

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.

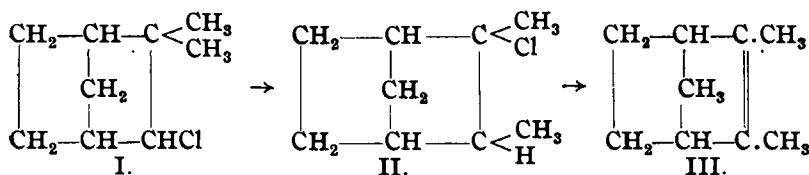
Gef. „, 74.99, „, 5.34, „, 19.14.

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].

der Dehalogenierungsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von alkohol. Kali bei Zimmertemperatur ermitteln: während die tertiären Chloride in wenigen Minuten reagieren, brauchen die sekundären dazu Tage und Wochen. Bei der Übertragung dieser Methode auf das Camphenilylchlorid stellten wir fest, daß dieses äußerst langsam reagierte, demnach also vollständig sekundär war. Eine Umlagerung in oben angedeuteter Richtung tritt also unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht ein.

Wird das Camphenilylchlorid mit Kalkmilch verseift, so erhält man jedoch kein einheitliches Produkt, sondern ein Alkoholgemisch, das bei der Oxydation mit Permanganat Apocamphersäure, Apofenchocamphersäure und Camphenilon gibt. Das Verseifungsprodukt besteht somit aus einem α -Fenchocamphorol, β -Fenchocamphorol und Camphenilol. Durch fraktionierte Krystallisation des Verseifungsproduktes konnte ein α -Fenchocamphorol vom Schmp. 125—126° (Phenylurethan, Schmp. 115 bis 116°) isoliert werden. Da die Verseifung bei niedriger Temperatur (60—70°) durchgeführt wurde, dürfte dabei eine Umlagerung nicht eingetreten sein. Das sog. Camphenilylchlorid ist also nicht ein normaler Abkömmling des Camphenilols; es ist vielmehr unter Umstellung des Kohlenstoffgerüstes entstanden und besteht zum größten Teil aus einem Apobornylchlorid (α -Fenchocamphorylchlorid).

Komppa und Hasselström⁴⁾ haben seinerzeit durch Verseifung von Apocyclo-chlorhydrat mit Kalkmilch einen krystallinen sekundären Alkohol vom Schmp. 85.5—86.5° erhalten, der bei der Oxydation Apocamphersäure und unreines α -Fenchocamphoron gab und deswegen für ein stereoisomeres α -Fenchocamphorol gehalten wurde. Bei der Wiederholung dieser Reaktion mit etwas größeren Mengen erhielten wir ebenfalls einen Alkohol, der roh bei 85—95° schmolz, jedoch bei der Oxydation außer Apocamphersäure noch Apofenchocamphersäure lieferte. Es lag somit ein Gemisch von α - und β -Fenchocamphorol vor, aus dem sich durch fraktionierte Krystallisation ein α -Fenchocamphorol vom Schmp. 125—126° mit Leichtigkeit isolieren ließ, das sich mit dem aus Camphenilylchlorid erhaltenen Alkohol als identisch erwies. Das Phthalat dieses Alkohols (Schmp. 168—169°) gab mit dem Phthalat (Schmp. 166.5—167.5°) des durch alkalische Reduktion des Ketons erhaltenen α -Fenchocamphorols eine deutliche Depression. Der aus Apocyclo-chlorhydrat und Camphenilylchlorid erhaltene Alkohol ist also nicht identisch, sondern, wie schon Komppa und Hasselström annahmen, stereoisomer mit α -Fenchocamphorol und soll deswegen α -Isofenchocamphorol genannt werden. Nach sorgfältiger Reinigung über das Phthalat wurde sein Schmelzpunkt zu 132—133° gefunden.

In einer früheren Mitteilung⁵⁾ stellten wir es als unwahrscheinlich hin, daß das Camphenilol unter der Einwirkung von Kaliumbisulfat eine gewöhnliche Wagnersche Umlagerung erleidet, wobei wir ausdrücklich zwischen einer Wagnerschen Umlagerung, die identisch ist mit einer Retropinakolin-Umlagerung und einer Gerüstveränderung, die über ein tricyclisches Zwischenprodukt verläuft, unterscheiden.

Nun haben P. Lipp und Daniels⁶⁾ aus „Camphenilylchlorid“ Chlorwasserstoff mit Kaliumphenolat nach Reychler abgespalten und dabei als

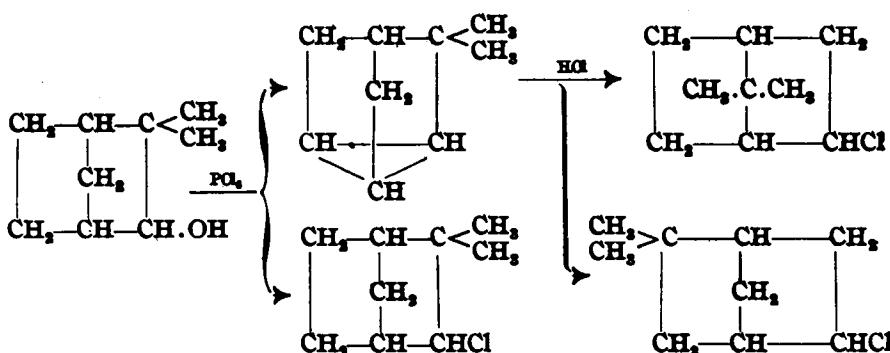
⁴⁾ A. 497, 120, 128 [1932].

⁵⁾ Komppa u. Nyman, B. 69, 334 [1936].

⁶⁾ B. 69, 586 [1936].

Hauptprodukt Apobornylen erhalten. Sie halten darum die Unrichtigkeit unserer Annahme für erwiesen. Dagegen wäre erstens anzuführen, daß wir uns hauptsächlich über die Dehydratation des Camphenilols mit Bisulfat äußerten und nicht über die HCl-Abspaltung aus „Camphenilylchlorid“. Zwischen diesen beiden Fällen läßt sich nämlich keine Parallele ziehen, da, wie auch Lipp und Daniels hervorheben, die Zusammensetzung des „Camphenilens“ ganz wesentlich von der Darstellungsmethode abhängt. Zweitens muß hervorgehoben werden, daß Lipp und Daniels von der Voraussetzung ausgehen, wahres Camphenilylchlorid in den Händen zu haben, während tatsächlich das „Camphenilylchlorid“, wie wir oben dargelegt haben, im wesentlichen aus α -Fenchocamphorylchlorid besteht⁷⁾. Daß das α -Fenchocamphorylchlorid bei der HCl-Abspaltung, z. B. mit Kaliumamylat, Apobornylen liefert, haben schon Komppa und Hasselström⁸⁾ gezeigt. Im Grunde genommen enthält also die Beobachtung von Lipp und Daniels nichts Neues.

Was die Isomerisation des Camphenilols durch Phosphorpentachlorid zu α -Isوفенхочамфорилхлорид betrifft, so kann diese entweder durch eine Wagnersche Umlagerung oder durch eine Umlagerung über ein tricyclisches Zwischenprodukt erklärt werden. Wir möchten uns für die letztergenannte Möglichkeit aussprechen, wonach der Reaktionsmechanismus durch folgendes Schema ausgedrückt werden dürfte:



Unseren Standpunkt möchten wir folgendermaßen motivieren:

a) Daß das Apocyclohexen⁹⁾ ein Zwischenprodukt bei der Reaktion bildet, ist schon deswegen wahrscheinlich, weil es bei der HCl-Addition ein Chloridgemisch liefert, das sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr stark an das „Camphenilylchlorid“ erinnert. Die kleine Menge an wahrem Camphenilylchlorid, die im letztergenannten Gemisch nachzuweisen ist, dürfte direkt aus dem Camphenol ohne Umlagerung entstanden sein.

b) Besonders zu beachten ist das Vorhandensein von β -Fenchocamphorylchlorid im Chloridgemisch. Dessen Bildung kann nicht durch eine Pinakolin-

⁷⁾ Lipp und Daniels geben nicht an, wie das Camphenilylchlorid dargestellt wurde. Wir glauben jedoch annehmen zu dürfen, daß es in gewöhnlicher Weise mit Phosphorpentachlorid in Petroläther-Lösung unter Kühlung erhalten wurde.

⁸⁾ A. 497, 122 [1932].

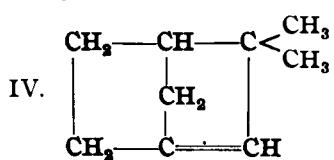
⁹⁾ Komppa u. Beckmann (A. 509, 54 [1934]) haben bei der Chlorid-Darstellung aus Fenchylalkohol mit Phosphorpentachlorid die Beobachtung gemacht, daß Kohlenwasserstoffe als Zwischenprodukte bei der Reaktion auftreten.

Umlagerung des Camphenilylchlorids nach Wagner erklärt werden, wohl aber erhält man β -Fenchocamphorylchlorid durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Apocyclen.

c) Die Behauptung von Lipp und Daniels, daß bei Reaktionen obiger Art tricyclische Körper niemals als Zwischenprodukte, sondern stets als Endprodukte auftreten, erscheint uns doch zu weitgehend. Die genannten Autoren stützen sich dabei nur auf den Reaktionsmechanismus beim Übergang Borneol \rightarrow Camphen, in welchem Fall Tricyclen nicht als Zwischenprodukt aufgefaßt werden darf. U. E. gestattet dieser Einzelfall keineswegs eine Verallgemeinerung, der Reaktionsmechanismus der Kohlenwasserstoff-Bildung dürfte vielmehr von Fall zu Fall verschieden sein. Z. B. geht der aus Fenchol mit Kaliumbisulfat erhaltene Kohlenwasserstoff Cyclofenchol beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat bis zu seinem Siedepunkt, also unter denselben oder sogar mildereren Bedingungen, als bei der Dehydratation, quantitativ in ungesättigte Fenchene über; beim Kochen mit Phosphorsäure liefert er Methyl-santen¹⁰⁾. Ferner hat Toivonen¹¹⁾ gezeigt, daß bei der Einwirkung von Florida-Erde auf Cyclofenchol eine Reaktion unter Temperatursteigerung ausgelöst wird, wobei je nach den Bedingungen Methyl-santen oder ein Polymerisationsprodukt entsteht.

Der Reaktionsverlauf Camphenol \rightarrow „Camphenilylchlorid“ \rightarrow Santen wird durch das Auftreten von α -Isofenchocamphorylchlorid (und β -Fenchocamphorylchlorid) als Zwischenprodukt komplizierter, als man sich bis jetzt vorgestellt hat. Man könnte einwenden, daß das Santen aus dem wahren Camphenilylchlorid stammt, das ja auch im Chloridgemisch vorhanden ist. Jedoch steht die kleine Menge Camphenilylchlorid in keinem Verhältnis zu der Menge Santen, die tatsächlich bei der HCl-Abspaltung gewonnen wird. Außerdem haben Ruzicka und Lieb¹²⁾ nachgewiesen, daß sowohl α - als auch β -Fenchocamphorol bei der Dehydratation Santen geben.

Was schließlich die von Snitter¹³⁾ verfochtene Ansicht betrifft, daß das Camphenilen ein einheitlicher Kohlenwasserstoff ist und eine Struktur (IV) besitzt, die der Bredtschen Regel widerspricht, so dürfte dieser an sich schon sehr unwahrscheinlichen Ansicht durch unsere Befunde betr. die Zusammensetzung und Konstitution des „Camphenilylchlorids“ jeder Boden entzogen sein.



Da es sich gezeigt hat, daß auch das 4-Methyl-camphenol bei der Wasserabspaltung teilweise eine Santen-Umlagerung erleidet, wobei ein homologes Santen, das 1-Methyl-santen, im Dehydrationsprodukt nachgewiesen werden kann, fällt auch das

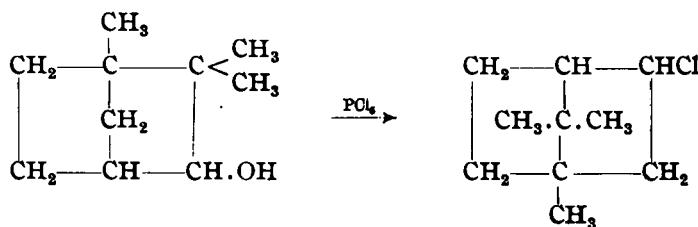
Chlorid des 4-Methyl-camphenols in den Rahmen dieser Untersuchung. Beim vorsichtigen Verseifen des „4-Methyl-camphenilylchlorids“ erhielten wir als Hauptprodukt *d, l*-Epiborneol (Schmp. 179 bis 181⁰), das bei der Oxydation *d, l*-Camphersäure gab. Auch beim 4-Methyl-camphenol tritt somit beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid eine Umstellung des Kohlenstoffgerüstes ein, die im wesentlichen zu Epibornylchlorid führt.

¹⁰⁾ Komppa u. Nyman, unveröffentlichte Beobachtungen.

¹¹⁾ Suomen Kemistilehti (Acta chem. fenn.) [B] 9, 16 [1936].

¹²⁾ Helv. chim. Acta 6, 267 [1923].

¹³⁾ C. 1934 I, 541.



Leider ließ die uns zur Verfügung stehende geringe Substanzmenge eine Untersuchung evtl. vorhandener anderer Umlagerungsprodukte nicht zu, doch ist es wahrscheinlich, daß die Reaktion vollkommen analog wie beim Camphenanol verläuft.

Beschreibung der Versuche.

„Camphenilylchlorid“.

Zu einer Lösung von 10 g Camphenanol (Schmp. 84°) in 75 ccm Petroläther wurde unter Eiskühlung die berechnete Menge Phosphorpentachlorid allmählich zugesetzt. Die Lösung wurde einige Zeit stehen gelassen, dann vom überschüssigen Phosphorpentachlorid abgegossen, mit kaltem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Sdp.₁₇ 85—86°, Schmp. 46—48°.

Die HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit wurde bestimmt, indem 1 g Chlorid (im Vak. destilliert) in einer bestimmten Menge (20 ccm) $n/2$ -alkohol. Kalilauge gelöst und die Alkali-Konzentration durch Titration eines aliquoten Teiles (1 ccm) mit $n/10$ -HCl ermittelt wurde. Nach 8, 16, 30 und 50 Min. sowie nach 17 Stdn. war die Alkalimenge stets unverändert und keine HCl-Abspaltung zu beobachten. Die Versuchstemperatur war 20°.

Einwirkung von Kalkmilch auf „Camphenilylchlorid“.

6.5 g Chlorid wurden in einem dickwandigem Kolben mit 20 g gelöschem Kalk und 200 ccm Wasser 4 Tage auf 60—70° unter häufigem Umschütteln erwärmt. Das Verseifungsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers hinterblieb eine farblose Masse, die bei 197—199° siedete. Schmp. 85—95°. Nach mehrfach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther wurden harte, glänzende Blättchen vom Schmp. 125—126° erhalten.

Das Phenylurethan wurde durch längeres Stehenlassen des Alkohols mit Phenylisocyanat in Petroläther-Lösung in einem zugeschmolzenem Röhrchen erhalten. Es bildete glänzende Blättchen vom Schmp. 115—116° und gab, mit Camphenilyl-phenylurethan (Schmp. 97°) gemischt, eine starke Depression.

3.219 mg Sbst.: 0.156 ccm N (22.5°, 757 mm).

$C_{16}H_{21}O_2N$. Ber. N 5.4. Gef. N 5.7.

Oxydation des Verseifungsproduktes: 2.5 g des rohen Alkohols (Schmp. 85—95°) wurden in 100 ccm 2-proz. Kalilauge suspendiert und unter kräftigem Schütteln allmählich mit einer Lösung von 7 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser versetzt. Zum Schluß wurde 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach dem Verschwinden der Farbe konnte noch ein deutlicher Keton-

geruch wahrgenommen werden, weswegen die Lösung mit Wasserdampf destilliert wurde. Aus dem Destillat wurde ein Keton isoliert, das ein bei 223—224° schmelzendes, in Blättchen krystallisierendes Semicarbazon bildete, das mit Camphenilon-semicarbazone gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes gab. Das Keton (0.25 g) ist also identisch mit Camphenilon.

Die nach der Wasserdampf-Destillation zurückgebliebene Lösung wurde vom Braunstein filtriert, auf ein kleines Volumen eingedunstet und angesäuert. Nach einiger Zeit krystallisierte die Apocamphersäure in hübschen Prismen aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 203—204° schmolzen und mit Apocamphersäure anderen Ursprungs keine Depression gaben. Ausbeute 1 g.

45.48 mg Sbst. verbraucht. 4.83 ccm $n/10$ -NaOH.

$C_8H_{14}O_4$ (2-bas.). Ber. 4.88 ccm $n/10$ -NaOH.

Das Filtrat der Apocamphersäure wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein farbloses Öl, das bald erstarrte und roh bei 130—160° schmolz. Es wurde bei Zimmertemperatur mit Acetylchlorid behandelt, dann im Vak. vom unverbrauchten Acetylchlorid befreit und in Äther aufgenommen. Die Äther-Lösung wurde sorgfältig mit verd. Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurden 0.35 g Apocamphersäure-anhydrid erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Methanol bei 174° schmolz und mit Apocamphersäure-anhydrid anderen Ursprungs keine Depression gab. Insgesamt wurden bei der Oxydation somit etwa 1.4 g Apocamphersäure erhalten.

Die Bicarbonat-Lösung wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Hierbei wurden 0.1 g Apofen-hocamphersäure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 142—144° schmolz und durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

52.17 mg Sbst. verbraucht. 5.55 ccm $n/10$ -NaOH.

$C_8H_{14}O_4$ (2-bas.). Ber. 5.60 ccm $n/10$ -NaOH.

Einwirkung von Kalkmilch auf Apocyclen-chlorhydrat.

Das Apocyclen wurde nach der Methode von Vollmann¹⁴⁾ aus Camphenilon-Hydrazon mit Quecksilberoxyd dargestellt und durch Behandeln mit trocknem Chlorwasserstoff in absol. ätherischer Lösung unter Kühlung in das Chlorhydrat übergeführt. Das Apocyclen-chlorhydrat erstarrte beim Abkühlen, wurde auf Ton gestrichen und schmolz dann bei 44—46°. Mit „Camphenilylchlorid“ (Schmp. 46—48°) gab es keine Depression.

Das Apocyclen-chlorhydrat wurde in derselben Weise verseift, wie das „Camphenilylchlorid“. Das Verseifungsprodukt wurde zuerst mit Wasserdampf, dann unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei 6 g Alkohol (aus 6.2 g Apocyclen) vom Schmp. 80—90° erhalten wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther wurde ein bei 125—126° schmelzender Anteil gewonnen; er lieferte durch Erwärmung mit Phthalsäure-anhydrid und Pyridin auf dem Wasserbade ein saures Phthalat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wässr. Methanol glänzende, flache Rhomboeder vom Schmp. 168—169° bildete.

0.1848 g Sbst. verbraucht. 6.3 ccm $n/10$ -NaOH.

$C_{17}H_{30}O_4$ (einbas.). Ber. 6.4 ccm $n/10$ -NaOH.

¹⁴⁾ Dissertat. Jena 1915.

Der durch Verseifung des Phthalats erhaltene Alkohol bildete nach dem Umkristallisieren aus Petroläther glänzende Blättchen vom Schmp. 132—133°. Er gab bei der Oxydation mit Permanganat Apocamphersäure, woraus sich für ihn die Struktur eines Apoborneols ergibt.

Die aus den Mutterlaugen des Apoborneols erhaltenen Anteile des rohen Alkohols wurden mit Permanganat oxydiert. Dabei wurde außer Apocamphersäure und deren Anhydrid noch Apofenchocamphersäure erhalten. Dagegen konnte aus dem Oxydationsprodukt kein Camphenilon isoliert werden. Was die Mengenverhältnisse der im Alkoholgemisch enthaltenen Bestandteile betrifft, so kann aus dem Oxydationsergebnis geschlossen werden, daß das Apoborneol (α -Fenchocamphorol) etwa 80% und das β -Fenchocamphorol 20% ausmachte.

Um das durch alkalische Reduktion des Ketons erhaltene α -Fenchocamphorol (Schmp. 131—132°) näher zu charakterisieren, wurde es durch Erwärmen mit Phthalsäure-anhydrid in Pyridin-Lösung auf dem Wasserbade in den sauren Phthalester übergeführt, der nach dem Umkristallisieren aus verd. Methanol flache, glänzende Nadeln vom Schmp. 166.5—167.5° bildete.

53.56 mg Sbst. verbraucht 1.85 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{17}H_{30}O_4$ (einbas.). Ber. 1.86 ccm n_{10} -NaOH.

Mit dem oben beschriebenen, bei 168—169° schmelzenden Phthalat des Alkohols von Apoborneol-Struktur aus Apocyclen-chlorhydrat wurde eine Schmelzpunkts-Depression von 8—9° beobachtet. Da die Alkohole demnach nicht identisch sind, wegen ihres Verhaltens bei der Oxydation jedoch dieselbe Struktur besitzen, müssen sie miteinander stereomer sein. Der aus Apocyclen-chlorhydrat erhaltene Alkohol ist also das bisher unbekannte Diastereomere des Apoborneols und soll Iso-apoborneol (α -Iso-fenchocamphorol) benannt werden.

Das Phenylurethan des Iso-apoborneols krystallisierte in Blättchen vom Schmp. 115—116° und gab, mit dem Phenylurethan des aus „Camphenilylchlorid“ erhaltenen Alkohol vom selben Schmelzpunkt gemischt, keine Depression. Die beiden Alkohole sind also identisch.

Einwirkung von Kalkmilch auf „4-Methyl-camphenilylchlorid“.

Das 4-Methyl-camphenilol, dargestellt nach Nametkin¹⁸⁾ aus dem entsprechenden Keton, wurde, wie beim „Camphenilylchlorid“ beschrieben, in das Chlorid übergeführt. Es erstarnte bei kurzem Aufbewahren im Exsiccator.

1.5 g des Chlorids wurden mit 6 g gelöschtem Kalk und 100 ccm Wasser 40 Stdn. auf 60—70° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und in Äther aufgenommen, Sdp. 205—211°. Ausbeute 0.7 g. Bei der Destillation ging als Vorlauf eine flüchtige krystalline Substanz über, die nicht näher untersucht wurde, wahrscheinlich jedoch ein Kohlenwasserstoff war¹⁹⁾. Das Hauptprodukt bildete nach dem Umkristallisieren aus Petroläther Blättchen vom Schmp. 179—181°.

5.225 mg Sbst.: 14.910 mg CO_2 , 5.500 mg H_2O .

$C_{16}H_{18}O$. Ber. C 77.8, H 11.8. Gef. C 77.9, H 11.7.

¹⁸⁾ A. 432, 227—230 [1923].

¹⁹⁾ vergl. Nametkin, A. 432, 230 [1923].

Das Phenylurethan des Alkohols wurde als Öl erhalten, das langsam erstarrte. Aus wäßr. Alkohol umkristallisiert, schmolz es bei 94—95° und gab mit Bornyl-phenylurethan (Schmp. 131°) eine deutliche Depression.

2.299 mg Sbst.: 0.117 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{17}H_{33}O_2N$. Ber. N 5.1. Gef. N 5.8.

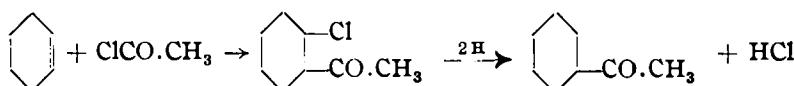
Oxydation des Alkohols: 0.5 g des Alkohols wurden in 20 ccm 1.5-proz. Kalilauge suspendiert und allmählich, unter Schütteln mit 1.5 g Kaliumpermanganat in 75 ccm Wasser versetzt. Danach wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Der Braunstein wurde abfiltriert, die Lösung eingeeigt und angesäuert. Nach einiger Zeit fielen Krystalle aus, die, aus verd. Methanol umkristallisiert, bei 201—202° schmolzen und durch Mischschmelzpunkt mit *d, l*-Camphersäure identifiziert wurden. Der Alkohol ist demnach identisch mit *d, l*-Epiborneol oder *d, l*-Epi-isoborneol¹⁷⁾.

**328. Costin D. Nenitzescu und Ecaterina Ciorănescu:
Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XV. Mitteil.:
Über die Darstellung gesättigter Ketone durch Anlagerung von
Säurechloriden an Olefine und Hydrierung mittels Aluminium-
chlorids.**

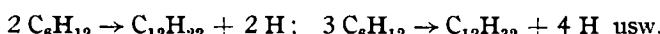
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]
(Eingegangen am 22. Juni 1936.)

Wie in einer früheren Arbeit¹⁾ angedeutet, lassen sich β -Chlor-ketone durch Behandlung mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt zu den entsprechenden gesättigten Ketonen hydriert. Es wurden zu diesem Zweck die nach Wieland und Bettag²⁾ erhaltenen Anlagerungsprodukte von Säurechloriden an Olefine in Form ihrer Molekülverbindungen mit Aluminiumchlorid verwendet.

Die jetzige Arbeitsweise weicht von der früheren dadurch ab, daß statt Schwefelkohlenstoff der Wasserstoff liefernde Kohlenwasserstoff (Cyclohexan) selbst als Lösungsmittel benutzt wird. Bei tiefer Temperatur findet nur Addition statt, bei höherer Temperatur setzt dann die Hydrierung ein, z. B. für Acetylchlorid und Cyclohexen:



Die Wasserstoff liefernden Reaktionen sind:



¹⁷⁾ Nach Bredt und Perkin (Journ. prakt. Chem. [2] 89, 254 [1914]) schmilzt Epiborneol, dargestellt aus aktivem Epicampher, bei 179—181°, dessen Phenylurethan bei 82°; nach M. Lipp und Bund (B. 68, 249 [1935]) schmilzt aktives Epi-isoborneol bei 195°, dessen Phenylurethan bei 94—98°.

¹⁾ IX. Mitteil.: A. 510, 269 [1934].

²⁾ B. 55, 2246 [1922]; Darzens, Compt. rend. Acad. Sciences 150, 710 [1910].