

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1936, Nr. 8.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

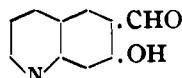
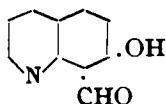
5. August.

326. Lidja Kochańska und Bogusław Bobrański: Über den 7-Oxy-chinolin-aldehyd-(8).

[Aus d. Laborat. für Pharmazeut. Chemie d. Universität Lwów, Polen.]
(Eingegangen am 8. Juni 1936.)

Unterwirft man das 7-Oxy-chinolin¹⁾ der Reimer-Tiemannschen Reaktion, so entsteht, analog wie aus 6-Oxy-chinolin²⁾, 8-Oxy-chinolin³⁾ und 4-Oxy-chinolin⁴⁾, ein Oxy-aldehyd, und zwar in der ziemlich guten Ausbeute von 38% in bezug auf das angewandte 7-Oxy-chinolin. Zur Erzielung dieser Ausbeute ist es unbedingt nötig, die Reaktion unter Anwendung eines großen Überschusses von Natronlauge und Chloroform auszuführen; sie gelingt nur in konz. wäßriger, aber nicht in alkohol. Lösung (Unterschied im Verhalten von 7-Oxy-chinolin und 6-Oxy-chinolin⁵⁾). Der neue Oxy-aldehyd unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften von den bisher bekannten *o*-Oxy-aldehyden der Chinolin-Reihe durch seine leichte Löslichkeit in Wasser, die sich in entsprechendem Verhältnis auch auf die aus ihm dargestellten Abkömmlinge erstreckt. Das chemische Verhalten ist dagegen dem der oben genannten Isomeren völlig analog. Der Aldehyd reduziert Fehlingsche Lösung nicht, amoniakalische Silberlösung wird erst nach längerem Kochen schwach gebräunt. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin kondensiert er sich leicht in wäßriger Lösung.

Was die Konstitution des neuen Aldehyds anbelangt, so kann ihm, da die Aldehyd-Gruppe bei der Reimer-Tiemannschen Reaktion immer die *o*- oder *p*-Stellung besetzt, nur die Formel des 7-Oxy-chinolin-aldehyds-(8) oder die des 7-Oxy-chinolin-aldehyds-(6) zukommen.



¹⁾ Das 7-Oxy-chinolin wurde aus 7-Amino-chinolin und dieses aus 7-Nitro-chinolin dargestellt. Bei der Ausführung einzelner Reaktionen erwiesen sich gewisse Abweichungen von den in der Literatur gefundenen Vorschriften als präparativ vorteilhaft, die im praktischen Teil näher beschrieben werden.

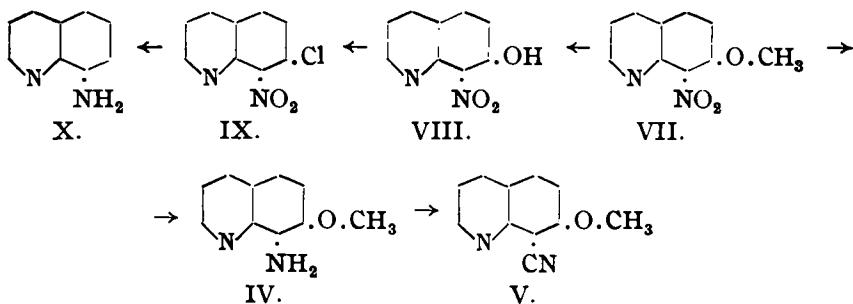
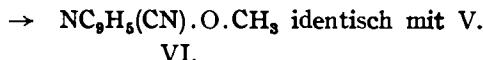
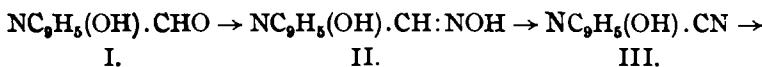
²⁾ B. Bobrański, Journ. prakt. Chem. [2] 184, 141—152 [1932]; Roczniki Chem. 12, 609—620 [1932].

³⁾ Rajendra Nath Sen u. Susil Kumar Ray, Journ. Indian chem. Soc. 9, 178 [1932].

⁴⁾ B. Bobrański, B. 69, 1113—1117 [1936].

⁵⁾ vergl. Anm. 2.

Um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, wurde der Oxy-aldehyd (I) über sein Oxim (II) in das betreffende Oxy-nitril (III) übergeführt. Wir hofften zu demselben Oxy-nitril zu gelangen, indem wir das bekannte 8-Amino-7-methoxy-chinolin (IV)⁶), allerdings in schlechter Ausbeute, in das 8-Cyan-7-methoxy-chinolin (V) überführten, das dann zu 8-Cyan-7-oxy-chinolin verseift werden sollte. Leider erwies sich das 8-Cyan-7-methoxy-chinolin gegen den Angriff von Alkalien und Säuren sehr resistent. Nach 7-stdg. Erhitzen mit alkohol. Kali blieb die Substanz unverändert, während nach 5-stdg. Erhitzen mit einem großen Überschuß von konz. Salzsäure auf 170° zugleich die Cyan-Gruppe verseift und abgespalten wurde, so daß das 7-Oxy-chinolin entstand. Auch die Verseifungsversuche mit Bromwasserstoffsaure waren vergeblich. Da extreme Bedingungen bei den Versuchen nicht in Frage kamen, um die Verseifung der Cyangruppe zu vermeiden, wurde das Oxy-nitril III in das Methoxy-Derivat VI umgewandelt und das gewonnene Produkt mit dem obenerwähnten 8-Cyan-7-methoxy-chinolin (V) verglichen. Die Substanzen erwiesen sich als identisch. Damit erschien die Konstitution des neuen Oxy-aldehyds als 7-Oxy-chinolin-aldehyd-(8) gesichert.



Die Ergebnisse dieser Versuche waren aber nicht vollkommen ausreichend, da die Konstitution von 8-Amino-7-methoxy-chinolin (IV), welches durch Reduktion von 8-Nitro-7-methoxy-chinolin (VII) erhalten wurde, nicht eindeutig bewiesen war. Das 8-Nitro-7-methoxy-chinolin wurde nämlich von I. E. Balaban⁷⁾ durch Nitrierung von 7-Methoxy-chinolin dargestellt, ein Konstitutionsbeweis des Reaktionsproduktes aber nicht durchgeführt. Das 8-Nitro-7-methoxy-chinolin (VII) wurde daher zu 8-Nitro-7-oxy-chinolin (VIII) (für dessen Konstitution allerdings auch kein Beweis in der Literatur zu finden ist⁷⁾) verseift und in diesem endlich die Oxygruppe mittels Phosphorpentachlorsäure durch Chlor ersetzt. Das auf diese Weise gewonnene Präparat stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von E. Fourneau, Tré-

⁶⁾ I. Balaban, Journ. chem. Soc. London 1932, 2625—2626.

⁷⁾ vergl. Skraup, Monatsh. Chem. 8, 564 [1883].

fouel, Tréfouel und A. Wancolle⁸⁾ aus *m*-Chlor-anilin durch Skraupsche Reaktion und nachfolgende Nitrierung dargestellten Körper vollkommen überein, für den die genannten Autoren die Konstitution eines 8-Nitro-7-chlor-chinolins (IX) aufgestellt haben. Sie nahmen an, daß beim Nitrieren eines Gemisches von 5- und 7-Chlor-chinolin die Nitrogruppe in beiden Verbindungen in 8-Stellung eintritt. Die Konstitution eines der Nitrierungs-Produkte, nämlich des 8-Nitro-5-chlor-chinolins wurde von ihnen durch die Skraupsche Synthese sichergestellt; ein eindeutiger Beweis, daß die Nitrogruppe auch beim 7-Chlor-chinolin in 8-Stellung eingetreten ist, ist aber dadurch noch nicht geliefert. Wir haben daher das 8-Nitro-7-chlor-chinolin mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsaure behandelt und dabei 8-Amino-chinolin (X) erhalten.

Somit ist auch die Konstitution des 8-Amino-7-methoxy-chinolins (IV) von J. Balaban bzw. unseres 8-Cyan-7-methoxy-chinolins (V) bewiesen. Der von uns durchgeführte Konstitutionsbeweis des neuen Oxy-aldehyds als eines 7-Oxy-chinolin-aldehyds-(8) kann nun als vollkommen betrachtet werden.

Beschreibung der Versuche.

7-Oxy-chinolin.

Das *m*-Nitranilin wurde der Skraupschen Reaktion nach Chr. A. Knueppel⁹⁾ unterworfen. Die mit Natronlauge ausgefällte, breiige, braunschwarze Masse wurde mit Sägespänen innig gemischt und die Mischung in einem Soxhlet-Apparat mit Äther bis zur Farblosigkeit des Extraktes ausgezogen. Dabei blieben dunkelgefärbte Produkte ungelöst, während sich das 7-Nitro-chinolin neben *m*-Nitranilin und Phenanthrolin in ätherischer Lösung befand. Nach Abdestillieren von Äther wurde das Phenanthrolin der hinterbliebenen krystallinischen Masse durch mehrmaliges Auskochen mit Benzin (Sdp. 60—70°) und Abgießen des Extraktes nach dem Erkalten entzogen, das nun phenanthrolin-freie Gemisch von 7-Nitro-chinolin und *m*-Nitranilin durch 3-malige Extraktion mit kaltem Alkohol und Absaugen von *m*-Nitranilin befreit und das 7-Nitro-chinolin durch Umkristallisieren aus etwa 25-proz. Alkohol gereinigt. Ausbeute 12.5 g reines 7-Nitro-chinolin aus 168 g *m*-Nitranilin.

Zur Reduktion wurden 12 g Eisenpulver mit Wasser zu einem Brei angerührt, auf einem Ölbad auf etwa 100° erhitzt und unter Rühren mit etwa 0.5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Hiernach wurden innerhalb von 1.5 Stdn. 10 g 7-Nitro-chinolin unter stetigem Rühren bei 110—120° eingetragen. Zur Beendigung der Reaktion wurden noch 2 g Eisenpulver hinzugefügt, etwa 15 Min. weiter gerührt und endlich die Salzsäure durch Hinzugabe von 1.5 g trocknem Natriumcarbonat abgestumpft. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Benzol ausgekocht. Das nach Abdestillieren von Benzol gewonnene 7-Amino-chinolin wog 7.6 g.

Zur Überführung in 7-Oxy-chinolin wurden 5 g 7-Amino-chinolin mit 25 ccm konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 5 Stdn. auf 200° erhitzt¹⁰⁾. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, das Oxy-chinolin aus dem Filtrat nach schwachem

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 47, 751 [1930].

⁹⁾ B. 29, 706 [1896]; vergl. auch Claus u. Massau, Journ. prakt. Chem. [2] 48, 170 [1893]. ¹⁰⁾ vergl. Claus u. Massau, Journ. prakt. Chem. [2] 48, 177 [1893].

Alkalisieren mit Essigsäure ausgefällt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Ausbeute 4.8 g.

Das 7-Oxy-chinolin bildet schwach gelblich-graue Krystalle, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunkts-Apparat bei 200° schwärzen und bei 239° schmelzen. Die alkohol. Lösung besitzt grüne Fluorescenz.

7-Oxy-chinolin-aldehyd-(8).

Zu einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 6 ccm Wasser werden 1 g gepulvertes 7-Oxy-chinolin und 3 ccm Chloroform hinzugegeben und am Rückflußkühler 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit werden noch 2-mal 3 ccm Chloroform nach Verlauf von je 2 Stdn. zugefügt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Gemisch von Natriumchlorid und dem Natriumsalz des entstandenen Aldehydes wird abgesaugt und in 25 ccm siedendem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Tierkohle entfärbt und nach dem Erkalten mit Essigsäure schwach angesäuert. Der ausgeschiedene Aldehyd wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0.38 g.

Der 7-Oxy-chinolin-aldehyd-(8) krystallisiert aus Wasser in Form von gelben, glänzenden Nadeln, die ihr Krystallwasser sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren. Die wasserfreie Substanz ist farblos und schmilzt bei 135—135.5° zu einer gelben Flüssigkeit. Der Aldehyd löst sich leicht mit gelber Farbe in Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, schwerer in Äther und in Methylalkohol. Er zeigt keine Reduktionseigenschaften gegenüber Fehlingscher Lösung, bräunt aber eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung schwach.

2.33 cg Sbst. bei 120° getrocknet: 5.9 cg CO₂, 0.805 cg H₂O. — 2.56 cg Sbst. bei 120° getrocknet: 1.87 ccm N (19.5°, 730 mm). — 3.75 cg Sbst. bei 120° getrocknet in 4.5 ccm Aceton: Δ = 0.102°.

C₁₀H₈O₂N. Ber. C 69.34, H 4.08, N 8.09, Mol.-Gew. 173.06.
Gef. „ 69.06, „ 3.86, „ 7.98, „ „ 181.0.

Die nach 24-stdg. Stehenlassen im wassergefüllten Exsiccator wegen Krystallwasseraufnahme gelbgewordene Substanz gab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

2.33 cg Sbst.: 4.53 cg CO₂, 1.15 cg H₂O. — 2.33, 3.43 cg Sbst.: 1.38 (18.5°, 724 mm), 2.1 (18°, 727 mm) ccm N.

C₁₀H₈O₂N + 3 H₂O. Ber. C 52.83, H 5.77, N 6.17.
Gef. „ 52.58, „ 5.52, „ 6.37, 6.67.

Das Phenylhydrazon entsteht beim Zusammenbringen von äquivalenten Mengen des Aldehyds und Phenylhydrazins in 30-proz. Essigsäure. Es bildet gelbe Blättchen, die sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Aceton, leicht in Äther und Äthylalkohol, schwer in Wasser lösen. Beim Erhitzen sintert die Substanz unter Bräunung bei 175° und schmilzt dann bei 181.5°.

2.48 cg Sbst.: 6.63 cg CO₂, 1.10 cg H₂O. — 1.125 cg Sbst.: 1.66 ccm N (22.5°, 737 mm).
C₁₆H₁₂ON₂. Ber. C 73.00, H 4.94, N 15.96.
Gef. „ 72.85, „ 4.98, „ 15.96.

Das Oxim entsteht, wenn 1 g des Aldehyds, in einem kleinen Überschüß von Kalilauge gelöst, mit 0.5 g Hydroxylamin-Hydrochlorid versetzt und auf dem Wasserbade 10 Min. erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird das Oxim mit verd. Essigsäure ausgefällt und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt. Ausbeute 0.92 g.

Sehr schwach gelbliche Krystalle, sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Äthyl- und Methylalkohol, schwerer in Äther und in Benzol, noch schwerer in Chloroform und Wasser. Beim Erhitzen wird die Substanz bei 195° dunkel und schmilzt dann bei 201° unt. Zers. und Gasentwicklung.

2.10 cg Sbst.: 4.93 cg CO₂, 0.82 cg H₂O. — 2.05 cg Sbst.: 2.75 ccm N (21.5°, 737 mm).

C₁₀H₈O₂N₂. Ber. C 63.80, H 4.29, N 14.89.

Gef. „, 64.10, „, 4.37, „, 14.68.

8-Cyan-7-oxy-chinolin.

1 g des Oxims wird mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit überschüss. Natronlauge 1/4 Stde. zum Sieden erhitzt¹¹⁾ und die Lösung mit Tierkohle entfärbt. Aus dem erkalteten Filtrat wird nun das 8-Cyan-7-oxy-chinolin mit verdünnter Essigsäure ausgefällt und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0.56 g.

Das 8-Cyan-7-oxy-chinolin bildet sehr schwach gelbliche Nadeln, die bei 240° schmelzen. Es löst sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Aceton und Methylalkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Benzin. Die währ. und alkohol. Lösungen zeigen grüne Fluorescenz und werden durch einen Tropfen Eisenchlorid-Lösung (1:10) blutrot gefärbt.

2.46 cg Sbst.: 6.34 cg CO₂, 0.225 cg H₂O. — 2.23 cg Sbst.: 3.36 ccm N (14°, 713.5 mm). — 1.1 cg Sbst. in 4.5 ccm Methylalkohol: Δ = 0.016°.

C₁₀H₈ON₂. Ber. C 70.57, H 3.56, N 16.47, Mol.-Gew. 170.

Gef. „, 70.29, „, 3.29, „, 16.34, „, „, 180.

8-Cyan-7-methoxy-chinolin aus 8-Cyan-7-oxy-chinolin.

1 g 8-Cyan-7-oxy-chinolin wird in 10 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und mit 2.5 ccm Dimethylsulfat auf dem Wasserbade unter Schütteln 3 Stdn. auf etwa 90° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das 8-Cyan-7-methoxy-chinolin mit Natronlauge ausgefällt und mehrmals mit verd. Natronlauge zur Entfernung von Spuren von 8-Cyan-7-oxy-chinolin gewaschen.

Die durch Krystallisation aus Wasser gereinigte Substanz bildet seiden-glänzende, farblose Nadelchen, die bei 140—141° schmelzen. Das 8-Cyan-7-methoxy-chinolin löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Wasser, Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther.

1.66 cg Sbst.: 4.36 cg CO₂, 0.63 cg H₂O.

C₁₁H₉ON₂. Ber. C 71.74, H 4.34. Gef. C 71.76, H 4.25.

8-Amino-7-methoxy-chinolin.

In einem Dreihalskolben, der mit einem Thermometer, einer Rührvorrichtung und einem Rückflußkühler versehen ist, werden 36 g Eisenpulver mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, in einem Ölbad auf etwa 100° erhitzt und mit 0.8 ccm konz. Salzsäure versetzt. Hiernach gibt man innerhalb von etwa 2 Stdn. bei 110—115° unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen 30 g 8-Nitro-7-methoxy-chinolin¹²⁾ zu. Gegen Ende der Reaktion versetzt man noch mit 6 g Eisenpulver, führt weitere 20 Min.

¹¹⁾ Zwecks Verseifung von zugleich entstehendem Acetal-Derivat.

¹²⁾ Bereitet nach I. E. Balaban, Journ. chem. Soc. London 1932, 2625—2626.

und neutralisiert die Salzsäure mit 3.5 g getrocknetem Na_2CO_3 . Das Reaktionsprodukt wird mit Benzol extrahiert, der Extrakt mit wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet, das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 17 g.

Die Eigenschaften stimmen mit den Angaben von I. Balaban¹³⁾ überein, der dieselbe Verbindung durch Reduktion mit SnCl_2 nach W. A. Jacobs und M. Heidelberger¹⁴⁾ dargestellt hatte.

8-Cyan-7-methoxy-chinolin aus 8-Amino-7-methoxy-chinolin.

1.7 g 8-Amino-7-methoxy-chinolin werden in 3 ccm 25-proz. Salzsäure und 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung auf -3° abgekühlt und hernach unter Röhren eine Lösung von 0.7 g Natriumnitrit in 3 ccm Wasser tropfenweise eingetragen, bis die Flüssigkeit das Jodstärke-Papier zu bläuen beginnt. Die erhaltene Diazo-Lösung wird allmählich in ein siedendes Gemisch von 3 g CuSO_4 in 13 ccm Wasser und 3.3 g KCN in 7 ccm Wasser eingetragen, noch 5 Min. zum Sieden erhitzt und von den abgeschiedenen Schmieren heiß filtriert. Nach dem Abkühlen fällt eine Kupfer-Verbindung des 8-Cyan-7-methoxy-chinolins aus, die abfiltriert, in verd. Salzsäure suspendiert und zur Abscheidung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Nach dem Abfiltrieren des Kupfersulfids wird zum Sieden erhitzt, mit Tierkohle entfärbt und das 8-Cyan-7-methoxy-chinolin mit NaOH abgeschieden. Ausbeute 0.16 g. Eigenschaften wie oben.

1.91 cg Sbst.: 5.02 cg CO_2 , 0.72 cg H_2O . — 3.10 cg Sbst.: 4.32 ccm N (18° , 727.5 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ON}_2$. Ber. C 71.74, H 4.34, N 15.22.

Gef. „, 71.74, „, 4.22, „, 15.15.

8-Nitro-7-oxy-chinolin.

1 g 8-Nitro-7-methoxy-chinolin wird mit 10 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und die Lösung zur Trockne ver dampft. Das hinterbliebene Chlorhydrat wird durch Hinzugabe von Wasser hydrolysiert und das 8-Nitro-7-oxy-chinolin aus Alkohol umkristallisiert.

Das 8-Nitro-7-oxy-chinolin bräunt sich beim Erhitzen im Schmelzpunkts Apparat gegen 220° und schmilzt bei $252-253^\circ$ unt. Zers. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Skraup¹⁵⁾ überein.

2.575 cg Sbst.: 3.54 ccm N (19° , 727 mm).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 14.73. Gef. N 14.95.

8-Nitro-7-chlor-chinolin.

1 g 8-Nitro-7-oxy-chinolin wird unter Rückfluß mit 1.1 g Phosphor pentachlorid und etwa 3 ccm Phosphoroxychlorid auf dem Öl bade auf $130-140^\circ$ bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, das 8-Nitro-7-chlor-chinolin mit Alkali ausgeschieden und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Schmp. 185° , die übrigen Eigenschaften entsprechen den Angaben von F. Fourneau, Tréfouel, Tréfouel und A. Wancolle¹⁶⁾.

¹³⁾ I. c.

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2278 [1920].

¹⁵⁾ Z. Skraup, Monatsh. Chem. **8**, 564 [1883].

¹⁶⁾ I. c.

8-Amino-chinolin.

Ein Gemisch von 0.5 g 8-Nitro-7-oxy-chinolin, 0.5 g Kaliumjodid, 0.25 g rotem Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure ($d: 2.00$) wird 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser verdünnt, vom roten Phosphor abfiltriert, das entstandene 8-Amino-chinolin mit Natronlauge abgeschieden und durch Krystallisation aus Benzin (Sdp. 60° bis 70°) gereinigt. Ausbeute 0.12 g. Schmp. 65° . Die übrigen Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Claus und Setzer¹⁷⁾ überein.

1.79 cg Sbst.: 4.92 cg CO₂, 0.86 cg H₂O. — 2.1 cg Sbst.: 3.74 ccm N (20°, 730 mm).

C₉H₈N₂. Ber. C 75.00, H 5.55, N 19.44.

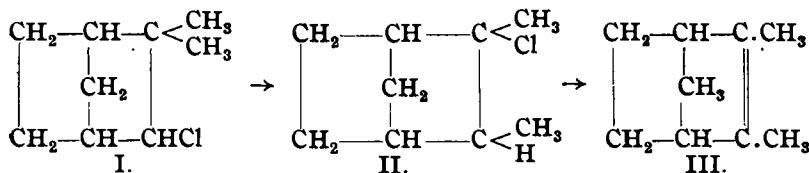
Gef. „, 74.99, „, 5.34, „, 19.14.

327. Gust. Komppa und G. A. Nyman: Über die wahre Konstitution des Camphenilyl- und 4-Methyl-camphenilylchlorids und ein stereoisomeres α -Fenchocamphorol.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Helsinki, Finnland.]

(Eingegangen am 10. Juni 1936.)

Die Entstehung des Santens (III) bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Camphenilylchlorid hat man durch die Annahme einer primär eintretenden Retropinakolin-Umlagerung des Camphenilylchlorids (I) zu einem tertiären Santenchlorhydrat (II) zu erklären versucht¹⁾. Dieses Reaktionschema ist allerdings nur hypothetisch, da das Zwischenprodukt nicht isoliert worden ist. Wir haben daher das „Camphenilylchlorid“ einer erneuten Untersuchung unterworfen und sind dabei zu Befunden gelangt, die teilweise zu einer, von der bisherigen abweichenden Auffassung über den Reaktionsmechanismus der HCl-Abspaltung Veranlassung geben.



Da das Camphenilylchlorid durch Behandlung des Camphenilols mit Phosphorpentachlorid, also in stark saurem Medium, dargestellt wird, erschien es uns möglich, das schon dabei eine „Santen-Umlagerung“ eintritt und das erhaltene Chlorid ganz oder teilweise tertiärer Natur ist. Bekanntlich erhält man sowohl beim Fenchol als Isofenchol mit Phosphorpentachlorid Chloridgemische, die je nach den Reaktionsbedingungen zu einem größeren oder kleineren Teil tertiär sind²⁾. Die sekundäre oder tertiäre Natur der Chloride lässt sich in der Camphen-³⁾, wie in der Fenchol-Reihe²⁾ durch Bestimmung

¹⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 58, 400 [1896].

¹⁾ vergl. Komppa u. Hintikka, Annal. Acad. Scient. fenn. [A] 7, Nr. 9, 2 [1916].

²⁾ Komppa u. Beckmann, A. 509, 52 [1934].

³⁾ Meerwein, B. 58, 1821 [1920].