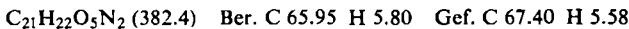


Abkühlen wurde die saure Lösung 3 Stdn. mit Äther perforiert, der Äther abgedampft und der Rückstand bei 15 Torr destilliert. Die Fraktion von 90–100°, mit einer 12-cm-Widmer-Spirale redestilliert, lieferte 17.5 g (79% d. Th.) *2-Hydroxy-cycloheptanon* vom Sdp.<sub>15</sub> 95–96°.  $n_D^{24}$  1.4738 (Lit.<sup>6</sup>): Sdp.<sub>16</sub> 97–99°;  $n_D^{25}$  1.4734.

*2,7-Dihydroxy-cycloheptanon (II):* 10 g *2,7-Diacetoxy-cycloheptanon* wurden mit 100ccm 2n NaOH bei 20° 1 Stde. unter Rühren verseift. *II* ist fast völlig wasserlöslich und wurde der alkalischen Lösung durch 6stdg. Perforation mit Äther entzogen. Der Rückstand des getrockneten Ätherauszuges (3.4 g = 54% d. Th.) zersetzte sich bei der Destillation.

*Bisphenylurethan:* 3.4 g Abdampfrückstand erhitzte man mit 5.6 g *Phenylisocyanat* zum Sieden, nahm das Reaktionsprodukt in Benzol auf und saugte ausgefallenen Diphenylharnstoff ab. Nach 1-wöchigem Stehenlassen wurden aus der Lösung 3.5 g Urethan isoliert. Schmp. nach 3-mal. Umkrist. aus Alkohol/Wasser 192°. Die Substanz ist infolge starken Krist.-Verzuges sehr schwer zu reinigen.



GÜNTHER OHLOFF, GERHARD SCHADE und HEINZ FARROW

Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpenreihe,  
VII. Mitteil.<sup>1)</sup>

DIE SÄUREKATALYSIERTE ISOMERISATION DES  
*l*- $\alpha$ -ÄTHYL-APO-PINENS

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. F. v. Bruchhausen zum 70. Geburtstag gewidmet

Aus dem Laboratorium der Dragoco, G. m. b. H., Holzminden

(Eingegangen am 3. November 1956)

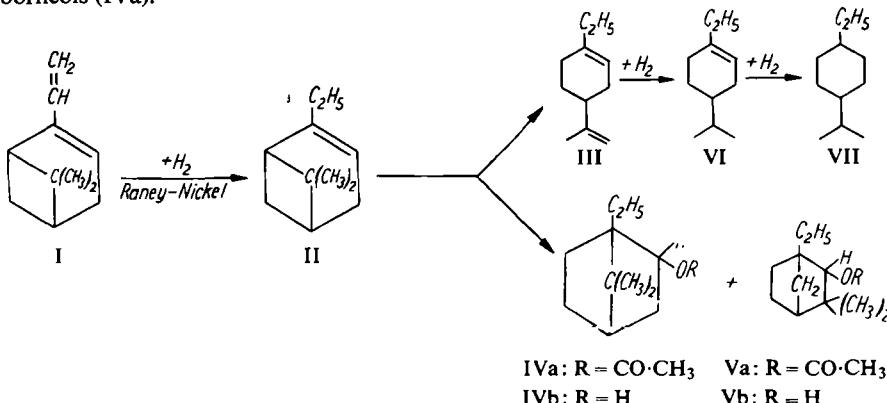
Mit Hilfe von Boressigsäure-anhydrid wird *l*- $\alpha$ -Äthyl-apo-pinens durch Retro-pinakolinumlagerung in *l*-Äthyl-apo-borneol und *d*- $\alpha$ -Äthyl-apo-fenchol übergeführt. Außerdem tritt teilweise Isomerisation des Bicycloheptan-Ringsystems zum *l*-Homo-limonen ein. Es wird nachgewiesen, daß die Umlagerung sowohl des homologen als auch des normalen *l*- $\alpha$ -Pinens stereospezifisch verläuft.

$\alpha$ -Pinen spielt in der Terpenchemie eine hervorragende Rolle und bildet u. a. das Ausgangsmaterial für die großtechnische Darstellung des *d,l*-Camphers und des *d,l*- $\alpha$ -Terpineols.

Nachdem *l*- $\alpha$ -Äthyl-apo-pinens (II), das Homologe des  $\alpha$ -Pinens, durch partielle katalytische Hydrierung des *d*-Nopadiens (I) mit Raney-Nickel in unbeschränkter Menge zugänglich geworden war<sup>1)</sup>, interessierte uns besonders seine Umwandlung in optisch aktive sauerstoffhaltige Homologe der Terpenreihe, um deren physikalische, chemische und physiologische Eigenschaften kennenzulernen. Diese Arbeit behandelt die säurekatalysierte Isomerisierung des *l*- $\alpha$ -Äthyl-apo-pinens (II), die sich als brauchbare Methode zur Herstellung dieser Homologen erwies.

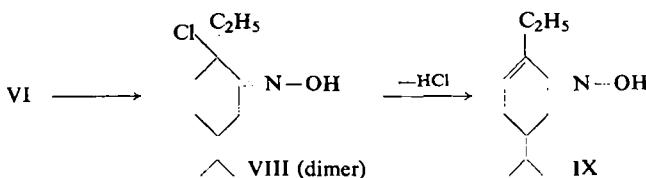
<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: G. OHLOFF, H. FARROW und G. SCHADE, Chem. Ber. 89, 1549 [1956].

Beim Erhitzen von *α*-Pinen mit Boressigsäure-anhydrid beobachtete L. SCHMIDT<sup>2)</sup> die Bildung von Bornyl- neben Isobornylacetat. Unter ähnlichen Bedingungen setzte sich *l*-*α*-Äthyl-apo-pinen (II) fast quantitativ um und ergab als Reaktionsprodukte 48% *l*-Homo-limonen (III) und 42% Essigester des *d*-Homo-fenchols (Va) und *l*-Homo-borneols (IVa).



Es ist bemerkenswert, daß die Isomerisierung unter Wahrung der optischen Aktivität verlief.

Das bisher unbekannte *l*-Homo-limonen (III) besaß einen spezif. Drehwert bis zu  $[\alpha]_D^{25} = -80^\circ$ . Sein smaragdgrünes Nitrosochlorid blieb monomer und flüssig. Es addierte 2 Moll. Chlorwasserstoff und ging dabei unter Racemisierung in das bereits von O. WALLACH<sup>3)</sup> aus dem Äthyl-nopinol und von W. TREIBS<sup>4)</sup> aus dem *α*-Äthyl-apo-pinen (II) dargestellte, kristallisierte Dihydrochlorid des Homo-dipentens über. Das bisher unbekannte Tetrabromid von III war eine schön kristallisierte Verbindung und behielt die optische Aktivität. Unter Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff wurde III mit Hilfe von Edelmetallkatalysatoren zum homologen *p*-Menthan (VII) hydriert. Die Raney-Nickel-Katalyse führte unter selektiver Absättigung der Isopropenyl-Doppelbindung zur Bildung des homologen *l*- $\Delta^1$ -Menthens (VI). Dieser Kohlenwasserstoff gab in guten Ausbeuten ein dimeres kristallisiertes Nitrosochlorid (VIII), das leicht in das Oxim des homologen Carvotanacetons (IX) übergeführt werden konnte.



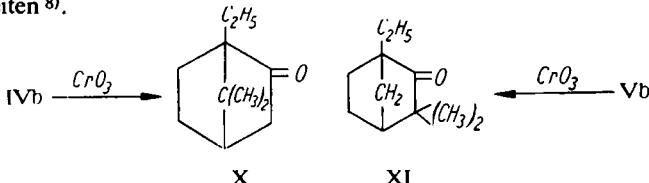
Die Esterfraktionen ließen sich nur über eine gut wirkende Kolonne einwandfrei in das *d*-Homo-fenchylacetat (Va) und das etwas höher siedende *l*-Homo-bornylacetat (IVa) trennen und fielen im Mengenverhältnis von 2:1 an. Das Homo-fenchylacetat

2) Dtsch. Reichs-Pat. 406768, C. 1925 I, 1809; 401870, C. 1925 I, 299.

3) Liebigs Ann. Chem. 357, 60 [1907]; 360, 91 [1908].

4) Liebigs Ann. Chem. 558, 136 [1947].

(Va) war leicht an seiner optischen Drehung zu erkennen, die entgegen der des Ausgangsmaterials und der übrigen Reaktionsprodukte lag. Verseifung des Acetats Va ergab das schwach drehende *d*-Homo-fenchol (Vb) ( $[\alpha]_D^20: +6.69^\circ$ ), das in fast quantitativer Ausbeute ein krist. 3.5-Dinitro-benzoat lieferte. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von W. TREIBS<sup>4)</sup> kristallisierte der Alkohol Vb (Schmp. 186°). *l*-Homo-fenchon (XI), durch Chromsäureoxydation aus dem rechtsdrehenden Alkohol Vb dargestellt, ist eine kristallisierte Verbindung vom Schmp. 162° und einem spezif. Drehwert von  $[\alpha]_D^20: -37^\circ$ . Die Schmelzpunkte des Homologenpaares *l*-Homo-fenchon-Fenchon (Schmp. +5.6°) zeigten überraschenderweise eine den Schmelzpunkten des Homologenpaares *l*-Homo-campher-Campher (Schmp. 179°) entgegengesetzte Charakteristik<sup>5)</sup>. Der *l*-Homo-campher blieb trotz sorgfältigster Reinigung selbst bei tiefen Temperaturen flüssig. Ähnlich wie das normale Fenchon<sup>6)</sup> ließ sich sein Homologes nur schwer oximieren. Nach 24 stdg. Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung<sup>7)</sup> wurde nur  $2/3$  der Ketoverbindung angezeigt. Aus dem Oximierungsgemisch konnte dennoch ein in weißen Schuppen anfallendes Oxim gewonnen werden. Die Semicarbazongbildung aus XI erfolgte langsam, bereitete jedoch keine grundsätzlichen Schwierigkeiten<sup>8)</sup>.



Das interessanteste Isomerisationsprodukt des *l*- $\alpha$ -Äthyl-apo-pinens (II) war zweifellos das *l*-Homo-bornylacetat (IVa). Der zugehörige Alkohol IVb, daraus durch Verseifung gewonnen, fiel als farblose viscose Flüssigkeit an. Nach Reinigung über sein 3.5-Dinitro-benzoat kristallisierte er in großen hexagonalen Platten, die bei 57.5° schmolzen. Die Chromsäureoxydation des so gereinigten Alkohols IVb führte in 70-proz. Ausbeute zum bisher unbekannten *l*-Homo-campher mit verlängerter Seitenkette (X). Obwohl das Präparat aus dem krist. Semicarbazong dargestellt wurde und in praktisch 100-proz. Reinheit vorlag, blieb der *l*-Äthyl-apo-campher (X) im Gegensatz zum normalen hochschmelzenden *l*-Campher (*l*-Methyl-apo-campher) eine farblose Flüssigkeit, was bereits im Zusammenhang mit dem Keton XI weiter oben erwähnt wurde. Das Keton X reagierte nach 8 stdg. Kochen quantitativ mit alkoholischer Hydroxylamin-hydrochlorid Lösung<sup>7)</sup> und gab ein krist. Oxim. Ebenso wie sein Semicarbazong bildete auch sein Phenyl-semicarbazong prächtige Kristalle aus.

Es wurde nun untersucht, ob sich die so völlig abweichenden physikalischen Konstanten der homologen Fenchon- und Campher-Reihe auch auf ihre Absorptions-

5) Da diese Befunde in krassem Gegensatz zu der bisherigen Auffassung<sup>4)</sup> stehen, wird bewußt auf eine Interpretation verzichtet, bis die Erscheinung an weiteren Beispielen geklärt ist.

6) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 353, 210 [1907].

7) Nach der STILLMAN-REED-Methode, Perfum. essent. Oil Rec. 23, 278 [1932]. Eine kritische Betrachtung dieser Oximierungsmethode findet man bei J. J. PERRET, Helv. chim. Acta 34, 1531 [1951].

8) Wir fanden beim reinen Homo-fenchon-semicarbazong einen um 30° höheren Schmelzpunkt als W. TREIBS<sup>4)</sup>.

spektren im UV-Gebiet erstrecken. Wie Abbild. 1 zeigt, unterscheiden sich *l*-Äthyl-apo-

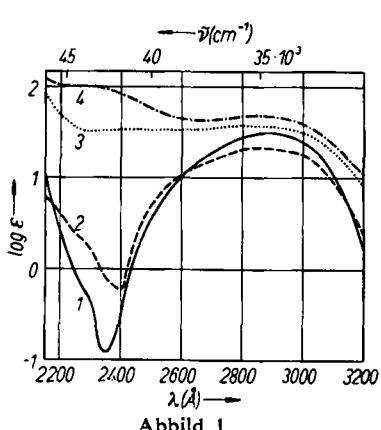


Abbildung. 1

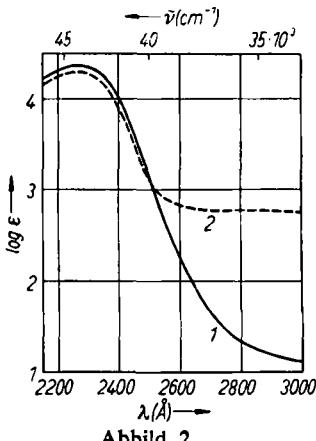


Abbildung. 2

Abbildung. 1. UV-Spektren\*

1. *l*-Campher:  $\lambda_{\max} 2900 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon 31.31$ ;  $\lambda_{\min} 2350 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon 0.12$
2. *l*-Fenchon:  $\lambda_{\max} 2850 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon 21.29$ ;  $\lambda_{\min} 2400 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon 0.61$
3. *l*-Äthyl-apo-campher:  $\lambda_{\max} 2800 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon 37.69$ ;  $\lambda_{\min} 2500 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon 33.20$
4. *l*-Äthyl-apo-fenchon:  $\lambda_{\max} 2850 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon 48.63$ ;  $\lambda_{\min} 2650 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon 43.00$

Abbildung. 2. UV-Spektren\*

1. Semicarbazone von *l*-Äthyl-apo-campher:  $\lambda_{\max} 2250 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon 23300$
2. Semicarbazone von *l*-Äthyl-apo-fenchon:  $\lambda_{\max} 2250 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon 19670$

\*) Gerät: Quarzspektralphotometer Unicam SP 500. Lösungsmittel: 96-proz. Alkohol.

fenchon (XI) (Kurve 4) und *l*-Äthyl-apo-campher (X) (Kurve 3) durch das Fehlen der für die niederen Analogen charakteristischen Minima (Kurve 1 und 2), während die Maxima der 4 Ketone in der gleichen Größenordnung liegen<sup>9)</sup>. Die Semicarbazone der Ketone X und XI (Abbildung. 2, Kurven 1 und 2) absorbieren ca. 600 Å kurzwelliger und wesentlich intensiver.

Aus der Struktur des 7,7-Dimethyl-1-äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(2) (IVb) und des 3,3-Dimethyl-1-äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(2) (Vb) leiten sich je zwei diastereomere Formen ab. Die Klärung, in welcher Richtung die Retropinakolinumlagerung verläuft, konnte nur durch eine allgemeine Untersuchung über den sterischen Verlauf der durch Boressigsäure-anhydrid katalysierten Isomerisation des Bicycloheptan-Ringsystems herbeigeführt werden. Nach dem Untersuchungsergebnis von L. SCHMIDT<sup>2)</sup> sollten sich nämlich aus  $\alpha$ -Pinen beide Raumisomere der Borneolreihe gleichzeitig bilden können. Unser eingehendes Studium<sup>10)</sup> am *l*- $\alpha$ -Pinen konnte den SCHMIDTSchen Befund nicht bestätigen. Vielmehr verläuft die Umlagerung mit Boressigsäure-anhy-

9) Zum Absorptionsspektrum des Camphers vgl. H. DONLE und G. VOLKERT, Z. physik. Chem., Abt. B 8, 67 [1930]. Die Absorptionsbande des Fenchons ( $\lambda_{\max} = 2930 \text{ \AA}$ ) findet man bei H. MOHLER: „Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung“, Verlag von Gustav Fischer, Jena 1943, S. 83.

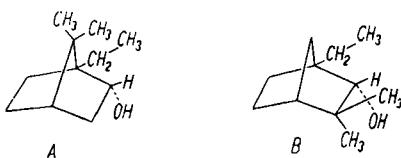
10) Da das *l*- $\alpha$ -Pinen ( $\alpha_D = -38^\circ$ ) unter genau den gleichen Bedingungen umgelagert wurde wie sein im experimentellen Teil beschriebenes Homologes II, haben wir auf die wiederholte Beschreibung der Reaktion verzichtet.

drid stereospezifisch unter Bildung von 52% eines Gemisches aus *l*-Bornylacetat<sup>11)</sup> und *d*- $\alpha$ -Fenchylacetat<sup>12)</sup> im Mengenverhältnis von 3:2<sup>13)</sup>.

Die räumliche Zuordnung der Hydroxylgruppe zur Brücke-CH<sub>2</sub>-Gruppe beim Borneol und Fenchol wurde von G. VAVON<sup>14)</sup> und W. HÜCKEL<sup>15)</sup> geklärt. Nach ihrer Auffassung stellt Borneol die *endo*-Form, Isoborneol die *exo*-Form<sup>16)</sup> dar. Das dem Borneol entsprechende  $\alpha$ -Fenchol<sup>17)</sup> besitzt die *endo*-Konfiguration, während die  $\beta$ -Verbindung dem Isoborneol-Typus angehört.

Unsere eindeutigen Ergebnisse beim *l*- $\alpha$ -Pinen wurden durch folgenden Befund auch an seinem Methylhomologen II bestätigt. Die bei der Reaktion entstandenen Alkohole IVb und Vb wurden durch Chromsäureoxydation in die Ketone X und XI übergeführt<sup>18)</sup>, die strukturisomer waren; denn außer ihrem verschiedenen Aggregatzustand gaben ihre Semicarbazone miteinander eine Schmelzpunktsdepression von 30°. Damit ist bewiesen, daß der Ablauf der Reaktion in der homologen Reihe genau so vor sich geht wie in der Grundreihe. Außerdem widerlegt dieses Ergebnis die Anschauungen von W. TREIBS<sup>4)</sup>, der die Bildung des Camphanskeletts bei der Retropinakolinumlagerung der homologen Pinene wegen des Einflusses der verlängerten Seitenkette ausschließt.

Für die Alkohole IVb und Vb ergibt sich somit die Konfiguration A und B. Danach



steht beim *l*-Äthyl-apo-borneol (IVb) (Figur A) die OH-Gruppe in *trans*-Stellung zur substituierten Methylengruppe der Brücke (*endo*-Reihe). Das homologe  $\alpha$ -Fenchol (Vb) gehört ebenfalls zur *endo*-Reihe und muß gemäß Figur B als *d*- $\alpha$ -Äthyl-apo-fenchol<sup>17)</sup> bezeichnet werden.

<sup>11)</sup> Das durch Verseifung des Esters dargestellte *l*-Borneol wies eine spezif. Drehung von  $[\alpha]_D$ :  $-38.20^\circ$  auf und schmolz bei 205°.

<sup>12)</sup> Das dazugehörige *d*- $\alpha$ -Fenchol schmolz bei 47° und besaß einen spezif. Drehwert von  $[\alpha]_D$ :  $+11.35^\circ$ . Aus dem *d*- $\alpha$ -Fenchol wurde durch Chromsäureoxydation das *l*-Fenchon ( $[\alpha]_D$ :  $-59^\circ$ ; Erstarrungspunkt  $+5.2^\circ$ ) gewonnen. Vgl. hierzu H. SCHMIDT und L. SCHULZ, Ber. Schimmel 1935, 97; C. 1936 I, 193.

<sup>13)</sup> Die Kohlenwasserstoff-Fraktion setzte sich wie folgt zusammen: 9% *l*- $\alpha$ -Pinen, 4% *l*-Camphen ( $[\alpha]_D$ :  $-40^\circ$ ; Schmp. 36°), 25% *l*-Limonen ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $-70^\circ$ ) und 8% nicht näher untersuchte monocyclische Terpene.

<sup>14)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 39, 666 [1926]; C. 1926 II, 198 und 1413.

<sup>15)</sup> Liebigs Ann. Chem. 477, 157 [1930]; W. HÜCKEL, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1941, 59–75; C. 1942 I, 2007. Vgl. noch W. HÜCKEL, „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie“, 6. Aufl., Bd. I, S. 350, Akad. Verlagsges., Leipzig 1949; J. ASAHINA und M. ISHIDATE, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 556 [1935]; J. ASAHINA, M. ISHIDATE und T. SANO, ebenda 69, 343 [1936]; G. KOMPPA und S. BECKMANN, Liebigs Ann. Chem. 522, 13 [1933]; K. ALDER und E. WINDEMUTH, ebenda 543, 62 [1940].

<sup>16)</sup> Von G. VAVON als *cis*-Stellung bezeichnet.

<sup>17)</sup> Stereochemische Nomenklatur nach dem Vorschlag von H. SCHMIDT und L. SCHULZ, Ber. Schimmel 1935, 97.

<sup>18)</sup> Würde es sich einfach um epimere Alkohole handeln, so würden sie bei der Oxydation das gleiche Keton liefern.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umlagerung von *l*- $\alpha$ -Äthyl-apo-pinien (II) mit Boressigsäure-anhydrid:* Man löste 7.6 g (2 Mol.) wasserfreie *o*-Borsäure bei 100–120° in 44 g (1 Mol.) Acetanhydrid, gab zu der abgekühlten Lösung 75 ccm Eisessig und 228 g *l*- $\alpha$ -Äthyl-apo-pinien (II) und rührte 6 Stdn. bei 110°. Nach dem Abkühlen wurde mit der dreifachen Menge Wasser versetzt und die öligen Anteile nach Abtrennung der verd. Essigsäureschicht mit 3-proz. Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Ausb. 257 g Rohprodukt mit einer Esterzahl von 112 = 42% Ester vom Mol.-Gew. 210. Die sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte wurden von den 48%, hauptsächlich aus *l*-Homo-limonen (III) bestehenden Kohlenwasserstoffen durch Destillation über eine kurze Füllkörperkolonne getrennt.

*l*-Homo-limonen (III): 124 g Kohlenwasserstoff-Fraktion ( $\alpha_D$ : –53°) wurde nochmals über eine gut wirksame Kolonne (70 T. B.) destilliert, wobei nach Abnahme eines Vor- und Nachlaufes 78 g (Ausb. 34% d. Th.) einer konstant siedenden Mittelfraktion von *l*-Homo-limonen erhalten wurde. Leicht bewegliches, farbloses, zitronenartig riechendes Öl mit blumiger Beernote. Sdp.<sub>17</sub> 81–83°;  $d_4^{20}$  0.8489;  $n_D^{20}$  1.4770;  $\alpha_D^{20}$ : –65.95;  $[\alpha]_D^{20}$ : –77.69°.

$C_{11}H_{18}$  (150.2) Ber. C 87.92 H 12.07 Gef. C 87.95 H 12.00

*l*-Homo-limonen-tetrabromid: 4.24 g III, gelöst in 40 ccm eines Äther-Alkohol-Gemisches 1:1, verbrauchte in der Eiskälte 3.00 ccm *Brom* (theoret. 2.92 ccm). Das *Tetrabromid* schied sich sofort kristallin ab. Nach mehrfachem Umlösen aus Essigester schmolzen die harten weißen Kristalle bei 119–120°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –62.0° (Chloroform).

$C_{11}H_{18}Br_4$  (469.9) Ber. C 28.11 H 3.86 Gef. C 28.14 H 3.93

Zur Halogenbestimmung wurde das Tetrabromid durch 1 stdg. Kochen mit Na in Amylalkohol reduziert und das Bromid nach MOHR-VOLHARD maßanalytisch bestimmt. 0.2808 g Tetrabromid verbrauchten 6.00 ccm *n*/10 *AgNO<sub>3</sub>*-Lösung, woraus sich ein Gehalt von 100.3% Homo-limonen-tetrabromid errechnet.

*Homo-dipenten-dihydrochlorid:* In 10 g (0.066 Mol) *l*-Homo-limonen (III) ( $\alpha_D^{20}$ : –60.2°) und 30 ccm *CHCl<sub>3</sub>* wurden unter Eiskühlung und Rühren langsam 4.8 g (0.132 Mol) *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und mit verd. Natriumcarbonatlösung sowie Wasser gewaschen. Durch Destillation konnten im Vorlauf 3.6 g flüssiges Hydrochlorid von 8.7 g (59% d. Th.) krist. racem. *Dihydrochlorid* (Schmp. 60°) abgetrennt werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform reinweiße Schuppen vom Schmp. 63°. Sdp.<sub>0.5</sub> 86–90°,  $\alpha_D$ : ± 0°. Lit.: Schmp. 63–64°<sup>3)</sup>, Schmp. 66–67°<sup>4)</sup>.

*l*-Homo- $\Delta^1$ -menthen (VI): 10 g III in 10 ccm Methanol nahmen unter Zusatz von 1 g Raney-Nickel innerhalb von 30 Stdn. bei Normalbedingungen 1344 ccm *Wasserstoff* auf (ber. für 1 Doppelbindung 1494 ccm). Das partielle *Hydrierungsprodukt* VI hatte nach Destillation über eine Widmer-Spirale folgende Konstanten:

Sdp.<sub>18</sub> 82–83°;  $d_4^{20}$  0.8445;  $n_D^{20}$  1.4652;  $\alpha_D$ : –49.75°.

*Nitrosochlorid des l-Homo- $\Delta^1$ -menthens (VIII):* 5 g Kohlenwasserstoff VI in 10 g Äthynitrit und 2 ccm Eisessig wurden unter Rühren bei 0° mit 5 ccm 36-proz. roher Salzsäure versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht in der Eiskälte hatte sich das anfangs grüne monomere Nitrosochlorid kristallin abgeschieden. Dreimaliges Umkristallisieren aus Essigester ergab 1.4 g der reinweißen Verbindung vom Schmp. 99°.

*Nitrolpiperidid des l-Homo- $\Delta^1$ -menthens:* 0.21 g (1 Mol.) VIII wurden zusammen mit 1 ccm Äthanol und 0.17 g (2 Mol.) *Piperidin* solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis VIII unter exothermer Reaktion in Lösung gegangen war. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei –15° schied sich aus dem Reaktionsgemisch eine schwammige Substanz ab, die nach dem Isolieren von

einigen Tropfen Eisessig gelöst wurde. Beim Versetzen mit Ammoniak entstand eine krist. Fällung, die, dreimal aus Essigester umgelöst, das reinweiße derb kristalline *Nitrolpiperidid* darstellte. Ausb. 0.22 g (83 % d. Th.); Schmp. 122°.

$C_{16}H_{30}ON_2$  (266.4) Ber. C 72.13 H 11.35 N 10.52 Gef. C 72.13 H 11.23 N 10.18

*l-Homo-carvotanaceton-oxim (IX)*: 1.09 g (0.05 Mol) *Nitrosochlorid VIII* und 0.42 g (0.05 Mol) Pyridin wurden mit 5ccm Äther 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim tropfenweisen Versetzen der abgekühlten Lösung mit Wasser schied sich nach kurzer Zeit das *Oxim IX* kristallin ab. Nach mehrmaligem Umlösen aus verd. Methanol weiße Nadelchen vom Schmp. 61°; Ausb. 0.51 g (56 % d. Th.).

*d- $\alpha$ -Äthyl-apo-fenchol (Vb)*: Die bei der Umlagerung von II erhaltenen 102 g Esterfraktion (45 % Ausb., bezogen auf II) wurden durch fraktionierte Destillation in 65 g einer rechtsdrehenden ( $\alpha_D$  : +45°) und in eine um etwa den gleichen Betrag nach links ( $\alpha_D$  : -45°) drehende, wenig höhersiedende Komponente (35 g) aufgetrennt.

Die rechtsdrehende Esterfraktion bestand aus dem *d-Homo-fenylacetat (Va)*. Eine Mutterfraktion zeigte folgende Konstanten:  $Sdp_{11}$  107 - 108°;  $d_4^{20}$  0.9688;  $n_D^{20}$  1.4652;  $\alpha_D$  : +45.9°; E.Z. 266.7 = 100.0 %. Der Ester Va bildete eine farblose, bewegliche Flüssigkeit und besaß einen ähnlich muffigen Geruch wie sein niederes Analogen, das bekannte *d- $\alpha$ -Fenylacetat*.

21 g (0.1 Mol) *Acetat Va* wurden von einer 10-proz. alkohol. Kalilauge durch 15 stdg. Kochen unter Rückfluß verseift. Das nach Wasserdampfdestillation der Verseifungslauge erhaltenen *d- $\alpha$ -Äthyl-apo-fenchol (Vb)* wurde über das krist. 3.5-Dinitro-benzoat gereinigt. Das Rohprodukt wurde der Feinfraktionierung über eine Drehbandkolonne unterworfen. Ausb. 6.5 g (94 % d. Th.);  $Sdp_{7}$  86°; Schmp. 186°.

*Das 3.5-Dinitro-benzoat* stellt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Acetonitril gelblich-weiße Blättchen vom Schmp. 110.5° dar.

$C_{18}H_{24}O_6N_2$  (364.4) Ber. C 59.33 H 6.64 N 7.69 Gef. C 59.27 H 6.57 N 7.87

*l-Äthyl-apo-fenchon (XI)*: Zu einer Lösung von 6g Natriumdichromat in 30ccm Wasser und 5ccm konz. Schwefelsäure ließ man unter Rühren bei Raumtemperatur 6g *Alkohol Vb* in 6ccm Benzol zutropfen, wobei die Temperatur um 20° stieg. Nach 1 stdg. Nachröhren schüttelte man zur Zerstörung des Chromschlammes mit 50ccm 15-proz. Salzsäure, wusch die Benzolschicht neutral und vertrieb das Lösungsmittel. Es hinterblieben 5.1 g (Ausb. 84 % d. Th.) rohes *Keton XI*, das über sein krist. Semicarbazon gereinigt wurde. Dieses zerlegte man durch Oxalsäure im Wasserdampfstrom, wobei sich XI nach kurzer Zeit fest abschied. Aus verd. Äthanol farblose, durchsichtige Kristallkörper vom Schmp. 162° mit typischem, wenn auch etwas schwächerem Fenchongeruch.  $[\alpha]_D$  : -35.76°.

UV-Messung:  $\lambda_{\text{max}}$  2850 Å,  $\epsilon$  48.63;  $\lambda_{\text{min}}$  2650 Å,  $\epsilon$  43.00.

$C_{11}H_{18}O$  (166.3) Ber. C 79.46 H 10.92 Gef. C 79.36 H 10.98

*Oxim: l-Äthyl-apo-fenchon (XI)* wurde mit alkohol. *Hydroxylamin-hydrochlorid*-Lösung 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die freiwerdende Salzsäure mit  $n/2$  alkohol. KOH halbstündlich titriert<sup>7)</sup>. Während dieser Zeit reagierten 66.4 % von XI mit dem Hydroxylamin. Eine Parallelbestimmung mit reinem *l-Fenchon* zeigte ebenfalls keinen quantitativen Umsatz.

Aus der Titrationslauge fällt die dreifache Menge Wasser das *l-Äthyl-apo-fenchon-oxim* in Schuppen. Schmp. 95° (verd. Methanol), Geruch nach XI, nur schwächer.

$C_{11}H_{19}ON$  (181.3) Ber. C 72.88 H 10.47 N 7.73 Gef. C 72.94 H 10.50 N 7.45

*Semicarbazon des Ketons XI*: Zu einer Lösung von 1g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 1g Natriumacetat in 2ccm Wasser gab man 1g XI und versetzte tropfenweise solange mit Methanol, bis das Keton gerade gelöst war. Das Reaktionsgemisch blieb 72 Stdn. bei 50° stehen. Die nunmehr beginnende Kristallisation wurde in der Kälte vervollständigt. Nach 3 maligem Um-

kristallisieren aus verd. Methanol reinweiße, schöne Kristalle, Zers.-P. 223.5° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Ausb. 0.78 g (53.7% d. Th.).

UV-Messung:  $\lambda_{\max}$  2250 Å,  $\epsilon$  19670.

$C_{12}H_{21}ON_3$  (223.3) Ber. C 64.54 H 9.48 N 18.82 Gef. C 64.26 H 9.37 N 19.00

Das 4-Phenyl-semicarbazon konnte aus XI nicht erhalten werden.

*l-Äthyl-apo-borneol (IVb):* Die durch Isomerisierung von II erhaltenen linksdrehenden ( $\alpha_D$ : -45°) Esterfraktionen (35 g) stellten die am höchsten siedenden Reaktionsprodukte dar und bestanden aus fast reinem *l-Äthyl-apo-bornylacetat (IVa)*. Nach Feinfraktionierung besaß eine Mittelfraktion folgende Konstanten: Sdp.<sub>12</sub> 117–118°;  $d_4^{20}$  0.9790;  $n_D^{20}$  1.4674;  $\alpha_D$ : -49.19°; E.Z. 266.7 = 100.0%.

$C_{13}H_{22}O_2$  (210.3) Ber. C 74.30 H 10.55 Gef. C 74.26 H 10.66

Farblose, leicht bewegliche, nicht zur Kristallisation neigende Flüssigkeit, die den typischen Fichtennadelgeruch des normalen Bornylacetats in abgeschwächter Form besitzt.

21 g (0.1 Mol) *Acetat IVa* wurden unter den gleichen Bedingungen, wie beim Ester Va beschrieben, verseift. Ausb. 14.8 g (88% d. Th.) *l-Äthyl-apo-borneol (IVb)*. Die Reinigung erfolgte ebenfalls über das krist. 3,5-Dinitro-benzoat, aus dem durch Verseifen mit *n/2* alkohol. KOH das *l-Äthyl-apo-borneol (IVb)* erhalten wurde. Sdp.<sub>1,2</sub> 76°; farblose, durchsichtige Kristallkörner vom Schmp. 57.5° von campherähnlichem Geruch.  $[\alpha]_D^{20}$ : -32.0° (in Alkohol). Aus verd. Alkohol kristallisierte IVb wie der Grundkörper dieser Reihe, das optisch aktive Borneol, in großen hexagonalen Platten. *3,5-Dinitro-benzoat*: Schmp. 132–133°.

$C_{18}H_{24}O_6N_2$  (364.4) Ber. C 59.33 H 6.64 N 7.69 Gef. C 59.32 H 6.55 N 7.80

*l-Äthyl-apo-campher (X):* 8.4 g (0.05 Mol) *Alkohol IVb*, in der gleichen Menge Benzol gelöst, ließ man bei 25° unter starkem Rühren in eine Lösung von 8 g Natriumdichromat, 30 ccm Wasser und 4 ccm konz. Schwefelsäure eintropfen, wobei die Temperatur auf 60° stieg. Die Weiterbehandlung und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches entsprach der Darst.-Methode von XI. Der über sein Semicarbazon regenerierte und sorgfältig über eine Drehbandkolonne fraktionierte *l-Äthyl-apo-campher (X)* siedete bei 93–93.5°/9 Torr;  $d_4^{20}$  0.9620;  $n_D^{20}$  1.4749;  $\alpha_D^{20}$ : -25.0°.

UV-Messung:  $\lambda_{\max}$  2800 Å,  $\epsilon$  37.69;  $\lambda_{\min}$  2500 Å,  $\epsilon$  33.20.

$C_{11}H_{18}O$  (166.3) Ber. C 79.46 H 10.92 Gef. C 79.46 H 10.91

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von mildem campher-eucalyptusartigem Geruch, die keine Neigung zur Kristallisation zeigt.

*l-Äthyl-apo-campher-oxim:* Die Carbonylgruppe der Verbindung X ließ sich nach der STILLMAN-REED-Methode<sup>7)</sup> quantitativ erfassen. Die Reaktion ging unter Erhitzen unter Rückfluß glatt vonstatten und war nach 8 Std. beendet. Reiner *d*-Campher brauchte bis zur quantitativen Oximierung die gleiche Zeit. Man versetzte die Titrationslauge mit der dreifachen Menge Wasser, wobei sich das *l-Äthyl-apo-campher-oxim* kristallin abschied. Nach 4 maligem Umlösen aus verd. Äthanol schmolzen die silberweiß glänzenden Schuppen bei 104°.

$C_{11}H_{19}ON$  (181.3) Ber. C 72.88 H 10.57 N 7.73 Gef. C 72.94 H 10.65 N 7.85

Das Oxim roch schwach, jedoch typisch nach Campher.

Das Semicarbazon von X wurde auf die gleiche Weise hergestellt wie die oben beschriebene Verbindung aus XI. Schmp. der reinweißen Nadelchen nach mehrfachem Umlösen aus verd. Methanol 216°.

UV-Messung:  $\lambda_{\max}$  2250 Å,  $\epsilon$  23300.

$C_{12}H_{21}ON_3$  (223.3) Ber. C 64.54 H 9.48 N 18.82 Gef. C 64.71 H 9.58 N 18.52

Das 4-Phenyl-semicarbazon von *X* wurde durch Versetzen von 1 g 4-Phenyl-semicarbazid-hydrochlorid in 10ccm Äthanol mit einigen Tropfen Eisessig und 72stdg. Stehenlassen dieser Lösung mit der gleichen Menge Keton *X* bei 40° bereitet. Die reichlich abgeschiedenen Kristalle, mehrmals aus 90-proz. Methanol umgelöst, bildeten feine weiße Nadeln vom Schmp. 151–152°.

$C_{18}H_{25}ON_3$  (299.4) Ber. C 72.20 H 8.42 N 14.04 Gef. C 72.57 H 8.44 N 13.86

FRIEDRICH ASINGER, GERHARD GEISELER und MANFRED HOPPE<sup>1)</sup>

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, V. Mitteil.<sup>2)</sup>

OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT DER ISOMEREN  
n-NITROOCTANE, ZUGLEICH EIN BEITRAG ZUM SUBSTITUTIONS-  
PROBLEM BEI DER NITRIERUNG DER HÖHERMOLEKULAREN  
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFE

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Halle und der  
Organischen Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 5. November 1956)

Die Geschwindigkeit des oxydativen Überganges der n-Nitrooctane in die entspr. Ketone ist von der Stellung der Nitrogruppe abhängig. 2-Nitro-octan setzt sich etwa 3 mal rascher als 4-Nitro-octan und etwa 2 1/2 mal rascher als 3-Nitro-octan um. Bei der partiellen Oxydation z. B. äquimolarer Gemische von stellungs-isomeren Nitroparaffinen erscheint daher das Methylketon in größerem Prozentsatz im Ketongemisch, als ihm theoretisch zukommt. Diese Feststellung ist von Bedeutung zur Erklärung früherer Fehlresultate bei der Ermittlung der Zusammensetzung der Produkte der direkten Nitrierung der Paraffinkohlenwasserstoffe.

In früheren Arbeiten des einen von uns (A.) wurde ermittelt, daß bei der Chlorierung<sup>3)</sup>, Sulfochlorierung<sup>4)</sup> und Sulfoxidation<sup>5)</sup> von Paraffinen der eintretende Substituent statistisch äquimolekular auf die einzelnen Kohlenstoffatome der Kette verteilt wird. Auch für die Nitrierung nach der GRUNDMANNSchen Methode<sup>6)</sup> wurde das gleiche gefunden<sup>7)</sup>, im Gegensatz zu diesem Autor, der zunächst, ähnlich wie früher M. KONOWALOW<sup>8)</sup> bei der Nitrierung des n-Hexans, geschlossen hatte, daß die Nitro-

<sup>1)</sup> Diplomarbeit, Halle 1956.

<sup>2)</sup> IV. Mitteil.: G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. **89**, 2773 [1956].

<sup>3)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 668 [1942].

<sup>4)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 191 [1944]. <sup>5)</sup> Chem. Ber. **89**, 1037 [1956].

<sup>6)</sup> CH. GRUNDMANN, Chemie **56**, 159 [1943]; Franz. Pat. 874 721 (C. 1943 I, 677).

<sup>7)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 73 [1944].

<sup>8)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, IV (Ref.) 878 [1893].