

Bariumsulfat bei 90° und 3 Atü in der Schüttelbirne hydriert. Die Wasserstoffaufnahme (100 %, ber. für 6 H<sub>2</sub>) kommt nach etwa 44 Stdn. zum Stillstand.

Der Katalysator wird durch Zentrifugieren abgetrennt, das Dioxan abgedunstet und der Rückstand in Benzol gelöst. Die Benzollösung wird 2-mal mit je 100 ccm gesättigter Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand krystallisiert beim Erkalten. Ausb. 41 g. Schmp. 64—65°. Der Ester ist ziemlich leicht löslich in Ligroin.

3.571, 3.463 mg Sbst.: 8.08, 7.87 mg CO<sub>2</sub>, 2.53, 2.47 mg H<sub>2</sub>O. — 3.305, 3.123 mg Sbst.: 4.59, 4.34 ccm n<sub>50</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub> (426.49). Ber. C 61.93, H 8.04, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 21.1.

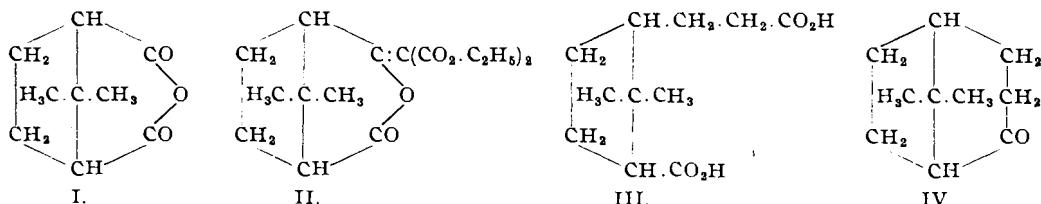
Gef. „, 61.71, „, 7.93, „, 20.84, 20.85.

**219. Gustav Komppa und Åke Bergström: Eine Synthese des 8.8-Dimethyl-bicyclo-[1.2.3]-octanons-(2) oder Homoapocamphers (Vorläufige Mitteilung).**

(Aus Helsinki, Finnland, eingegangen am 30. Oktober 1942.)

Die Synthese des höheren Homologen des Camphers, des Homocamphers oder 1.8.8-Trimethyl-bicyclo-[1.2.3]-octanons-(2), ist von Lapworth und Royle<sup>1)</sup>, fußend auf Arbeiten von Winzer<sup>2)</sup>, durchgeführt worden. Auf ähnliche Weise haben wir einen methylärmeren Homocampher, den Homoapocampher oder das 8.8-Dimethyl-bicyclo-[1.2.3]-octanon-(2) synthetisiert.

Durch Kondensation von Apocamphersäure-anhydrid (I) mit Natrium-malonester gelangten wir zuerst ungesättigten Lactonester, Apocampheryl-malonester (II), wobei sich allerdings nur die Hälfte des Anhydrids kondensierte, während der Rest in apocamphersaures Natrium überging. Ein Versuch, den Apocampheryl-malonester katalytisch zu hydrieren, führte nicht zum Ziel. Es wurde daher das von Winzer<sup>2)</sup> beschriebene Reduktionsverfahren mit Natriummanganal in schwach saurer Lösung angewendet. Die bei der Reduktion gebildete Hydro-apocampheryl-essigsäure (III) konnte zwar nicht in reinem Zustand isoliert werden, offensichtlich wegen Verunreinigung durch unvollständig verseiften Ester, dagegen wurde der Diäthylester der Säure analysenrein dargestellt.



Aus der so erhaltenen nicht ganz reinen Hydro-apocampheryl-essigsäure wurde dann über das Ammoniumsalz das Bleisalz hergestellt und letzteres der trocknen Destillation unterworfen. Das dabei erhaltene rohe Keton

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **117** I, 743 [1920].

<sup>2)</sup> A. **257**, 298 [1890].

wurde in das Semicarbazon übergeführt, dessen Analyse für das Semicarbazon des Homoapocamphers stimmende Werte gab. Der aus dem Semicarbazon durch Spaltung mit Säure und Wasserdampfdestillation freigemachte Homoapocampher (IV) bildet eine weiche krystalline Masse, die sowohl dem Aussehen als auch dem Geruch nach dem gewöhnlichen Campher stark ähnelt.

Da die zur Verfügung stehende Substanzmenge zu gering war, konnte der Homoapocampher noch nicht ganz rein dargestellt und näher untersucht werden. Sobald die Zeitumstände es gestatten, soll das Versäumte nachgeholt werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Apocampheryl-malonester (II).

3.2 g Natrium wurden durch Schütteln in heißem absol. Xylol pulverisiert, 2-mal mit absol. Benzol gewaschen und mit 100 ccm absol. Benzol zu 25.2 g Malonester gespült. Nach etwa 1 Stde. hatte sich eine homogene Masse gebildet. Diese wurde in kleinen Anteilen zu einer siedenden Lösung von 22 g Apocamphersäure-anhydrid in 120 ccm absol. Benzol gegeben, die sich in einem mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben befand. Nach der Zugabe des Natriummalonesters wurde 20 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde etwas Äther zugegeben und die Lösung mehrmals mit 2-n. NaOH und danach mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vak. destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 204.5—206° (6.5 mm) über und erstarrte allmählich in der Vorlage zu farblosen Krystallen, die nach dem Umkristallisieren aus Benzin lange Prismen vom Schmp. 63.5—64° bildeten. Ausb. 15.1 g (74.4 % d. Th.).

32.84, 33.29 mg Sbst.: 75.35, 75.67 mg CO<sub>2</sub>, 20.55, 20.41 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 61.90, H 7.16. Gef. C 62.58, 61.99, H 7.00, 6.86.

#### Hydro-apocampheryl-essigsäure (III).

In einer mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versehenen starken Flasche wurden 5 g Apocampheryl-malonester in 400 ccm 75-proz. Alkohol gelöst. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung wurde ein kräftiger CO<sub>2</sub>-Strom durch die Lösung geleitet, und im Verlauf von 2 Tagen wurden allmählich 200 g 1.7-proz. Natriumamalgam zugegeben. Nachdem alles Amalgam verbraucht war, wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen, letzteres mit Natronlauge gewaschen, diese mit der Hauptlösung vereinigt und nach Zugabe einer konz. Lösung von 13 g Natriumhydroxyd 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, um die Verseifung zu vervollständigen. Die Lösung wurde dann auf etwa 150 ccm eingeengt, mit konz. Salzsäure stark angesäuert, wobei sich ein braunes Öl abschied, und 2-mal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedunstet und der Rückstand im Vak. destilliert. Unter 10 mm trat bei etwa 100° CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein, und die Hauptmenge ging bei 195—216° über. Das Destillat war ein sehr dickes Öl, aus dem sich nach mehrtägigem Stehenlassen eine geringe Menge an Krystallen ausschied. Die Ausbeute

an Hydro-apocampheryl-essigsäure betrug 60—65 %. Die Säure war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, einschließlich Wasser, sehr leicht löslich.

Bei der Titration der Säure wurden zu niedrige Werte erhalten.

0.057 g Sbst. verbr. 4.13 ccm  $n/10$ -NaOH. Ber. für Hydroapocampherylessigsäure 5.33 ccm  $n/10$ -NaOH.

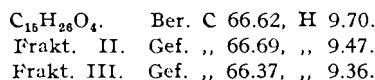
Wegen ihrer Leichtlöslichkeit konnte die Säure durch Umlösen nicht gereinigt werden; auch Versuche, über die Salze eine Reinigung zu erzielen, führten zu keinem Ergebnis.

Da die Vermutung nahelag, daß die erhaltene Säure einen schwer verseifbaren sauren Ester als Verunreinigung enthielt, wurde der Rest der Säure in den Diäthylester übergeführt: 1.08 g Säure wurden in 18 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 0.2 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und 22 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde im Vak. (15 mm) fraktioniert und dabei folgende Fraktionen aufgefangen:

- I) Vorlauf — 150°, gelbes Öl, 0.11 g,
- II) 150—165°, farbloses Öl, 0.46 g,
- III) 165—178°, gelbliches Öl, 0.48 g.

Der Ester hatte einen starken, sehr angenehmen Geruch. Die Fraktionen II und III wurden analysiert.

25.59 mg Sbst. (Frakt. II): 62.57 mg CO<sub>2</sub>, 21.65 mg H<sub>2</sub>O. — 41.88 mg Sbst. (Frakt. III): 101.92 mg CO<sub>2</sub>, 35.04 mg H<sub>2</sub>O.



Beide Fraktionen gaben somit für den Diäthylester recht gut stimmende Werte. Der Ester wurde nun durch 20-stdg. Kochen mit einem Überschuß an gesättigter alkohol. Kalilauge verseift und die erhaltene Säure titriert.

35.4 mg Sbst. verbr. 2.43 ccm  $n/10$ -NaOH. Ber. für Hydro-apocampheryl-essigsäure 3.31 ccm  $n/10$ -NaOH.

Das Ergebnis war also ungefähr dasselbe wie bei der ursprünglich erhaltenen Säure. Die Ursache dürfte mit ziemlicher Sicherheit unvollständige Verseifung des gemäß der Analyse reinen Esters sein.

#### Homoapocampher (IV).

5.3 g der rohen Hydro-apocampheryl-essigsäure wurden unter Erwärmen in *n*-Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak wurde abgedunstet und die noch alkal. Lösung mit Bleiacetat gefällt. Das ausgefallene gelbliche voluminöse Bleisalz wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccatore getrocknet. Ausb. nur 1.6 g.

Das trockne Bleisalz wurde aus einem kleinen Fraktionierkolben unter Atmosphärendruck destilliert. Das Destillat, ein braunes Öl, das einzelne Krystalle enthielt, wurde in Alkohol gelöst und mit einer wäsr. Lösung von Semicarbazid-acetat versetzt. Nach 12 Tagen wurde das gebildete Semicarbazone abfiltriert.

Das Semicarbazone des Homoapocampfers schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 215—216° unter leichter Zersetzung.

Es bildete große glänzende Blättchen, war praktisch unlöslich in Wasser und leicht löslich in heißem Alkohol.

4.751 mg Sbst.: 10.980 mg CO<sub>2</sub>, 3.830 mg H<sub>2</sub>O. — 2.710 mg Sbst.: 0.470 ccm N (23.5°, 759 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 63.10, H 9.16, N 20.08. Gef. C 63.03, H 9.02, N 19.94.

Die gute Übereinstimmung der Analysenwerte des Semicarbazons beweist, daß die Synthese des 8.8-Dimethyl-[1.2.3]-bicyclooctanons-(2) oder Homoapocamphers gelungen war.

Durch Versetzen des Semicarbazons mit verd. Schwefelsäure und anschließende Wasserdampfdestillation wurde das Keton in Freiheit gesetzt. Es war ziemlich löslich in Wasser und erinnerte in Geruch und Aussehen an gewöhnlichen Campher. Die erhaltene geringe Menge erlaubte leider keine nähere Untersuchung.

Da unser Laboratorium mit den Präparaten bei einem Luftangriff zerstört wurde, besteht zur Zeit leider nicht die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit zu ergänzen und zu einem besseren Ende zu führen.

## 220. Hans Meerwein, Heinrich Rathjen\*) und Hermann Werner\*\*): Die Methylierung von RH-Verbindungen mittels Diazomethans unter Mitwirkung des Lichtes.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]  
(Eingegangen am 10. November 1942.)

Die photochemische Zersetzung des Diazomethans im Gaszustand ist bereits von verschiedenen Seiten eingehend untersucht worden<sup>1)</sup>, indem das Diazomethan mit oder ohne Trägergas bei niedrigen Drucken und mit hoher Strömungsgeschwindigkeit durch ein belichtetes Quarzrohr geleitet wurde. Hierbei entsteht als primäres Spaltungsprodukt des Diazomethans Methylen, was dadurch bewiesen wurde, daß die aus dem Belichtungsrohr austretenden Gase die Fähigkeit besitzen, Tellurspiegel unter Bildung von polymerem Tellurformaldehyd (CH<sub>2</sub>Te)<sub>x</sub> aufzulösen. Als weitere Umwandlungsprodukte des Methylen bzw. als Umsetzungsprodukte desselben mit Diazomethan wurden Äthylen, Propylen, Methan und Äthan erhalten; daneben entstanden geringe Mengen leicht kondensierbarer stickstoffhaltiger Produkte.

Demgegenüber ist die Zersetzung von gelöstem Diazomethan durch Licht bisher nur sehr wenig untersucht worden. Es ist zuerst von Hantzsch und Lehmann beobachtet worden, daß sich ätherische Diazomethanlösungen im Sonnenlicht rasch entfärbten<sup>2)</sup>. Hierbei entstehen nach Curtius<sup>3)</sup> ganz überwiegend gasförmige Produkte. Beim Verdunsten der belichteten ätherischen Lösung hinterblieb nur eine sehr geringe Menge eines sich fettig anfüh-

\*) Dissertation, Marburg 1939.

\*\*) Dissertation, Marburg, 1939. Mein ausgezeichneter und begabter Mitarbeiter Dr. Hermann Werner starb als Feldwebel O.-A. am 8. September 1941 den Helden Tod.

<sup>1)</sup> Kirkbride u. Norrish, Journ. chem. Soc. London **1933**, 119; Pearson, Purcell u. Saigh, Journ. chem. Soc. London **1938**, 409.

<sup>2)</sup> B. **31**, 2522 [1901]. Auch die Zersetzung des Diphenyldiazomethans wird durch Licht stark beschleunigt (Staudinger u. Mitarbb., B. **49**, 1933 [1916]).

<sup>3)</sup> B. **41**, 3168, Anm. 2 [1908].