

Beim Erhitzen verhält sich der Körper sehr charakteristisch: er schmilzt zunächst bei 115° , erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweitenmal bei 225° .

Das Jodmethylat scheint Krystallwasser zu enthalten, da das exsiccator-trockne Produkt bei der Analyse einen zu niedrigen Jodgehalt ergab.

0.3009 g Sbst.: 7.2 ccm n_{10} -AgNO₃-Lösung.

C₁₇H₂₇N₂OJ. Ber. J 31.57. Gef. J 30.38.

Nach 10-stdg. Trocknen im Vakuum bei 100° blieb der doppelte Schmelzpunkt unverändert, aber die Jod-Bestimmung ergab nunmehr richtige Werte.

0.2692 g Sbst.: 6.65 ccm n_{10} -AgNO₃-Lösung.

C₁₇H₂₇N₂OJ. Ber. J 31.57. Gef. J 31.34.

des-N-Dimethyl-aphyllidin: 12.5 g *des-N*-Methyl-aphyllidin-Jodmethylat wurden mit Silberoxyd (aus 5.5 g Silbernitrat) entjodet, filtriert und das Filtrat im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückgebliebene ölige Masse wurde im Vakuum überdestilliert, mit Äther aufgenommen, getrocknet und nochmals destilliert. Der Körper siedet in ziemlich weiten Grenzen von $230-245^{\circ}$ (6 mm) und stellt ein gelbes, stark alkalisch reagierendes Öl dar.

0.1856 g Sbst.: 16.4 ccm N (16° , 758 ccm).

C₁₇H₂₈N₂O. Ber. N 10.22. Gef. N 10.32.

Jodmethylat: 3 g *des*-Dimethylbase, 5 g Jodmethyl und 9 ccm Methylalkohol wurden 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Bei Zusatz von Äther fällt das Jodmethylat als dickes Öl aus.

Spaltung: Da alle Krystallisations-Versuche scheiterten, wurde das ölige Jodmethylat (6 g) in Wasser gelöst und mit Silberoxyd (aus 2.5 g Silbernitrat) behandelt. Nach dem Filtrieren wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand im Vakuum übergetrieben, getrocknet und nochmals destilliert. Der Körper ging zwischen $235-255^{\circ}$ (11 mm) in Form eines dicken, dunkelgelben Öles von stark alkalischer Reaktion über.

0.2741, 0.1727 g Sbst.: 20.2 ccm N (20° , 757 mm), 13.0 ccm N (20° , 752 mm).

C₁₅H₁₈NO. Ber. N 6.11. — C₁₇H₂₈N₂O. Ber. N 10.22. — Gef. N 8.35, 8.48.

53. P. Lipp und G. Stutzinger: Racemisierungs-Erscheinungen am Camphen und ihr Reaktions-Mechanismus (I. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen¹⁾.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1931.)

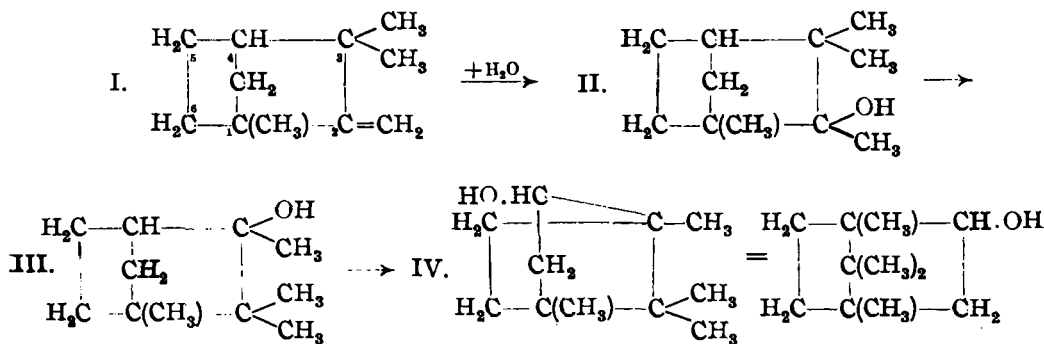
Die Chemie des Camphens weist eine Reihe von überraschenden Racemisierungs-Erscheinungen auf. Schon die Gewinnung des Kohlenwasserstoffes aus optisch aktivem Bornylchlorid führt, je nach der Arbeitsweise, zu aktivem Camphen oder zur *d, l*-Form. Kalium-phenolat als HCl-Abspaltungsmittel z. B. liefert den aktiven Kohlenwasserstoff, Anilin dagegen ergibt, wie der eine von uns gefunden hat, zunächst aktives, nach längerer Einwirkung dagegen inaktives Camphen. Spaltet man aus optisch aktivem Isoborneol mittels ZnCl₂ Wasser ab, so tritt, wie schon vor Jahren berichtet²⁾, gleichfalls Inaktivierung ein. Umgekehrt lagert optisch aktives

¹⁾ Vorgetragen am 24. Oktober 1931 auf der Tagung der Nordwestdeutschen Chemie-Dozenten in Hamburg.

²⁾ Kunststoffe 1, 7 [1911].

Camphen Fettsäuren allein zu optisch aktiven Isobornylestern an, bei Anwesenheit von Kontakten, z. B. wenig konz. H_2SO_4 , zu inaktiven. Diese Erscheinungen ließen sich nach dem Vorgange Bredts³⁾ am einfachsten durch die Annahme einer molekular-symmetrischen Zwischenphase erklären, bei deren Passierung die Aktivität verloren geht. Das früher von Semmler als Zwischenstufe der Camphen-Bildung angesehene Tricyclen⁴⁾ darf jedenfalls nicht als solche angesprochen werden, wie der eine von uns vor Jahren nachgewiesen hat⁵⁾. Nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse mußte also für die eingangs zitierten Reaktionen ein verschiedener Reaktions-Mechanismus angenommen werden⁶⁾. Als nun durch Meerwein und seine Schule die Gleichgewichts-Isomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphen-hydrochlorid in schönen Arbeiten aufgeklärt war, schienen sich die Racemisierungs-Erscheinungen auf eine gemeinsame Ursache zurückführen zu lassen, nämlich auf die Ionisierung des Halogens in stark ionisierenden Lösungsmitteln bzw. auf die Bildung starker komplexer „Ansolvo-säuren“, z. B. aus Isoborneol und Chlorzink, besonders nachdem von Meerwein und Montfort ein Parallelismus zwischen Umlagerungs-Geschwindigkeit des Camphen-hydrochlorids in Isobornylchlorid und der Autoracemisation des optisch aktiven Isobornylchlorids gefunden war⁷⁾. Eine solche Ionisierung, wie sie schon Gadamer und andere für Racemisierungen in der Alkaloidreihe verantwortlich gemacht haben, mag die Vorstufe sein; eine volle Aufklärung des Racemisierungs-Mechanismus bringt sie natürlich nicht. Das Problem ist lediglich verschoben vom Molekül zum Kation!

Neuerdings hat sich nun die Möglichkeit einer wirklichen Erklärung ergeben: Aus einer Mitteilung von Nametkin und Brüssoff⁸⁾, die durch M. Bredt-Savelsberg und Buchkremer experimentell sichergestellt wurde⁹⁾, wissen wir nämlich, wie überraschend leicht das Methyl-camphen (I) bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion, also der Eisessig-Anlagerung mit Hilfe eines Kontaktes, eine komplizierte Umlagerung durchläuft (für H_2O formuliert):



³⁾ „Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers u. einiger seiner wichtigsten Derivate“. Wüllner-Festschrift, Leipzig 1905, S. 123.

⁴⁾ „Ätherische Öle“, Bd. III, 111 (Leipzig 1906); vergl. auch B. 35, 1018 [1902].

⁵⁾ B. 53, 769 [1920]; Bestätigung durch Meerwein u. van Emster, B. 53, 1818 [1920].

⁶⁾ P. Lipp, B. 53, 773 [1920].

⁷⁾ A. 435, 207 [1923].

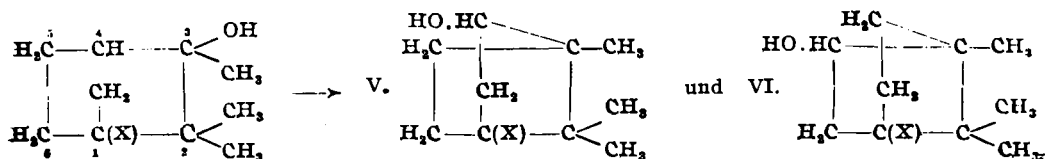
⁸⁾ A. 459, 144 [1927].

⁹⁾ B. 64, 601 [1931].

Diese „Nametkinsche Umlagerung“, wie wir sie nennen wollen, besteht aus zwei Stufen, der altbekannten Santen-Verschiebung¹⁰⁾ (II → III) und einer Wagnerschen, mit Ring-Isomerisation verknüpften Umlagerung (III → IV). Übertragen wir die Formulierung der ersten Stufe auf das gewöhnliche Camphen (I bis III ohne (CH₃)-Gruppe in 1-Stellung), so ergibt sich schließlich ein Camphen-hydrat, das struktur-identisch ist mit dem ersten Hydratationsprodukt; aber die beiden Alkohole sind, unter der Voraussetzung, daß *cis*-ständige Gruppen (CH₃ und OH) den Platz getauscht haben, Spiegelbilder zu einander. Ist das Ausgangsmaterial optisch aktiv und verläuft die Umlagerung zu 50% bzw. liegt das Gleichgewicht in der Mitte, so ist damit Racemisation eingetreten. Diese Konsequenz aus der Mitteilung von Nametkin und Brüssoff ist zum erstenmal in klarer Form gezogen worden von Bredt¹¹⁾, und zwar nicht nur im Hinblick auf einen

¹⁰⁾ Semmler u. Bartelt, B. 41, 129 [1908]; Meerwein, A. 405, 134 Anm. 1 [1914]; Komppa u. Hintikka, C. 1917, I 640. — Eine weitere, allerdings unter anderen Bedingungen eintretende Santen-Verschiebung ist bald darauf durch Toivonen u. Tikkanen (Acta chem. Fennicae Nr. 11/12 [1929]) beschrieben worden.

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 131, 144 [1931]. Mit der Möglichkeit zur Anwendung dieses Umlagerungs-Schemas auf die Racemisierungs-Vorgänge beim Isobornylchlorid rechneten schon Houben u. Pfankuch, A. 483, 273 [1930]. Sie bemühten sich außerdem bereits in zwei Fällen mit Erfolg (A. 489, 193 [1931] und B. 64, 2719 [1931]), den mit der Nametkinschen Umlagerung verbundenen Effekt der optischen Umkehr aufzufinden. Dazu möchte ich ergänzend bemerken, daß eine solche Umkehr allerdings nur unter der Voraussetzung zu erwarten ist, daß die Nametkinsche Umlagerung zu 100% in der angenommenen Richtung verläuft und nicht etwa in ihrer 2. Phase, der mit Ring-Isomerisation verknüpften Wagnerschen Umlagerung, zum Teil unter „2-6-Verschiebung“ oder richtiger 3-5-Verschiebung:



Bei 1-Stellung des Substituenten X ist damit, wie leicht ersichtlich, neuerdings die Möglichkeit zur Racemisierung — V und VI sind Spiegelbilder — gegeben. Daß eine solche wenigstens teilweise eintreten kann, scheinen mir die Versuche von Houben u. Pfankuch, B. 64, 2720 [1931], zu beweisen; sie stellten bei der Umformung: *D*-Campher → *L*-Campher einen Drehungsverlust von 35.5% fest. Auch die Inaktivität des aus 1-Methylcamphen gewonnenen Methylisobornylacetats (M. Bredt-Savelsberg u. Buchkremer, B. 64, 606 [1931]) ist am einfachsten nach diesem Schema zu erklären. Überhaupt kann die „2-6-Verschiebung“ auch für die Deutung verschiedener anderer experimenteller Tatsachen nicht entbehrt werden, z. B. des Übergangs von Fenchylalkohol in Iso-fenchylalkohol und β -Fenchon (vergl. z. B. Meerwein u. Wortmann, A. 435, 200 [1924]). Eine Verallgemeinerung der Regel, wie sie B. 64, 2719 [1931] gegeben wird, scheint mir einstweilen gewagt. Soweit die Verhältnisse zu überblicken sind, führt die Santen-Verschiebung allein nur beim unsubstituierten und bei einem in der Brücke substituierten Camphen zum Spiegelbild, die Nametkinsche Umlagerung außer beim Camphen selbst nur bei 1- und 4-substituierten Camphenen, und zwar bei letzteren nur dann, wenn der Substituent in 4-Stellung, wie bei der 4-Oxycamphen-1-carbonsäure ähnlich dem 4-Acetyl-amino-camphen (Houben u. Pfankuch, A. 489, 203, 204 [1931]) dirigierende Wirkung ausübt. Der experimentelle Beweis ist zunächst nur für solche Fälle erbracht.

P. Lipp.

Sonderfall, die Camphen-*cis-trans*-mesocarbonsäure, sondern auch auf die Racemisierung des Camphens bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion überhaupt.

Auf Grund dieser Vorstellung haben wir damit begonnen, die einzelnen, unter Inaktivierung verlaufenden Umsetzungen der Camphen-Chemie einem eingehenden Studium zu unterwerfen¹²⁾. Zunächst wurde die Camphen-Bildung aus optisch aktivem Bornylchlorid mittels Anilins nach Ullmann und Schmid¹³⁾ untersucht, die bei kurzer Reaktionsdauer zu optisch aktivem Camphen führt, bei längerer aber zu fast inaktivem. Es lag daher die Annahme nahe, daß unter dem Einfluß des dabei auftretenden salzsauren Anilins langsame Racemisierung stattfindet, indem unter Erhaltung der Asymmetrie-Zentren ein ähnlicher Reaktions-Mechanismus abläuft, wie er oben geschildert worden ist. Als erstes Reaktionsprodukt wurde von Ullmann und Schmid das sog. „Bornyl-anilin“ angenommen, eine schwache Base, die sich als Acetat gut charakterisieren läßt. Beim Versuch, ihre sekundäre Natur nachzuweisen, fanden wir nicht das erwartete Nitrosamin, sondern eine an Sauerstoff und Stickstoff reichere Verbindung, die ihrem Verhalten nach wohl als Nitro-nitramin anzusprechen ist. Trotzdem läßt sich an der Richtigkeit der Formulierung des „Bornyl-anilins“ nicht zweifeln; denn wir konnten die gleiche Base durch Hydrieren des Reddelienschen¹⁴⁾ Campher-anils mit Platinschwarz gewinnen und damit ihre Struktur sicherstellen. Schon das Ergebnis dieser Hydrierung wies darauf hin, daß die sterische Zuordnung des „Bornyl-anilins“ offenbar nicht richtig ist. Entstände es tatsächlich durch einen Substitutionsvorgang aus Pinen-hydrochlorid, so müßte es der Borneol-Reihe angehören, könnte also nicht identisch sein mit dem Hydrierungsprodukt des Campher-anils, das aus Analogie-Gründen zur Iso-borneol-Reihe gerechnet werden muß; Campher selbst liefert ja unter den gleichen Bedingungen fast ausschließlich Iso-borneol¹⁵⁾. Demnach ist die Base von Ullmann und Schmid als Phenyl-isobornyl-amin anzusprechen und ist nicht das primäre Reaktionsprodukt. Diese Schlußfolgerung ließ sich noch auf einem zweiten Wege bestätigen. Camphen vermag nämlich, wie wir fanden, und wie es nach einer Patentschrift der Firma Schering¹⁶⁾ vorauszusehen war, Anilin bei Anwesenheit von salzsaurem Anilin unter den gleichen Versuchs-Bedingungen, wie sie bei der Ullmann-Schmid'schen Reaktion eingehalten werden, mit größter Leichtigkeit anzulagern. Das Additionsprodukt und seine Derivate erwiesen sich als identisch mit dem „Bornyl-anilin“ und dessen Abkömmlingen. Erfahrungsgemäß führen nun solche Additionsreaktionen vom Camphen stets zu Iso-borneol-Derivaten, so daß wir auch aus diesem Grunde die Ullmann-Schmid'sche Base der Iso-Reihe zurechnen müssen.

Wir können uns also von dem Mechanismus der Camphen-Bildung aus Pinen-hydrochlorid und Anilin und der dabei stattfindenden langsamen Racemisation folgendes Bild machen: Primär findet aus Bornyl-

¹²⁾ vergl. die Ankündigung bei Bredt, Journ. prakt. Chem. [2] **131**, 145 [1931] Anm. 2.

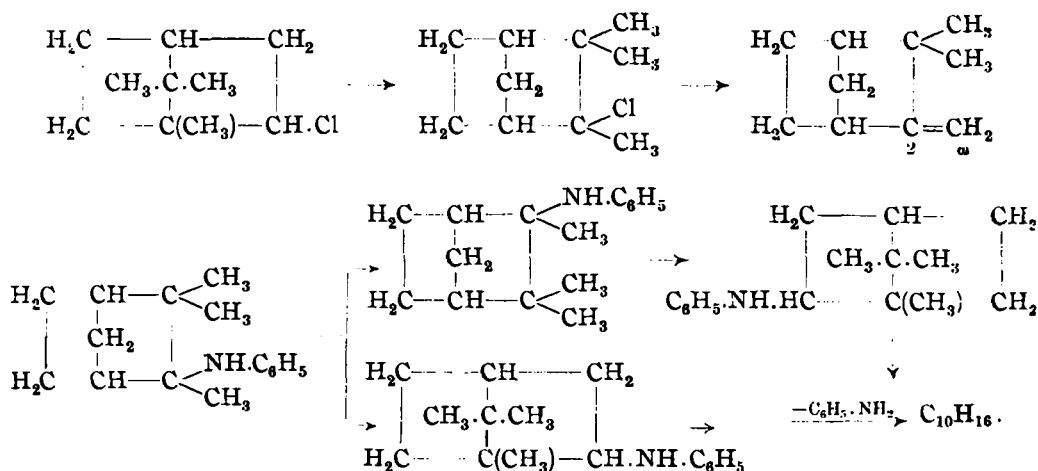
¹³⁾ B. **43**, 3202 [1910]; das ursprüngliche Wallachsche Verfahren (A. **230**, 233 [1885]) liefert nur schwer einen chlorfreien Kohlenwasserstoff (B. **25**, 918 [1892]).

¹⁴⁾ Reddellien u. Meyn, B. **53**, 345 [1920].

¹⁵⁾ Vavon u. Peignier, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 924 [1926].

¹⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Kl. 120, Nr. 290938 vom 25. III. 1916; Friedl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **12**, 558 [1914—1916].

über Iso-bornylchlorid und Camphen-hydrochlorid Camphen-Bildung statt. An dieses „Primär-Camphen“ lagert sich Anilin an unter dem Einfluß des bei Phase I entstandenen salzsauren Anilins, und zwar zunächst in 2- ω -Stellung. Von hier aus ist nun die Phenyl-isobornyl-amin-Bildung entweder direkt oder, wiederum unter dem Einfluß des salzsauren Anilins, unter Na-metkinscher Umlagerung möglich. Die erstere führt bei kurzer Reaktionsdauer zur aktiven Base, die letztere aber bei längerer Dauer unter Spiegelbild-Bildung zur Racemform. Endlich wird das Phenyl-isobornyl-amin bei der trocknen Destillation des Reaktionsgemisches neuerdings in Anilin und ein sekundäres Camphen zerlegt:



Schon vor der Zerlegung des Phenyl-isobornyl-amins sind stets kleine Mengen Camphen im Reaktionsprodukt vorhanden, die man wohl als das Primär-Camphen anzusehen hat. Entzieht man es dem racemisierenden Einfluß des salzsauren Anilins durch vorzeitiges Unterbrechen der Reaktion und modifizierte Aufarbeitung, so wird es in optisch aktiver Form erhalten, wie es unsere Theorie verlangt.

Daß bei anderen Methoden zur HCl-Abspaltung aus optisch aktivem Bornylchlorid, z. B. mittels Kaliumphenolats, aktives Camphen erhalten wird, erklärt sich demnach sehr einfach dadurch, daß sich Phenol als Phenolat nicht an Camphen anzulagern vermag¹⁷⁾ bzw. dadurch, daß die Santen-Verschiebung eine bestimmte Acidität der Lösung zur Voraussetzung hat.

Die treibende Kraft, durch die solche Racemisationen ausgelöst werden, ist vielleicht in einem Energie-Gefälle¹⁸⁾ zu suchen, das zwischen optisch aktivem Camphen und seiner Racemverbindung besteht oder zwischen der aktiven und racemischen Form einer Zwischenstufe. Wir haben uns deshalb der exakten Messung der Verbrennungswärmen aktiven und racemischen Camphens zugewandt und beabsichtigen weiterhin, durch reak-

¹⁷⁾ Bei Anwesenheit von wenig konz. H_2SO_4 addiert sich Phenol leicht an Camphen zunächst unter Bildung eines Camphylphenoläthers und dann eines Camphylphenols; Bredt u. Hövels; vergl. Hövels, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1924.

¹⁸⁾ Meerwein u. Montfort, A. 435, 213 [1923].

tionskinetische Messungen eventuelle Unterschiede in der Stabilität der beiden Formen festzustellen. Qualitative Beobachtungen in dieser Richtung liegen beim Campher, dessen Racemform bei manchen Umsetzungen wesentlich langsamer reagiert als die optisch aktiven, im hiesigen Institut schon lange vor.

Beschreibung der Versuche.

1. Racemisierungs-Erscheinungen bei der Reaktion nach Ullmann-Schmid.

a) am Camphen: Von mehreren Versuchsreihen mit gleichem Ergebnis sei folgende herausgegriffen. 50 g Bornylchlorid ($[\alpha]_D = -24.2^\circ$ ¹⁹⁾) und 81 g trocknes Anilin erhitzen wir verschieden lange Zeit zum Sieden, destillierten das Camphen ab, wuschen mit verd. kalter Salzsäure, befreiten den festen Kohlenwasserstoff von anhaftendem Öl in der Presse, kochten rd. 2 Stdn. über Natrium und fraktionierten:

Reaktionsdauer	Optische Drehung	$[\alpha]_D$
10.5 Stdn.	Camphen inaktiv	0°
3.5 "	0.6082 g Camphen, mit absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha_D^{21} = -0.58^\circ$	-9.55°
1 "	0.6508 g Camphen, mit absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha_D^{21} = -1.85^\circ$	-28.3°
10 Min.	0.6288 g Camphen, mit absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst: $\alpha_D^{21} = -1.47^\circ$	-23.4°

b) am „Bornyl-anilin“: Gegen die Stichhaltigkeit der unter a) beschriebenen Versuche läßt sich einwenden, daß bei der Aufarbeitung des Roh-Camphens Mineralsäure verwendet worden ist und damit schon eine partielle Racemisation des Camphens verursacht sein kann. Wir studierten deshalb die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf das Zwischenprodukt, das optisch aktive „Bornyl-anilin“. Zur Verwendung gelangte eine Base von $[\alpha]_D^{15} = -9.22^\circ$. 20 g davon erhitzen wir mit 5 g Anilin-Chlorhydrat zunächst 1 Stde. bis zum Sieden, wobei sich eine partielle Spaltung in Anilin und Camphen nicht vermeiden läßt. Das Anilin als die stärkere Base ließ sich durch Waschen mit verd. kalter HCl entfernen; das Camphen wurde bei der nachfolgenden Hochvakuum-Destillation abgetrennt. Das wiedergewonnene „Bornyl-anilin“ zeigte $[\alpha]_D^{14} = -6.70^\circ$ ($\alpha_D^{14} = -1.71^\circ$; $l = 0.25$ dm; $d = 1.006$), nach 2-stdg. Behandlung mit salzsaurem Anilin aber -0.716° . Die Aktivitäts-Verluste betragen also 26.4 bzw. 92%!

2. Campher-anil und Fenchon-anil.

Zur Gewinnung von Campher-anil hielten wir uns streng an die Vorschrift von Reddelien und Meyn²⁰⁾. Den schon bekannten Konstanten fügen wir die optischen hinzu: $[\alpha]_D^{20} = +9.61^\circ$; $d^{14.5} = 0.99617$.

¹⁹⁾ Wir verwenden in der Polarimetrie und Refraktometrie mit Vorteil nur noch die elektrische Natrium-Klein-Lampe der Osram-Ges. auf dem dafür konstruierten Stativ von Schmidt & Haensch.

²⁰⁾ B. 53, 352 [1920].

	M_D	M_α	M_β	$M_{\beta-\alpha}$
Gef.	72.012	71.508	73.258	1.750
Ber. $C_{16}H_{21}N-N=\overline{\overline{3}}$	71.085	70.633	72.082	1.445 ²¹⁾
EM	+0.93	0.88	1.18	0.301
EΣ	+0.41	0.39	0.52	0.133 = 9.18 %

Setzt man die C = N-Bindung einer C = C-Bindung spektrochemisch gleich, so ergibt sich die für die semicyclische Stellung einer Doppelbindung zusammen mit einer Konjugation verhältnismäßig schwache spezif. Exaltationen von +0.41. Die tautomere Formulierung $CH:C.NH.C_6H_5$ schien daher nicht vollkommen ausgeschlossen. Wir suchten die Frage am noch unbekannten Fenchon-anil, das nur in einer, und zwar nur in der wahren Anil-Form existieren kann, zu entscheiden. Zu seiner Herstellung erhitzten wir 100 g Fenchon (Sdp. 192.8—194.5°) mit 100 g frisch destilliertem Anilin und 2 g salzsaurem Anilin 30 Min. auf 180°.

Sdp. des Fenchon-anils (11 mm) 154—156°; schwach gelb gefärbtes Öl; Rein-Ausbeute 9.5 g; $d^{12.85} = 0.99583$.

	M_D	M_α	M_β	$M_{\beta-\alpha}$
Gef.	72.168	71.677	73.465	1.778
Ber. $C_{16}H_{21}N-N=\overline{\overline{3}}$	71.085	70.633	72.082	1.449
EM	+1.08	1.04	1.38	0.329
EΣ	+0.48	0.46	0.61	0.145 = 10.01 %

0.3278 g Sbst.: 1.0134 g CO_2 , 0.2760 g H_2O .

$C_{16}H_{21}N$ (227.18). Ber. C 84.51, H 9.32. Gef. C 84.32, H 9.42.

Die weitgehende Übereinstimmung in den spektrochemischen Daten für Campher-anil und Fenchon-anil schließt also auch für das Campher-anil eine tautomere Form aus.

Anhangsweise beschreiben wir noch das Campher-toluid: 50 g Japan-Campher wurden mit 36 g frisch destilliertem *p*-Toluidin und 1 g salzsaurem Toluidin 30 Min. auf 160—180° erhitzt. Nach Phenol-Zusatz (rd. 10 g) destillierte man bei 14 mm Druck alles bis 120° ab und fraktionierte den Rest bei 0.85 mm; Sdp. 125—130°. Geringe Mengen mit übergegangenen salzsauren Toluidins wurden nach dem Aufnehmen mit absol. Äther entfernt und nochmals fraktioniert; Sdp. 125—130°; Rein-Ausbeute 21.5 g; schwach gelb gefärbtes Öl, das bei —15° zähflüssig wurde, aber nicht zum Krystallisieren zu bringen war; $d^{20} = 0.9808$; $[\alpha]_D^{20} = +25.8$ °.

0.1924 g Sbst.: 0.5347 g CO_2 , 0.1692 g H_2O . — 0.2630 g Sbst.: 13.5 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{17}H_{23}N$ (241.2). Ber. C 84.58, H 9.61, N 5.81. Gef. C 84.30, H 9.84, N 5.85.

Chemisch verhält es sich genau wie Campher-anil.

3. Hydrierung des Campher-anils.

Durch einen Vorversuch war festgestellt, daß Campher-anil durch kalten Eisessig nicht wesentlich gespalten wird. Dann hydrierten wir 16 g Campher-anil, gelöst im doppelten Volumen Eisessig, mit Hilfe von 1 g Platinschwarz²²⁾. Nach rd. 9 Stdn. war die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand gekommen. Verbrauch 1510 ccm (21°, 743 mm), ber. 1782 ccm. Zur Aufarbeitung des Ansatzes gossen wir auf Eis, neutralisierten mit Soda und ätherten aus.

²¹⁾ Werte für Anil-Stickstoff nach v. Auwers u. Ottens, B. 57, 457 [1924].

²²⁾ Nach Feulgen, B. 54, 360 [1921].

Beim Fraktionieren des Äther-Rückstandes im Vakuum ging zunächst ein Gemisch von Campher²³⁾ und Anilin und dann bei 173—175° (14 mm) Phenyl-isobornyl-amin als schwach gelbes Öl über; Rein-Ausbeute nach 2-maliger Destillation 10.5 g; $d^{18.5}_D = 1.021$; $[\alpha]^{18.5}_D = -89.07^\circ$.

0.1503, 0.2562 g Sbst.: 0.4622, 0.7856 g CO₂, 0.1382, 0.2330 g H₂O. — 0.1982 g Sbst.: 10.7 ccm N (22°, 739 mm).

C₁₆H₂₃N (229.19). Ber. C 83.77, H 10.11, N 6.11.

Gef. „ 83.87, 83.63, „ 10.29, 10.17, „ 6.08.

Das salzsaure Salz läßt sich nur aus heißer verd. HCl umkrystallisieren: gebogene Nadelchen vom Zers.-Pkt. 187°. Mit warmem Wasser tritt sofort Hydrolyse ein. Sehr charakteristisch ist das Perchlorat, das in Gestalt von Dendriten mit schief angesetzten Ästen krystallisiert.

Acetyl-phenyl-isobornyl-amin: Zu seiner Herstellung verfahren wir ebenso wie es Ullmann und Schmid für „Bornyl-acetanilid“ angegeben haben²⁴⁾. Aus Methanol lange Nadeln bzw. Prismen; Schmp. 123°.

Die Eigenschaften der Base und des Acetyl-Derivates stimmen also vollkommen überein mit der Beschreibung für „Bornyl-anilin“ und „Bornyl-acetanilid“.

Nitro-nitramin des Phenyl-isobornyl-amins: 3 g Phenyl-isobornyl-amin lösten wir in verd. HCl und behandelten unter Eiskühlung mit einem Überschuß an wäßriger Natriumnitrit-Lösung. Das tief braun gefärbte Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und hinterließ nach dem Abtreiben des Lösungsmittels als braune Paste, die durch Auskochen mit Methanol fast ganz in Lösung und durch Einengen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 70—90°) bzw. wäßrigem Methanol intensiv gelbe Blättchen; Schmp. 158°.

0.1437 g Sbst.: 0.3173 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 4.890 mg Sbst.: 10.775 mg CO₂, 2.93 mg H₂O. — 0.1160 g Sbst.: 13.5 ccm N (25°, 755 mm). — 2.955 mg Sbst.: 0.338 ccm N (22°, 761 mm).

C₁₆H₂₁O₄N₃ (319.2). Ber. C 60.15, H 6.63, N 13.17.

Gef. „ 60.22, 60.10, „ 7.11, 6.70, „ 13.24, 13.25.

Für die Nitramin-Formel C₁₀H₁₇.N(NO₂).C₆H₅.NO₂ spricht in erster Linie die Tatsache, daß beim längeren Stehen mit starker wäßriger Kalilauge kräftiger Amin-Geruch auftritt, also eine Spaltung des Moleküls stattfindet, wie sie Dialkyl-nitramine auch sonst zeigen. Ferner fällt die Reaktion auf HNO₃ nach kurzem Erwärmen mit konz. H₂SO₄ positiv aus.

Benzoyl-phenyl-isobornyl-amin entsteht in schlechter Ausbeute (sterische Hinderung?) mit Benzoylchlorid und Pyridin. Nach umständlicher Reinigung kleine, stark glänzende Prismen aus verd. CH₃.OH. Schmp. 142—143°, kor. r.

6.894 mg Sbst.: 0.259 ccm N (18.5°, 765 mm).

C₂₃H₂₇ON (333.23). Ber. N 4.20. Gef. N 4.43.

4. Addition von Anilin an Camphen: Phenyl-isobornyl-amin.

50 g Camphen ($[\alpha]_D = -13.4^\circ$), 100 g Anilin und 50 g salzsaures Anilin erhitzten wir 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden, zogen die Schmelze nach dem Verdünnen mit Äther zur Entfernung überschüssigen Anilins wiederholt

²³⁾ Ob diesem Campher auch Camphan beigemischt war, haben wir nicht näher untersucht.

²⁴⁾ a. a. O., S. 3205.

mit kalter verd. Salzsäure aus, wuschen, trockneten über Ätzkali und fraktionierten den Äther-Rückstand. Ein kleiner Vorlauf bestand aus inaktivem Camphen, während das Phenyl-isobornyl-amin bei 138–140° (1.2 mm) als schwach gelb gefärbtes Öl überging; $d^{19}_D = 1.007$; $[\alpha]^{19}_D = +1.15^\circ$; das salzsaure Salz schmilzt bei 194–196° unter Zersetzung.

Durch Abkürzung der Erhitzungsdauer läßt sich ein stärker aktives Präparat gewinnen, da salzsaures Anilin auf die gebildete Base racemisierend wirkt. Wir haben dies durch eine eigene Versuchsreihe, ähnlich wie unter 1b) beschrieben, festgestellt, indem wir je 10 g Amin ($[\alpha]^{17}_D = -37.4^\circ$) mit 3 g salzsaurem Anilin und 10 g Anilin (zur Vermeidung einer zu weit gehenden Spaltung der Base in Camphen und Anilin) verschiedene Zeiten zum Sieden erhitzen. Zur Aufarbeitung wurde mit Äther und Wasser aufgenommen und unter Vermeidung von Säure das Anilin durch Vakuum-Fraktionierung abgetrennt. Für alle optischen Messungen galt $d = 1.007$, $l = 0.25$ dm.

Reaktionsdauer	α_D	$[\alpha]_D$	t°
$\frac{1}{4}$ Stde.	—8.2	—32.57	17°
$\frac{1}{2}$ „	—7.75	—30.78	18°
$\frac{3}{4}$ „	—7.60	—30.19	19°
2 Stdn.	—5.24	—20.8	18°
4 „	—0.44	—1.75	18°

Die Acetylverbindung der Base schmolz bei 120–121° und zeigte in Mischung mit dem nach Ullmann und Schmid hergestellten Phenyl-isobornyl-amin-acetat keine Schmp.-Depression. Auch mit HNO_3 wurde ein mit dem unter 3. beschriebenen Nitrophenyl-isobornyl-nitramin identisches Produkt vom Schmp. 158.5° gewonnen.

Unsere Bemühungen, das Phenyl-isobornyl-amin in Phenyl-bornyl-amin umzulagern, waren bisher noch erfolglos.

5. „Primär-Camphen“ als Nebenprodukt des Verfahrens von Ullmann-Schmid.

Auch bei der Wahl eines kräftig drehenden Bornylchlorids als Ausgangsmaterial wird bei der üblichen Aufarbeitung²⁵⁾ — Dampf-Destillation aus stark saurer Lösung — nur inaktives Camphen als Nebenprodukt gewonnen. Wie leicht aber aktives Camphen durch Säuren racemisiert wird, zeigt folgender Versuch: 5 g Camphen ($[\alpha]_D = +76.6^\circ$) schüttelten wir mit 15.5 g salzsaurem Anilin und 47 g rauchender Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stde. und unterwarfen dann das Gemisch der Wasserdampf-Destillation. Das regenerierte Camphen zeigte $[\alpha]^{25}_D = +9.73^\circ$ und nach Wiederholung des Verfahrens +4.92°, also einen Drehungsverlust von rd. 93.5%. Schon die aus salzsaurem Anilin hydrolytisch abgespaltene Salzsäure wirkt deutlich racemisierend: Bei einem analogen Versuch mit der äquivalenten Menge Salzsäure (10 g Anilin und 10.8 g Salzsäure, $d = 1.18$) stellten wir einen Drehungslust von rd. 25.7% fest. Um eine eventuelle Aktivität des „Primär-Camphens“ aufzufinden, unterbrachen wir daher die Einwirkung von 151 g Anilin auf

²⁵⁾ B. 43, 3204 [1910]; die zugesetzte Salzsäure-Menge entspricht zusammen mit der aus Bornylchlorid abgespaltenen rd. 72.8 g HCl, während die Anilin-Menge (151 g) nur 59.3 g HCl verlangt.

70 g Pinen-hydrochlorid bereits nach 2-stdg. Sieden, vermieden die Zugabe freier Mineralsäure und bliesen direkt mit Dampf ab. Das „Primär-Camphen“ wurde von mit übergegangenem unverändertem Pinen-hydrochlorid durch erneute Behandlung mit Anilin befreit. Nach der üblichen Reinigung zeigten 0.8516 g, mit absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst, $\alpha_D^{20} = +0.76^\circ$ ($l = 1$ dm), also $[\alpha]_D^{20} = +8.93^\circ$!

54. Kurt Leschewski und Heinz Möller: Neue Beiträge zur Strukturforschung des Ultramarins.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 6. Januar 1932.)

Vor einiger Zeit teilten wir an anderer Stelle¹⁾ einige vorläufige Ergebnisse unserer Ultramarin-Arbeiten mit. Heute wollen wir über weiße Ultramarine²⁾ Näheres berichten. Diese sind deshalb von besonderer Bedeutung, weil sie zu den gefärbten Ultramarinen³⁾ in ähnlichen Beziehungen stehen wie die Leukobasen und Leukosalze zu den entsprechenden organischen Farbstoffen. Als echte weiße Ultramarine bezeichnen wir solche, die 1) bei Zersetzung mit wäßrigen Säuren Schwefelwasserstoff abgeben, meist unter Abscheidung von Schwefel, 2) sich wieder in blaue Verbindungen überführen lassen und 3) das Ultramarin-Gitter⁴⁾ zeigen. Dieses letzte Kennzeichen ist das ausschlaggebende; wir verweisen hierzu auf die umfassenden Untersuchungen von F. M. Jaeger⁵⁾.

Der Übergang von weißem Ultramarin in die grünen, blauen, violetten und roten Farben⁶⁾ beruht auf einer Entziehung von Alkali durch Schwefel, durch zutretenden Luft-Sauerstoff, durch Chlorwasserstoff oder Chlorgas. In einfachster und chemisch übersichtlichster Weise läßt sich die Bedeutung des Alkali-Gehaltes für die Farbe aus unseren Versuchen ableiten. Schmilzt man blaues Ultramarin mit Natriumformiat, so wird es unter Alkali-Aufnahme entfärbt. In siedendem Äthylenchlorhydrin gibt das blaue Ultramarin fast alles Alkali ab, gleichfalls unter Entfärbung. Die beiden so erhaltenen weißen Ultramarine können durch Erhitzen wieder in blaue übergeführt werden.

Die Darstellung geht so vor sich, daß man blaues Ultramarin⁷⁾ mit der gleichen Menge Natriumformiat bei 350–400° bis zur vollständigen Aufhellung schmilzt. Man wäscht rasch und gründlich mit lauwarmem Wasser aus und trocknet über Phosphorpentoxyd. Beim Schmelzen entweicht kein Schwefelwasserstoff; in den Waschwässern ist kein Sulfid nachzuweisen. Eine Schwefel-Entziehung findet nicht statt, was durch den Schwefel-Gehalt

¹⁾ Naturwiss. 19, 771 [1931].

²⁾ Es war uns vorher nicht möglich, brauchbare weiße Ultramarine zu beschaffen oder darzustellen.

³⁾ vergl. J. Hoffmann, Ztschr. anorgan. Chem. 183, 37 [1929].

⁴⁾ Röntgen-Strukturanalyse nach Debye-Scherrer.

⁵⁾ Transact. Faraday Soc. 25, 320 [1929] und a. a. O.

⁶⁾ vergl. K. A. Hofmann, Lehrbuch d. Anorgan. Chemie, 7. Aufl.

⁷⁾ Für unsere Versuche benutzten wir ein handelsübliches, kieselsäure-armes Ultramarin, das wir mit viel Wasser ausgewaschen hatten.