren Waschwässer macht man mit festem Natriumcarbonat alkalisch und äthert das darin suspendierte Chlorid aus, der Äther wird mit dem Öl vereinigt. Nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumcarbonat wird durch Destillation gereinigt, das Methylenecampherchlorid destilliert unter 12.5 mm bei 113° (Brühl fand für 16 mm: 119°).

Die Substanz bildet ein anfangs farbloses, bald aber sich gelb färbendes Öl, es besitzt einen starken charakteristischen Geruch, der an den des Pfefferwurzes (*Asarum europaeum*) erinnert. Mit Eis gekühlt, erstarrt das Chlorid zu einer campherartigen Masse.

Polarisation in Benzollösung: $p:9.97$, $d_4^{20}:0.8946$. α_D (im 1-dm-Rohr): 16.08°, $[\alpha]_D^{20}$: 180.28°. $[M]_D$: 357.8.

Beim Durchleiten von getrocknetem Bromwasserstoffgas durch das gekühlte Chlorid erhält man ein krystallisierendes Additionsprodukt. Die Bildung des Chlorides des Methylencamphers aus dem Alkohol mit Thionylchlorid ist ein endothermischer Prozeß (was übrigens häufig beim Arbeiten mit Thionylchlorid beobachtet wird);

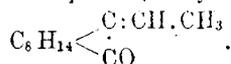
¹⁾ Auwers und Eisenlohr, B. 43, 806 [1910].

²⁾ Claisen, A. 281, 361 [1894].

³⁾ Brühl, B. 37, 2069 [1904].

der calorische¹⁾ Effekt bei der Bildung von 5.22 g Chlorid aus 5.0 g Oxymethylen-campher und 6.62 g Thionylchlorid beträgt: —118 cal.

Methyl-methylenecampher (Äthyliden-campher),



Ein Dreihalskolben von 1 l wird mit einem Rührwerk, einem Rückflußkühler und einem Gaseinleitungsrohr versehen. Im Kolben befinden sich 32.4 g Magnesiumspäne (ein Überschuß von 30%) unter 550 ccm Äther. Nachdem mit einigen Tropfen Jodmethyl das Magnesium aktiviert wurde, wird unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch und beständigem Rühren während 16 Stunden ein Strom von über Schwefelsäure getrocknetem Methylbromid eingeleitet (aus einer Bombe entnommen), die Geschwindigkeit des Gasstromes wird so reguliert, daß das Halogenalkyl sofort umgesetzt wird und der Äther niemals in heftiges Sieden gerät. Nach dem Stehen über Nacht läßt man die Lösung des Magnesiummethylbromides unter fortwährendem kräftigen Rühren (dies ist zum Gelingen der Reaktion unerläßlich) zu 200 g Methylenecampherchlorid, die mit 200 g trockenem Äther verdünnt sind und sich in einem Dreihalskolben von 1½ l Inhalt befinden, langsam hinzutropfen. Man vermeidet ein starkes Aufkochen, die Reaktion ist besonders am Anfange recht heftig. Zu Beginn bildet sich hier, wie bei den meisten der später beschriebenen Synthesen, ein gelbliches Salz als Zwischenprodukt in beträchtlicher Menge, im Verlaufe der Reaktion macht es aber einer dunkelroten Lösung Platz, die sich bei ruhigem Stehen in zwei ungleiche Schichten teilt. Nach beendetem Eintropfen rührt man noch eine Stunde lang, läßt dann mehrere Stunden stehen und zersetzt in üblicher Weise mit eisgekühlter Salmiaklösung. Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes trocknet man über glühendem Magnesiumsulfat.

Bei der Rektifikation des Rohproduktes unter vermindertem Druck destillieren 125 g unter 11 mm Druck bei 109—110°. Indessen ist der Körper noch etwas halogenhaltig. Behufs vollständiger Reinigung muß er noch mit 1 Vol. Äthylalkohol und 1 Vol. methylalkoholischem Kali (1 Tl. Staugenkali und 2 Tle. Holzgeist) während 4 Stunden unter Rückfluß gekocht werden. Dann gießt man in viel Wasser, äthert aus und trocknet über glühendem Magnesiumsulfat.

¹⁾ Diese kleine Untersuchung wurde von Hrn. Iselin im Laboratorium für physikalische Chemie unter Leitung von Hrn. Professor A. Bernoulli ausgeführt (die Einzelheiten der Arbeit vergl. die Dissertation des Hrn. Iselin). Wir danken hier nochmals Hrn. Bernoulli für freundliche Hilfe.

Der reine, halogenfreie Körper destilliert unter 12 mm Druck bei 109—110°, er erstarrt rasch zu schönen, strahlenförmigen Krystallen, welche, zwischen Filtrierpapier abgepreßt, den Schmp. 28—29° zeigen. Der Geruch ist campherartig-aromatisch, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich.

0.2432 g Subst.: 0.7197 g CO₂, 0.2174 g H₂O.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.83, H 10.18.

Gef. » 80.70, » 10.00.

Polarisation in Benzol.

d ₄ ²⁰ :0.8841	Linie	C	D	E ¹⁾	F	[α] _F	[α] _F -[α] _C	λ ²⁾
						[α] _C		
p:9.99	α ₂₀	12.05°	15.78°	19.38°	27.26°	—	—	—
	[α] ₂₀	136.37°	178.58° ²⁾	219.31°	308.49°	2.26	172.1	604.8
	M	242.87	318.06	390.59	549.41	—	—	—

Bei der Destillation des Rohproduktes hinterbleibt ein nicht unbeträchtlicher, dickflüssig-barziger Rückstand. Beim Destillieren unter 11 mm Druck geht der größere Teil davon als gelbliche, in der Vorlage krystallisierende Masse bei 240—255° über. Die Versuche, die Substanz durch Umkrystallisieren zuerst aus Alkohol, dann aus einer Benzol-Gasolin-Mischung zu reinigen, zeigten, daß ein nur schwer trennbares Gemenge von zwei Körpern vorlag, der eine bildet gelbliche, spießige Nadeln vom Schmp. 280—281°, der andere ein weißes, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmp. 183—184°. Da dasselbe Gemenge im Verlaufe dieser Arbeit auch bei anderen Reaktionen entstand, so möchten wir uns die weitere Untersuchung vorbehalten.

Während die später zu beschreibenden Substanzen dieser Reihe häufig, wenn noch halogenhaltig, durch Destillation über metallischem Natrium mit Erfolg gereinigt werden konnten, war das beim Methyl-methylencampher nicht möglich. Beim Erhitzen unter vermindertem Druck mit Natrium bildete sich im oberen Teile des Destillierkolbens ein weißer, campherartig riechender Beschlag vom Schmp. 150—160°. Nach Tiemann mit Semicarbazid in Eisessig behandelt, konnte daraus leicht ein den Schmelzpunkt des Campher-semicarbazones zeigender Körper (Schmp. 236—238°) erhalten werden, es war also Campher entstanden. Der Kolbenrückstand wurde in Äther aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, getrocknet und destilliert. Unter 11 mm ging ein gelbes Öl bei 238—250° über, nach dem Erstarren krystallisierte man aus Alkohol um und erhielt weiße, verfilzte Nadeln, die bei 169

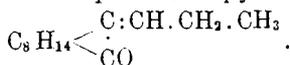
¹⁾ Die grüne Hg-Linie.

²⁾ λ²⁾ bedeutet die »charakteristische Wellenlänge« (vergl. A. 409, 337 [1915]).

³⁾ Minguin und Haller, [α]_D = +113° (in Alkohol).

—170° schmolzen. Der gleiche Körper bildete sich auch als Nebenprodukt bei der Synthese des Äthylmethylenecamphers.

Äthyl-methylenecampher (Propyliden-campher),



Die Synthese dieses Körpers wird wie die des eben beschriebenen Methylderivates ausgeführt, indem man eine aus 15.1 g Magnesium, 380 ccm Äther und 68 g Bromäthyl bereitete Lösung zu 99.2 g Methylenecampherchlorid hinzutropfen läßt. Die Ausbeute an einmal destilliertem Rohprodukte beträgt 70.4 g. Doch enthält der unter 13 mm bei 121° siedende Körper noch 1.88% Chlor (noch reicher an Chlor sind die bei der Destillation abfallenden Nachläufe). Behufs Entfernung dieser Verunreinigung wurden zahlreiche Methoden versucht, am besten bewährte sich auch hier die Anwendung von alkoholischem Kali. Der auf solche Weise gewonnene reine chlorfreie Äthyl-methylenecampher siedet unter 13 mm Druck bei 121—122° (F. i. D.). Farbloses, aromatisch riechendes Öl.

0.1699 g Sbst.: 0.5051 g CO₂, 0.1611 g H₂O.

C₁₃H₂₀O. Ber. C 81.18, H 10.49.

Gef. » 81.08, » 10.60.

Polarisation ohne Lösungsmittel.

0.5-dm-Rohr	Linie	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	$\lambda\alpha$
$d_4^{20} = 0.9448$	α_{20}	62.07°	81.71°	100.61°	142.43°	—	—	—
	$[\alpha]_{20}$	131.39°	172.95°	212.96°	301.48°	2.30	170.1	599.8
	[M]	252.5	332.1	409.3	579.3	—	—	—

Polarisation in Alkohol-Lösung.

1-dm-Rohr	Linie	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
$d_4^{20} = 0.8168$ $p = 9.99$	α_{20}	10.67°	13.98°	17.19°	24.20°	—	—
	$[\alpha]_{20}$	130.72°	171.26°	210.60°	296.48°	2.26	165.76
	[M]	251.2	329.1	404.7	569.7	—	—

Polarisation in Benzol-Lösung.

	Linie	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
$d_4^{20} = 0.8837$ $p = 10.05$	α_{20}	10.58°	13.99°	17.35°	24.61°	—	—
	$[\alpha]_{20}$	119.07°	157.44°	195.25°	276.96°	2.32	157.8
	[M]	228.8	302.5	383.9	532.2	—	—

Refraktion.

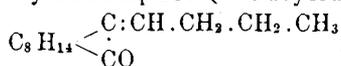
	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1.48707$. . .	57.09	57.37	58.06	58.66	0.97	1.58	Ber.
$n_D = 1.49042$. . .	58.50	58.84	59.72	60.45	1.22	1.95	Gef.
$n_\beta = 1.49902$. . .	1.41	1.47	1.66	1.79	0.25	0.37	ME
$n_\gamma = 1.50624$. . .	0.73	0.76	0.86	0.93	25.7%	23.4%	ΣE

Die Reinigung des chlorhaltigen Rohproduktes mit alkoholischem Kali erwies sich als sehr verlustreich, beinahe die Hälfte der angewandten Substanz ging verloren. Deshalb wurden die wäßrig-alkalischen Rückstände dieser Operation neutralisiert, ziemlich stark eingedampft und dann angesäuert. Es schieden sich weiße Krystalle aus, getrocknet wogen sie 5.2 g und zeigten den Schmelzpunkt des Oxymethylencamphers. 5.2 g dieser Verbindung entsprechen 5.7 g Methylencampherchlorid, in 61 g des rohen Äthyl-methylencamphers (so viel wurde verarbeitet) aber mußten, wenn man den Chlorgehalt von 1.8 % berücksichtigt, noch 6.7 g Methylencampherchlorid enthalten gewesen sein. Diesem letzteren entspricht also genügend genau der aufgefundene Oxymethylencampher.

Zu den Versuchen, den rohen Äthylmethylencampher zu entchloren, gehörte auch die Verwendung von Aluminium-Amalgam.

Zu einer Lösung von 40 g des chlorhaltigen Produktes, die in einem Dreihalskolben in leisem Sieden gehalten wurde, gab man 40 g frisch bereitetes Aluminium-Amalgam und dann allmählich, unter beständigem Rühren, im Laufe von 4 Stunden 20 ccm Wasser. Die Anfarbung ergab neben 3 g noch schwach chlorhaltigem Äthylderivate ein fast farbloses, dickliches Harz, es ließ sich teilweise unter 13 mm Druck destillieren, wobei bei 239–241° ein zähflüssiges Öl überging. Nach sechsmonatlichem Stehen hatten sich einige Krystalle gebildet, welche nach häufigem Umkrystallisieren weiße, verfilzte Nadeln bildeten vom Schmp. 169–170°. Leider reichte die Menge des erhaltenen Körpers nur zu einer vorläufigen Analyse, danach hätte er die Zusammensetzung $C_{26}H_{40}O$. Die gleiche Substanz entstand auch in sehr kleiner Menge, als bei der Synthese des Äthylmethylencamphers die doppelte der berechneten Menge Magnesium angewendet wurde, ferner, wie man sich erinnern wird, bei der Behandlung des Methylmethylencamphers mit metallischem Natrium.

n-Propyl-methylencampher (*n*-Butyliden-campher),



Eine Lösung, bereitet mit 16.2 g Magnesium, 300 ccm Äther und 77 g *n*-Propylbromid, wurde in der früher beim Methylderivat ge-

schilderten Weise mit 100 g Methylencampherchlorid gelöst in 100 ccm Äther in Wechselwirkung gebracht. Die Aufarbeitung lieferte 68.1 g eines noch etwas chlorhaltigen Produktes. Zur Reinigung wurde, wie oben beschrieben, mit alkoholischem Kali gekocht, doch war auch jetzt die Substanz noch nicht völlig halogenfrei, in diesem Falle aber konnten die letzten Spuren Chlors durch Destillation über metallischem Natrium entfernt werden¹⁾. Der reine, farblose, aromatisch riechende Propyl-methylencampher kocht unter 12 mm Druck bei 131—132°.

0.1548 g Stbst.: 0.4625 g CO₂, 0.1478 g H₂O.

C₁₄H₂₂O. Ber. C 81.47, H 10.76.

Gef. » 81.48, » 10.86.

Polarisation ohne Lösungsmittel.

0.5-dm-Rohr	Linie	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α
$d_4^{20} = 0.9380$	α_{20}	58.40°	75.96°	93.84°	134.06°	—	—	—
	$[\alpha]_{20}$	124.51°	161.95°	200.07°	285.83°	2.30	161.3	592.2
	[M]	256.7	333.9	412.5	589.3	—	—	—

Polarisation in Benzol.

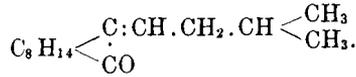
1-dm-Rohr	α_{20}	9.33°	12.40°	15.35°	21.92°	—	—	—
$d_4^{20} = 0.8825$	$[\alpha]_{20}$	112.57°	149.32°	185.40°	264.75°	2.35	152.2	599.8
$p = 9.38$	[M]	232.0	307.8	382.2	545.9	—	—	—

Refraktion.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1.48621$. . .	61.69	61.99	62.73	63.37	1.05	1.70	Ber.
$n_D = 1.48946$. . .	63.13	63.49	64.41	65.17	1.28	2.04	Gef.
$n_\beta = 1.49778$. . .	1.44	1.50	1.68	1.80	0.23	0.34	ME
$n_\gamma = 1.50490$. . .	0.70	0.72	0.81	0.87	21.9%	20.0%	Σ E

¹⁾ Der Kolbeninhalt färbt sich dabei tief rot. Der rote, harzige Destillationsrückstand wird mit derselben Farbe von Äther aufgenommen, beim Schütteln mit Wasser verschwindet die Färbung. Erwärmt man Phenylmethylencampher (Benzylidencampher) mit etwas Natrium vorsichtig, so erhält man eine tiefrote Schmelze, ebenso verhalten sich z. B. Phenäthyl- und Phenylpropylcampher. Ob man in dieser Erscheinung eine Analogie mit den von Schlenk vor kurzem (B. 47, 1664 [1914]) aufgefundenen interessanten Metalladditionen hat, werden weitere Versuche zeigen müssen.

Isobutyl-methylenampher, (Isoamyliden-campher),



14.0 g Magnesium, 250 ccm Äther, 68.4 g Isobutylbromid vom Sdp. 90—91° (743 mm) und 80 g Methylenampherchlorid in 80 ccm Äther gelöst. Die Ausbeute an noch Spuren von Chlor enthaltendem Rohprodukt beträgt 65 g. Der durch Kochen mit alkoholischem Kali und Destillation über Natrium gereinigte Isobutylmethylenampher bildet ein ziemlich leichtflüssiges, aromatisch riechendes Öl vom Sdp. 136—138° (F. i. D.) unter 12 mm Druck.

0.2175 g Sbst.: 0.6526 g CO₂, 0.2125 g H₂O.

C₁₅H₂₄O. Ber. C 81.74, H 10.99.

Gef. » 81.83, » 10.93.

Polarisation ohne Lösungsmittel.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	$\lambda\alpha$
0.5-dm-Rohr	α_{20}	55.03°	72.66°	89.69°	127.94°	—	—	—
$d_4^{20} = 0.9275$	$[\alpha]_{20}$	118.67°	156.69°	193.40°	275.90°	2.32	157.3	594.9
	[M]	261.3	345.0	425.9	607.5	—	—	—
Polarisation in Benzol.								
1-dm-Rohr	α_{20}	9.63°	12.75°	15.74°	22.34°	—	—	—
$d_4^{20} = 0.8802$	$[\alpha]_{20}$	109.55°	145.04°	179.05°	254.12°	2.32	144.6	596.0
$p = 9.98$	[M]	241.2	319.4	394.3	559.5	—	—	—

Refraktion.

	M _α	M _D	M _β	M _γ	M _{β-γ}	M _{γ-α}	
$n_\alpha = 1.48419$. . .	66.29	66.61	67.40	68.08	1.12	1.82	Ber.
$n_D = 1.48772$. . .	67.95	68.37	69.35	70.18	1.40	2.23	Gef.
$n_\beta = 1.49594$. . .	1.66	1.76	1.95	2.10	0.28	0.41	ME
$n_\gamma = 1.50295$. . .	0.75	0.79	0.88	0.95	25.0%	22.5%	Σ E

Einwirkung von Ozon auf das Isobutylderivat.

Je 10 g des Isobutylderivates (im ganzen 35 g) wurden, in 60 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst, während 10 Stunden ozonisiert. Dann wurde 2 Stunden mit Wasser bei 100° erwärmt, worauf das entstandene Campherchinon mit Wasserdampf abgetrieben wurde, nachdem vorher mit Soda alkalisch gemacht worden war. Das rohe

Chinon (das einen höchst unangenehmen, beinahe betäubend zu nennenden Geruch besaß, der dem reinen Körper durchaus nicht eigen ist) krystallisierte man aus Petroläther um, Schmp. 198°, prächtige lange, gelbe, fast geruchlose Nadeln. Ausbeute: 5.5 g.

Den Destillationsrückstand engte man etwas ein, machte sauer und trieb die flüchtige Säure mit Wasserdampf über. Im Destillierkolben schied sich nach dem Erkalten in reichlicher Menge Camphersäure ab (aus Wasser umgelöst farblose, schöne Krystalle vom Schmp. 186—187°). Das Destillat, das stark nach Valeriansäuren roch, neutralisierten wir genau mit verdünnter Natronlauge und verdampften zur Trockne. Wir nahmen dann das Salz in wenig Wasser auf, fügten Phosphorsäure dazu und extrahierten mit Äther. Beim Destillieren unter Atmosphärendruck ging die Säure beim Siedepunkt der Isovaleriansäure über, bei 173—174° (F. i. D.).

0.3510 g Subst. verbrauchten: 34.27 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Ber. für $C_8H_{10}O_2$ 34.81 ccm.

Die Produkte der Ozonisation waren demnach: Campherchinon und Camphersäure, letztere aus ersterem entstanden, daneben Isovaleriansäure.

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf Methylencampherchlorid.

Allylbromid. Technischer Allylalkohol¹⁾ wurde zunächst über mehrfach gewechseltem Kaliumcarbonat getrocknet und durch Destillation gereinigt. Sdp. 92—95°. Wir leiteten dann in 100 g des Alkohols so lange über Bromcalcium getrockneten Bromwasserstoff, bis die Gewichtszunahme 278.8 g betrug, das Bromid hatte sich dann als braungefärbtes Öl abgeschieden. Nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Kaliumbicarbonatlösung trockneten wir über Chlorcalcium. Sdp. (bei 745 mm) 71°. Ausbeute 59% der Theorie.

Nach früher gemachten Erfahrungen²⁾ muß man, da die Bildung von Diallyl bei der Einwirkung von Allylbromid auf Magnesium nicht zu vermeiden ist, einen beträchtlichen Überschuß des Metalls und des Bromides anwenden. Wir nahmen auf 3 g Magnesium in 100 ccm Äther 18.2 g Allylbromid und ließen die Reaktion unter Kühlung möglichst langsam verlaufen. Trotzdem blieb auch unter diesen Bedingungen noch Magnesium unverändert.

Die so dargestellte Lösung ließ man unter gutem Rühren zu 20 g in 25 ccm Äther gelöstem Methylencampherchlorid hiuzutropfen, durch äußere Kühlung sorgte man dafür, daß die Reaktion möglichst ge-

¹⁾ Von der chemischen Fabrik Thann-Mülhausen bezogen.

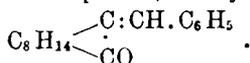
²⁾ Jaworsky, C. 1908, II, 1412; Tarassow, C. 1908, I, 739; Kusjumi, C. 1910, 739; Rupe und Jaeger, A. 402, 173 [1913].

mäßigt verlief. Es wurde dann noch eine Stunde gerührt, bei ruhigem Stehen bildete sich über einem dicken weißen Niederschlage eine obere rote Schicht. Zersetzt wurde, wie üblich, mit eiskalter Salmiaklösung. Als das Rohöl unter vermindertem Drucke destilliert wurde, beobachteten wir das eine Mal unter 14 mm Druck bei 128°, das zweite Mal bei 134° eine heftige Reaktion, wobei offenbar ein Gas abgespalten wurde. Erhalten wurde ein gelbes, stark chlorhaltiges, saures Öl; Änderung der Versuchsbedingungen während der Synthese lieferte kein anderes Ergebnis. Dieses Öl erwärmte sich beim Zusammenbringen mit alkoholischem Kali bis zum Sieden des Alkohols; nach mehrstündigem Kochen goß man in Wasser und ätherte aus. Es wurde schließlich ein borneolartig riechendes, farbloses, dünnflüssiges Öl erhalten vom Sdp. 107—108° unter 13 mm Druck. Die Analysen dieser Substanz stimmen auf einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ oder $C_{10}H_{12}$.

0.2568 g Sbst.: 0.8491 g CO_2 , 0.2257 g H_2O . — 0.2352 g Sbst.: 0.7772 g CO_2 , 0.2045 g H_2O .

$C_{10}H_{14}$.	Ber. C 89.48,	H 10.52.
$C_{10}H_{12}$.	» » 90.84,	» 9.16.
	Gef. » 90.18, 90.12,	» 9.83, 9.73.

Phenyl-methylenampher (Benzyliden-campher),



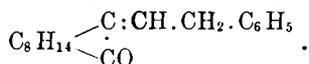
Eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid aus 10.1 g Magnesium, 65.4 g Brombenzol und 200 ccm Äther (vom Metall und Brombenzol kamen 25% Überschuß zur Anwendung, berechnet auf das Chlorid) ließen wir zu 66.1 g Methylenampherchlorid unter gutem Rühren hinzutropfen, die Reaktion ist ziemlich kräftig. Nachher erwärmten wir noch unter Fortsetzung des Rührens 2 Stunden auf dem Wasserbade und ließen über Nacht stehen. Die Flüssigkeit im Dreihalskolben schied sich in eine untere dunkelrote und eine obere hellere Schicht. Nach dem Zersetzen mit kalter Chlorammoniumlösung und Trocknen des Äthers über Magnesiumsulfat destillierten wir unter vermindertem Drucke von 13 mm. Neben einem ziemlich beträchtlichen, von 130—140° siedenden Vorlaufe, ging die Hauptfraktion (= 25 g) von 195—197° über. Das bald fest erstarrte Destillat preßten wir auf Ton ab und krystallisierten aus Alkohol oder Petroläther um. Große, schön ausgebildete, farblose, vollständig halogenfreie Krystalle, sie schmelzen bei 98.5°.

Aus den Vor- und Nachläufen von der Destillation krystallisiert übrigens beim Stehen noch ziemlich viel Phenylmethylenampher aus.

Polarisation in Benzol-Lösung.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_{cc}
1-dm-Rohr	α_{20}	28.82 ^c	38.12 ^o	47.40 ^o	66.30 ^o	—	—	—
$d_4^{20} = 0.8928$	$[\alpha]_{20}$	322.48 ^o	426.55 ^o)	530.40 ^o	741.87 ^o	2.30	419.9	601.7
$p = 10.01$	[M]	773.8	1023.7	1273.0	1780.5	—	—	—

Benzyl-methylenampher (Phenäthyliden-campher),



Um bei der Darstellung dieses Körpers gute Ausbeuten zu erzielen, muß man erstens sowohl die Bildung des Benzylmagnesiumchlorides als auch die Einwirkung des Grignardschen Salzes auf Methylenampherchlorid unter möglichster Vermeidung von Erwärmung sich vollziehen lassen, ferner tut man gut, mit größeren Mengen Substanzen zu arbeiten.

Benzylmagnesiumchlorid aus 44.2 g Magnesium, 235.2 g Benzylchlorid in 1000 ccm Äther ließ man langsam unter gutem Rühren und Kühlen mit Eiswasser zu 300 g Methylenampherchlorid tropfen, es sind dazu etwa 2 1/2 Stunden nötig. Dann rührte man noch 1 Stunde weiter.

Bei der Destillation unter 12.5 mm erhielt man 1. 135 g eines gelblichen, etwas chlorhaltigen Vorlaufes; 2. 205 g Hauptfraktion vom Sdp. 199—208° nur Spuren Halogen enthaltend, zum Schlusse 3. ein gelbes, dickliches, halogenfreies Öl. Die Hauptfraktion ging bei nochmaliger Destillation unter 12 mm von 199—202° über (F. i. D.), jetzt schon vollkommen halogenfrei. Da die Substanz indessen immer noch eine schwache grüngelbliche Farbe besaß, so wurde sie im Vakuum der Gaedeschen Quecksilberpumpe fraktioniert destilliert. Unter ca. 1/10 mm Druck destillierte die Verbindung von 124—126° (F. i. D.). Sie zeigte dann eine eben noch erkennbare, grünlichgelbe Farbe.

0.2314 g Sbst.: 0.7242 g CO₂, 0.1737 g H₂O. — 0.2277 g Sbst.: 0.7097 g CO₂, 0.1755 g H₂O.

C₁₈H₂₂O. Ber. C 84.97, H 8.72.
Gef. » 85.32, 85.00, » 8.39, 8.62.

1) Haller fand in Toluol-Lösung: 425.1^o für [α]_D.

Polarisation ohne Lösungsmittel.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_{α}
0.5-dm-Rohr	α_{20}	50.16°	66.11°	81.62°	116.08°	—	—	—
$d_{\frac{1}{4}}^{20} = 1.0250$	$[\alpha]_{20}$	97.87°	129.00°	159.26°	226.50°	2.31	128.6	596.8
	[M]	248.6	327.6	404.5	575.3	—	—	—

Polarisation in Benzol.

1-dm-Rohr	α_{20}	7.80°	10.28°	12.74°	18.07°	—	—	—
$d_{\frac{1}{4}}^{20} = 0.8911$	$[\alpha]_{20}$	87.78°	115.72°	143.39°	203.31°	2.31	115.6	597.6
$p = 9.97$	[M]	223.0	293.9	364.2	516.6	—	—	—

Polarisation in Alkohol.

1-dm-Rohr	α_{20}	8.04°	10.62°	13.12°	18.57°	—	—	—
$d_{\frac{1}{4}}^{20} = 0.8234$	$[\alpha]_{20}$	98.29°	129.83°	160.40°	227.02°	2.30	128.7	—
$p = 9.93$	[M]	249.7	329.8	407.4	576.6	—	—	—

Refraktion.

	M_{α}	M_{β}	M_{γ}	M_{δ}	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_{\alpha} = 1.54472$	76.40	76.86	77.95	78.91	1.56	Ber.
$n_{\beta} = 1.54948$	78.37	78.94	80.37	—	2.00	Gef.
$n_{\gamma} = 1.56157$	1.97	2.08	2.42	—	0.44	ME
$n_{\gamma} =$ zu dunkel	0.77	0.81	0.95	—	28.2%	ΣE

Untersuchung des Vorlaufes. 100 g des halogenhaltigen Vorlaufes behandelten wir in der üblichen Weise mit dem Gemisch aus Alkohol und alkoholischem Kali, die erst einsetzende selbstläufige Reaktion steigert sich bis zum kräftigen Aufsieden, dann kochten wir noch 4 Stunden. Bei der Aufarbeitung erhielten wir 26 g eines Öles, das von den letzten Spuren Halogen durch Destillation über Natrium befreit werden konnte. Farbloses, leichtflüssiges, fast geruchloses Öl vom Sdp. 143—144.5° unter 14 mm Druck

0.1889 g Sbst.: 0.5723 g CO₂, 0.1461 g H₂O. — 0.2484 g Sbst.: 0.7506 g CO₂, 0.1905 g H₂O.

C₁₂H₁₄O. Ber. C 82.71, H 8.10.
Gef. » 82.63, 82.42, • 8.65, 8.57.

Die Analysen stimmen am besten zu der Formel C₁₂H₁₄O. Vielleicht hat die Substanz das doppelte Mol.-Gewicht. Die weitere Untersuchung steht noch aus. In den alkalischen Rückständen fanden wir Oxymethylencampher in einer Menge, welche 40.5 g unverändertem Methylencampherchlorid ent-

spricht, 300 g von diesem kamen ursprünglich zur Verwendung, ca. 13% wurden also nicht in die Reaktion einbezogen.

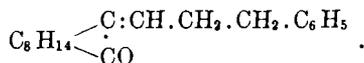
Ozonisation des Benzyl-methylen-camphers.

Die Ozonisierung des Benzylderivates führten wir im allgemeinen gerade so wie die des Isobutylmethylenamphers durch. Nach dem Verkochen des Ozonides mit Wasser destillierten wir aus sodaalkalischer Lösung mit Wasserdampf das Campherchinon ab, 40 g des Ausgangsmaterials lieferten 7 g reines, umkrystallisiertes Chinon. Aus der alkalischen Lösung im Destillierkolben extrahierten wir mit Äther ein Öl, es war unverändertes Benzylderivat, 7 g.

Der alkalische Kolbenrückstand wurde eingeengt, mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, es gingen 0.09 g Benzoessäure über. Der saure Destillationsrückstand wurde mit Äther erschöpfend behandelt. Die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibenden Krystalle wurden abfiltriert (a), zuerst auf Ton gestrichen und dann aus Wasser umkrystallisiert. Wir erhielten 3.9 g schöne Krystalle von allen Eigenschaften der Camphersäure, das Filtrat davon ätherten wir aus und destillierten den Ätherabdampf mit Wasserdampf, es gingen noch 0.5 g Benzoessäure über (durch Titration ermittelt). Das saure Filtrat von (a) wurde neutralisiert, etwas eingedampft, dann, da eine fraktionierte Ausfällung nicht zum Ziele führte, mit Äther extrahiert. Das auf solche Weise gewonnene Produkt destillierten wir unter 11 mm Druck, wir erhielten zunächst die Fraktion 139—148°, nach dem Festwerden lieferte sie, aus Gasolin umkrystallisiert, 0.7 g aufrecht stehende Platten vom Schmp. 77—78°, also Phenyl-essigsäure. Die zweite Fraktion von 150—156° lieferte 0.1 g Camphersäureanhydrid vom Schmp. 217° (aus Gasolin), es ging durch Behandeln mit warmer Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure in Camphersäure über (Schmp. 186—187°). Im ganzen waren bei dieser Oxydation aus 33 g Benzylderivat entstanden: 7 g Campherchinon, 4 g Camphersäure, entsprechend 3.3 g Campherchinon, 0.6 g Benzoessäure und 0.7 g Phenylessigsäure. Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzungen, daß diese kleine Menge Phenylessigsäure in keinem Verhältnis steht zu der von der Theorie verlangten, zumal bei einem zweiten Versuche nur noch Spuren dieser Säure aufgefunden werden konnten, dafür etwas mehr Camphersäure. Es war deshalb das Verhalten der Phenyl-essigsäure selbst gegen Ozon zu prüfen. 8 g reine Säure, in einem Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden 14 Stunden lang ozonisiert, dann erwärmte man mit Wasser auf 100° und trieb aus alkalischer Lösung die Lösungsmittel mit Wasserdampf über. Aus dem mit

Phosphorsäure angesäuerten Rückstände wurden vermittlets etwas überhitzten Wasserdampfes neben viel Ameisensäure¹⁾ 0.2 g Phenylessigsäure erhalten. Aus dem Destillationsrückstände konnten neben Ameisensäure noch 0.8 g rohe Phenylessigsäure zurückgewonnen werden. Von den 8 g Phenylessigsäure waren also 7 g bei der Oxydation mit Ozon vollkommen bis zur Ameisensäure abgebaut worden, und die Annahme ist wohl berechtigt, daß bei der Aufspaltung des Benzylderivates die intermediär entstehende Phenylessigsäure noch energischer von Ozon angegriffen wird.

Phenäthyl-methylenampher (Phenylpropyliden-campher),



Als Ergebnis der Einwirkung einer aus 10.1 g Magnesium, 77.0 g Phenäthylbromid und 300 ccm Äther bereiteten Lösung auf 66 g Methylenampherchlorid wurden 58.2 g eines schon ganz halogenfreien Körpers erhalten. Nach wiederholter Destillation stellt die Substanz ein dickliches, schwach gelbliches, geruchloses Öl vor, vom Sdp. 208—210° unter 13.5 mm Druck (F. i. D.). Im Vakuum der Gädepumpe von ca. $\frac{1}{10}$ mm siedet der Körper bei 152—154° (F. i. D.).

0.2056 Sbst.: 0.6420 g OC_2 , 0.1660 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 85.01, H 9.02.

Gef. » 85.16, » 9.04.

Polarisation ohne Lösungsmittel.

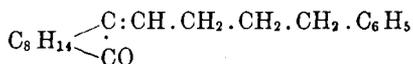
		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	$\lambda\alpha$
0.5-dm-Rohr	α_{20}	48.76°	64.60°	79.72°	113.66°	—	—	—
$d_4^{20} = 1.0094$	$[\alpha]_D^{20}$	96.61°	127.99°	157.97°	225.20°	2.33	128.59	594
	[M]	259.1	342.9	423.7	604.0	—	—	—
Polarisation in Benzol.								
1-dm-Rohr	α_{20}	7.93°	10.45°	12.93°	18.35°	—	—	—
$d_4^{20} = 0.8896$	$[\alpha]_{20}$	89.32°	117.70°	145.52°	206.69°	2.31	117.3	597
$p = 9.97$	[M]	239.5	315.7	390.3	554.3	—	—	—

¹⁾ Durch den Geruch und durch Reduktionswirkungen sicher nachgewiesen.

Refraktion.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	
$n_\alpha = 1.53575$	80.99	81.48	82.62	83.62	1.63	Ber.
$n_D = 1.54035$	82.81	83.41	84.83	—	2.12	Gef.
$n_\beta = 1.55149$	1.82	1.93	2.21	—	0.39	ME
$n_\gamma =$ zu dunkel	0.68	0.72	0.82	—	23.9%	ΣE

Phenylpropyl-methylencampher(Phenylbutyliden-campher),



1-Phenyl-3-brom-propan stellten wir aus Hydrozimtalkohol vermittels Phosphortribromids dar, Sdp. 113—115 unter 13 mm (F. i. D.).

Phenylpropyl-magnesiumbromid aus 7.6 g Magnesium, 62.2 g Phenylpropylbromid und 250 ccm Äther ließ man auf 49.6 g Methylencampherchlorid einwirken, welche mit 50 ccm Äther verdünnt waren. Die Reaktion verlief normal, 39 g halogenfreies Rohprodukt wurden erhalten, die reine Verbindung bildet ein schwach gelbliches, dickes, geruchloses Öl, welches bei 221—223° unter einem Drucke von 15 mm siedet.

0.1740 g Subst.: 0.5433 g CO₂, 0.1444 g H₂O.

C₂₀H₂₆O. Ber. C 85.04, H 9.28.

Gef. » 85.15, » 9.28.

Polarisation ohne Lösungsmittel.

		C	D	E	F	$[\alpha]_F$ $[\alpha]_C$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	$\lambda\alpha$
0.5-dm-Rohr	α_{20}	42.93°	56.61°	69.89°	99.28°	—	—	—
$d_4^{20} = 0.9990$	$[\alpha]_{20}$	87.94°	113.33°	139.92°	198.76°	2.26	110.8	592
	[M]	248.2	319.8	394.9	560.9	—	—	—

Polarisation in Benzol.

1-dm-Rohr	α_{20}	7.25°	9.55°	11.78°	16.67°	—	—	—
$d_4^{20} = 0.8884$	$[\alpha]_{20}$	82.01°	108.03°	133.26°	188.59°	2.29	106.6	599
$p = 10.00$	[M]	231.5	304.9	376.1	532.2	—	—	—

Refraktion.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1.53300$. .	85.59	86.10	87.29	88.33	1.70	2.75	Ber.
$n_D = 1.53735$. .	87.68	88.27	89.76	91.10	2.08	3.42	Gef.
$n_\beta = 1.54824$. .	2.09	2.17	2.47	2.77	0.38	0.67	ME
$n_\gamma = 1.55814$. .	0.74	0.77	0.87	0.98	22.3%	24.3%	ΣE

Cyclohexyl-methylencampher (Hexahydrobenzyliden-
campher), C_8H_{14} $\begin{cases} \text{C:CH.C}_6\text{H}_{11} \\ \text{CO} \end{cases}$

Wir ließen 80.0 g Cyclohexylbromid auf 14.0 g Magnesium in 250 ccm Äther einwirken unter Rühren und Kühlung, die Lösung des Magnesiumsalzes tropften wir zu 80.0 g Methylencampherchlorid, gelöst in 80 ccm Äther. Wir erhielten 50 g noch etwas chlorhaltiges Rohöl vom Sdp. 171—173° unter 11 mm Druck. Nach kurzem Stehen wurde die ganze Masse fest, wir preßten sie auf Ton ab, wobei die öligen, halogenhaltigen Verunreinigungen entfernt werden konnten, dann wurde mehrfach aus Gasolin umkrystallisiert, man muß aber wegen der leichten Löslichkeit in allen Solvenzien stark eindunsten lassen. Die schönen, farblosen, flache Prismen bildenden Krystalle waren nun vollständig halogenfrei, wir fanden für sie den Schmp. 46—48^{o1}).

0.1864 g Sbst.: 0.5677 g CO₂, 0.1741 g H₂O.

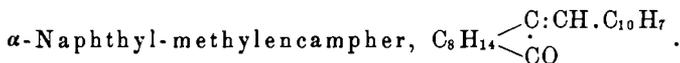
$C_{17}H_{26}O$. Ber. C 82.86, H 10.64.

Gef. » 83.06, » 10.45.

Polarisation in Benzol.

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α
1-dm-Rohr	α_{20} 8.65°	11.35°	13.94°	19.14°	—	—	—
$d_4^{20} = 0.8865$	$[\alpha]_{20}$ 97.64°	128.13°	157.36°	216.08°	2.21	118.4	627
$p = 9.99$	$[M]$ 240.4	315.5	387.4	532.0	—	—	—

¹⁾ Haller (C. r. 142, 317 [1906]) fand den Schmp. 49°. Den von uns angegebenen Schmelzpunkt beobachtet man bei sehr langsamem Erwärmen im Capillarrohr. Alle Substanzen dieser Reihe zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt.



α -Naphthylmagnesiumbromid wurde dargestellt aus 65 g α -Bromnaphthalin, 7.6 g Magnesium und 200 ccm Äther. Diese Lösung wurde nach kurzem Stehen, da sonst das Salz in schönen Krystallen sich ausscheidet, zur Lösung von 50 g Methylencampherchlorid in 100 ccm Äther zutropfen gelassen, unter Kühlung und gutem Rühren, das Magnesium-Additionsprodukt sonderte sich als dickes, rotes Öl ab.

Bei der Destillation des Reaktionsproduktes unter 12 mm Druck ging zuerst ein gelbliches Öl über, von 105—135° (das auch mit überhitztem Wasserdampf bei 180° übergetrieben werden kann), das gewünschte Naphthalinderivat destillierte von 254—258° über. Das halogenfreie, kolophoniumartig erstarrende Destillationsprodukt wurde zuerst aus Ligroin, dann aus Alkohol umkrystallisiert, prachtvolle, bis 4 cm lange, farblose, durchsichtige Prismen, die an die Krystalle von Quecksilbercyanid erinnern; der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 98—99.5°, der Siedepunkt unter 12.5 mm bei 253—254°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und schwer in Ligroin löslich.

0.1500 g Sbst.: 0.4780 g CO₂, 0.1008 g H₂O.

C₂₁H₂₂O. Ber. C 86.84, H 7.64.

Gef. » 86.92, » 7.51.

Polarisation in Benzol.

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	$\lambda \alpha$
1-dm Rohr	α_{20}	23.57°	31.67° ¹⁾	39.76°	56.83°	—	—
$d_4^{20} = 0.8955$	$[\alpha]_{20}$	263.17°	353.62°	443.94°	634.54°	2.41	371.4
$p = 10.00$	[M]	763.6	1026.1	1288.2	1884.1	—	—

Es war nicht außer acht zu lassen, daß die optische Reinheit dieses Körpers bei der Destillation wegen des verhältnismäßig hohen Siedepunktes gelitten hatte. Deshalb wurde bei einem zweiten Versuche nur der Vorlauf unter vermindertem Drucke abdestilliert bis ca. 180°, dann lösten wir den braunen Destillationsrückstand in Alkohol, kochten mit Tierkohle und krystallisierten die Verbindung mehrere Male aus Alkohol um. Die bei der Polarisation erhaltenen Zahlen stimmten auf einige Hundertstel Grade mit den oben mitgeteilten überein, eine Racemisierung oder Umlagerung hatte also bei der Destillation nicht stattgefunden.

¹⁾ Hier wurde eine kleine Multirotation beobachtet, die konstante Drehung wurde nach 30 Minuten erhalten. Differenz Anfang — Ende 0.1°.

Versuche zur Darstellung eines Diphenylderivates des Methylenamphers.

Zur Gewinnung von *p*-Brom-diphenyl benutzten wir zuerst das von Schultz¹⁾ angegebene Verfahren der direkten Bromierung von Diphenyl in Schwefelkohlenstofflösung, mußten uns aber überzeugen, daß man auf diese Weise ein reines Präparat nicht erhalten kann. Wir zogen es deshalb vor, nach den vorzüglichen Angaben von Schlenk²⁾ *p*-Jod-diphenyl darzustellen; wir erhielten es, unter 11 mm bei 183° destilliert, als gelblichen, grobkristallinen Körper vom Schmp. 113—114°. Ausbeute 65 g Jodderivat aus 60 g Aminodiphenyl-chlorhydrat.

Zu einer Lösung von 12 g Joddiphenyl in 50 ccm trockenem Benzol und 30 ccm Äther fügte man 1.8 g möglichst stark mit Jod aktiviertes Magnesium, unter starkem Rühren wurde 14 Stdn. in gelindem Sieden gehalten. Dann setzten wir 6.5 g Methylenampherchlorid, gelöst in 50 ccm Äther und 50 ccm Benzol, hinzu, wobei eine heftige Reaktion zu beobachten war. Nach 8-stündigem Erwärmen unter beständigem Rühren hatte sich nach dem Erkalten ein schwer löslicher Körper ausgeschieden, von dem abfiltriert wurde.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte lieferte folgende Verbindungen:

1. Diphenyl in größerer Menge. 2. Benzerythren oder *p*-Diphenyl-biphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 307—308°, der eben erwähnte, schwer lösliche Teil der Reaktion. Es gab die für diesen Körper charakteristische, prächtig grüne Farbe bei Auflösen in rauchender Schwefelsäure³⁾. 3. Das schon mehrfach erwähnte Gemisch der beiden Körper vom Schmp. 183—184° und 280—281°, das auch bei der direkten Einwirkung von Magnesium auf Methylenampherchlorid sich bildet. 4. In geringer Menge eine Substanz, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine fettige Schüppchen bildet vom Schmp. 138—143°, vielleicht das gesuchte Diphenylderivat.

Versuche, Diphenylbrommethan bei Gegenwart von Magnesium auf das Chlorid des Methylenamphers einwirken zu lassen, ergaben lediglich Tetraphenyläthan⁴⁾.

Einwirkung von Magnesium auf Methylenampherchlorid.

Die ersten Versuche, Magnesium bei Gegenwart von Äther mit Methylenampherchlorid in Reaktion zu bringen, scheiterten daran, daß trotz

¹⁾ Schultz, A. 174, 207 [1874]. ²⁾ Schlenk, A. 368, 303 [1909].

³⁾ Vergl. Schultz und Schmidt, A. 203, 134 [1880]. Noyes und Ellis, Am. 17, 620 [1895]. Klauddy und Fink, M. 21, 135 [1900].

⁴⁾ Vergl. Späth, l. c.

energischstem Rühren sich bald ein dicker roter Niederschlag bildete, der das Metall einhüllte, so daß schließlich jede Einwirkung aufhörte. Diesem Übelstande konnte aber durch Zufügen von Benzol begegnet werden.

Vermischt man von Anfang an den Äther, mit welchem das Magnesium bedeckt ist, mit Benzol, so findet wohl beim Zutropfen des Chlorides eine lebhaftere Reaktion statt, es hält aber schwer, aus den harzartigen Endprodukten eine reine Substanz herauszuschaffen. Es wurde bloß ein Körper in kleiner Menge erhalten, der aus Alkohol krystallisiert den Schmp. 254—256° besaß, eine vorläufige Analyse stimmt auf eine Formel ($C_{10}H_{14}O$).

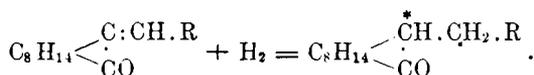
Folgendes Verfahren führte dann zum Ziele: 12.2 g mit Jod möglichst stark aktiviertes Magnesium wurden mit 150 ccm Äther überschichtet, dazu fügten wir langsam eine Lösung von 100 g Methylencampherchlorid in 150 ccm reinem thiophenfreien Benzol, eine sichtbare Reaktion konnten wir dabei nicht beobachten. Dann hielten wir während 20 Stunden auf dem Wasserbade in gelindem Sieden unter energischem Rühren. Nach der Zersetzung mit Salmiaklösung wurde die ätherische Schicht abgehoben und mit Magnesiumsulfat getrocknet, nach dem Verjagen des Äthers wurden die letzten Reste Äther und Benzol durch Erwärmen unter vermindertem Drucke vertrieben. Der kolophonumartige, gelbe Rückstand löste sich in heißem Alkohol leicht auf, beim Erkalten schied sich ein gelbes krystallinisches Pulver ab, leicht löslich in allen gebräuchlichen Mitteln, mit Ausnahme von Wasser. Mittels eines Gemisches aus Chloroform und Gasolin ließ sich das Produkt beim Arbeiten mit kleinen Mengen in zwei Körper trennen, in weiße, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 183—184° und in größere, gelbe, prismatische Krystalle, welche bei 280—281° schmelzen. Dasselbe Gemisch wurde schon bei anderen Reaktionen von uns in kleiner Menge erhalten (z. B. bei der Darstellung des Methyl-methylencamphers als Nebenprodukt). Die Untersuchung dieser Körper steht noch aus, doch zeigt sich jetzt schon so viel, daß die Einwirkung von Magnesium auf Methylencampherchlorid keine einfache Anlagerung bedeutet, da sonst bei der Umsetzung mit Wasser der schon bekannte Methylencampher hätte entstehen sollen.

Die Reduktion einiger Derivate des Methylencamphers.

Schon Haller¹⁾ und seine Mitarbeiter gelang es leicht, einige Methylencampherderivate, wie Benzal-campher, Hexahydrobenzal-campher und Heptyliden-campher zu den entsprechenden gesättigten

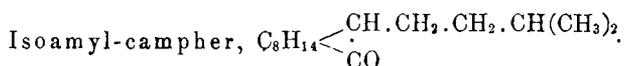
¹⁾ Haller, C. r. 112, 1493 [1891]; 142, 317 [1906].

Verbindungen zu reduzieren. Wenn nun aber der bedeutende Rückgang, den das optische Drehungsvermögen bei diesen Reduktionen erleidet, zum Beweise dafür herangezogen wird, daß eine doppelte Bindung die optische Aktivität sehr verstärkt, während beim Verschwinden des ungesättigten Komplexes auch das Drehungsvermögen kleiner werden muß, so ist das in diesem Falle nicht statthaft, da bei einer solchen Reduktion ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird, bei *:



Abgesehen davon, daß dieses in zwei Formen auftreten kann, leiten sich diese Reduktionsprodukte von einer optisch ganz anders zu bewertenden Form ab, als die Methylencampher-Abkömmlinge, ein direkter Vergleich ist also nicht möglich.

Um die physikalischen Eigenschaften dieser Körper näher kennen zu lernen, reduzierten wir den Isobutyl-, den Benzyl- und den Phenäthyl-methylencampher.



Eine Lösung von 50 g des rohen, noch Spuren von Halogen enthaltenden Isobutyl-methylencamphers in dem fünffachen Volumen Methylalkohol versetzten wir unter beständigem Rühren portionenweise mit drei-prozentigem Natriumamalgam, durch Zufließenlassen von 50-proz. Essigsäure wurde die Reaktion der Lösung möglichst neutral gehalten, wobei Phenolphthalein als Indicator diente. Das Amalgam verschwindet anfangs ziemlich rasch ohne Gasentwicklung, schließlich beginnt dann eine stärkere Wasserstoffbildung. Wir ließen noch einige Zeit rühren und verbrauchten im ganzen 520 g Amalgam. Wir ätherten sodann aus, nachdem zuvor mit viel Wasser verdünnt worden war, trockneten und verjagten den Äther. Das noch Spuren von Chlor enthaltende Rohprodukt destillierten wir unter 14 mm Druck, zuerst über etwas Natrium, dann ohne dieses, das reine halogenfreie Präparat siedete dann bei 140° (F. i. D.). Farb- und geruchloses, ziemlich leichtflüssiges Öl.

0.1663 g Sbst.: 0.4949 g CO₂, 0.1745 g H₂O.

C₁₅H₂₆O. Ber. C 81.01, H 11.79.
Gef. » 81.16, » 11.74.

Polarisation ohne Lösungsmittel.

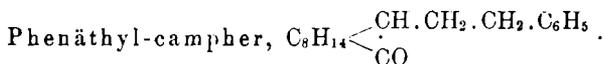
		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
0.5-dm-Rohr	α_{20}	23.08°	30.71°	37.97°	55.26°	—	—
$d_4^{20} = 0.9197$	$[\alpha]_{20}$	50.19°	66.78°	82.57°	120.17°	2.39	69.98
	[M]	111.5	148.4	183.5	267.0	—	—

*Polarisation in Benzollösung.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
1-dm-Rohr	α_{20}	2.77°	3.75°	4.73°	7.01°	—	—
$d_4^{20} = 0.8812$	$[\alpha]_{20}$	81.29°	42.34°	53.40°	79.14°	2.52	47.85
$p = 10.05$	[M]	69.5	94.9	118.6	175.8	—	—

Refraktion.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1.46769$	66.78	67.08	67.81	68.43	1.02	1.67	Ber.
$n_D = 1.47015$	67.12	67.42	68.15	68.77	1.03	1.65	Gef.
$n_\beta = 1.47612$	0.34	0.34	0.34	0.34	0.01	-0.02	ME
$n_\gamma = 1.4810$	0.15	0.15	0.15	0.15	0.9%	-1.1%	ΣE



Die Reduktion des Benzyl-methylencamphers führten wir genau so aus, wie die des Isobutyl-methylencamphers. Auf 50 g des Benzylderivates kamen 660 g Natriumamalgam, die Reduktion war in 4 Stunden beendet. Bei der Aufarbeitung erhielten wir neben einem unter 11 mm bei 308–310° siedenden Körper (vermutlich einem Pinakon) 27 g eines dicken Öles, es kochte unter 15 mm Druck bei 201–202°, wurde dann bald fest und konnte durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in prächtigen, weißen, zugespitzten Prismen erhalten werden. Sie schmolzen bei 60–61°.

0.2040 g Sbst.: 0.6308 g CO_2 , 0.1751 g H_2O .

$C_{18}H_{24}O$. Ber. C 84.31, H 9.44.

Gef. » 84.33, » 9.60.

Polarisation in Benzollösung.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
1-dm-Rohr	α_{20}	1.47°	2.03°	2.61°	4.02°	—	—
$d_4^{20} = 0.8896$	$[\alpha]_{20}$	16.56°	22.82°	29.22°	45.19°	2.72	28.67
$p = 10.00$	[M]	42.4	58.5	74.8	115.8	—	—

Phenylpropyl-campher, C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$

Phenäthyl-methylencampher wurde in derselben Weise, wie oben beschrieben, reduziert. Wir erhielten den Phenylpropyl-campher als farbloses Öl vom Sdp. 208—210° (F. i. D.) unter 15 mm Druck.

0.2185 g Sbst.: 0.6771 g CO_2 , 0.1871 g H_2O .

$C_{19}H_{26}O$. Ber. C 84.38, H 9.69.

Gef. » 84.51, » 9.58.

Polarisation in Benzollösung.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$
1-dm-Rohr	α_{20}	3.42°	4.57°	5.65°	8.16°	—	—
$d_4^{20} = 0.8751$	$[\alpha]_{20}$	39.19°	52.37°	64.75°	93.51°	2.38	54.32
$p = 9.97$	[M]	105.9	141.5	174.9	252.7	—	—

Refraktion.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$d_4^{20} = 1.0008$	81.49	81.95	83.03	83.97	1.54	—	Ber.
$n_\alpha = 1.52510$	82.75	83.25	84.51	—	1.76	—	Gef.
$n_D = 1.52883$	1.26	1.30	1.49	—	0.22	—	M E
$n_\beta = 1.53842$	0.47	0.48	0.55	—	14.2%	—	$\geq E$
$n_\gamma =$ war nicht zu beobachten							

Eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung wurde seinerzeit schon von Rupe und Frisell¹⁾ dargestellt, indem sie Cinnamal-cam-

¹⁾ Rupe und Frisell, B. 38, 104 [1904].

pher in schwach essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam reduzierten. Damals wurde als Siedepunkt bei 11 mm 200—202°, ferner $n_D: 1.52421$, $[\alpha]_D$ in Chloroformlösung von 10 % = 66.35° (d_4^{20} der Lösung 1.0064) gefunden.

Auffallend ist, wie bei dem Isoamyl-campher, dem Reduktionsprodukt des Isobutyliden-methylencampfers, die optische Drehung in Benzol-lösung bedeutend kleiner ist, als die der ungelösten Substanz. Ferner fällt die niedrige Drehung des Phenäthyl-campfers auf; da er der einzige der drei von uns untersuchten Körper ist, der fest ist und kristallisiert, so mag er vielleicht — infolge der Neubildung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bei seiner Synthese — einer anderen optischen Reihe angehören, als die übrigen.

3. Walter Friedmann: Einwirkung von Schwefel auf Inden, Hydrinden und Cyclopentadien. I.

(Eingegangen am 19. November 1915.)

Seit längerer Zeit mit der Untersuchung von schwefelhaltigen Erdölen beschäftigt, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird, sehe ich mich infolge der Arbeit von Helmut Scheibler¹⁾ »Über die chemischen Bestandteile der schwefelhaltigen bituminösen Teeröle (Ichthyolöle)« veranlaßt, auf einige dort gegebene Hinweise einzugehen.

(Gleich Scheibler²⁾ hielt ich es für angebracht, zugleich mit der Isolierung schwefelhaltiger Körper aus den Erdölen zu versuchen, derartige Produkte synthetisch herzustellen. Auf letztere Arbeitsweise war ich zunächst um so mehr angewiesen, als infolge des Krieges die Beschaffung des natürlich vorkommenden Materials unmöglich geworden war³⁾.

Wie auch Scheibler angibt, sind von Mabery aus kanadischem Erdöl außer Mercaptanen aliphatische und cyclische gesättigte Sulfide isoliert worden; letztere von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}S$ bezeichnet Mabery als Thiophane.

Synthetisch sind hierher gehörige Körper von v. Braun und Trümpler⁴⁾ und zwar das Tetrahydro-thiophan und Cyclopentamethylensulfid aus 1.4- resp. 1.5-Dihalogen-paraffinen mit Schwefelkalium hergestellt worden.

¹⁾ B. 48, 1815 [1915]. ²⁾ B. 48, 1825 [1915].

³⁾ Diejenigen Erdöle, die hauptsächlich Schwefel bis zu 3 und sogar 4 % enthalten, stammen aus Kanada, Texas, Kalifornien und Mexiko.

⁴⁾ B. 43, 545 [1910].