

# Über Methylenecampher und einige seiner Derivate.

Von

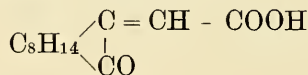
H. Rupe.

## I. Camphorylidenaceton.

Bearbeitet mit *H. Takagi*.

Vor einem Jahre wurden von dem einen von uns zusammen mit *Martin Iselin*<sup>1)</sup> und mit *Ernst Burckhardt*<sup>2)</sup> mehrere Reihen von Abkömmlingen des *Methylenecamphers* beschrieben. Die optische Untersuchung<sup>3)</sup> dieser die Ebene des polarisierten Lichtes stark drehenden Substanzen ergab manche neue, interessante Gesichtspunkte, sodass es sich bald als wünschenswert erwies, diese Arbeiten nach verschiedenen Richtungen fortzusetzen. Besonders reizvoll erschien die Lösung des Problemes, ein ungesättigtes Keton des Camphers, ausgehend von einem Derivate des Methylenecamphers, darzustellen. Zur Erreichung dieses Zieles wurde folgender Weg eingeschlagen:

*Claisen*, *Bishop* und *Sinclair*<sup>4)</sup> haben in ihrer berühmten Arbeit über den *Oxymethylenecampher* die *Camphorylidenessigsäure* (*Methylenecampher-Carbonsäure*) beschrieben:



Wir konnten die Darstellungsmethode dieses Körpers verbessern, stellten sein Chlorid dar, und liessen darauf diese Substanz auf Natrium-Malonsäureester einwirken. Bei dieser Reaktion konnte bloss eine Verbindung in reiner Form erhalten werden, welche durch

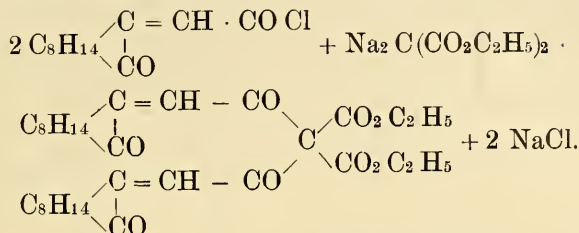
<sup>1)</sup> *Rupe* u. *Iselin*. Ber. **49**. 25. (1916.)

<sup>2)</sup> *Rupe* u. *Burckhardt*. Ber. **49**. 2547. (1916.)

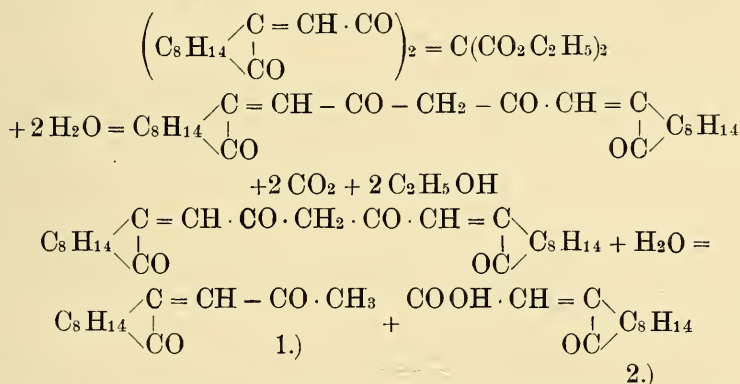
<sup>3)</sup> Diese Untersuchungen sind noch nicht vollkommen abgeschlossen, sie werden deshalb erst später im Zusammenhang mit andern Arbeiten veröffentlicht werden.

<sup>4)</sup> *Annalen* **281**. 387. (1894.)

Kondensation von zwei Molekeln des Säurechlorides mit 1 Mol. Malonsäureester entstanden war:



Bisher hatte man einen derartigen Verlauf der Reaktion nur bei sehr stark ungesättigten (sauren) Resten feststellen können,<sup>5)</sup> aber schon in einer früheren Arbeit<sup>6)</sup> ist von *E. Burckhardt* gezeigt worden, dass der Campherrest sich wie eine sehr stark saure Komponente verhält. Es gelang aber trotzdem, durch Verseifung diese hochmolekulare Substanz aufzuspalten zu dem gesuchten Keton (1) und zu *Methylenamphercarbonsäure* (2):



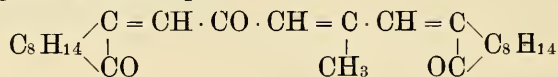
Das Keton *Camphorylaceton* konnte von dem bei der Hydrolyse des Dicumphorylidenacetyl-Malonsäureester entstandenen Camphorylidenessigsäureäthylester nicht vollkommen getrennt werden.<sup>7)</sup> Bei den Versuchen, diesen Ester zu verseifen, wurde das Keton weitgehend verändert (kondensiert und polymerisiert). Dagegen konnte leicht das *Semicarbazon* des Ketones erhalten werden, wie die Analysen zeigen, war es vollkommen rein, aber es zeigte sich dermassen widerstandsfähig allen Versuchen gegenüber, es durch Hydrolyse zu spalten, dass auch auf diesem, sonst immer zum Ziele führenden Wege, das Camphorylidenaceton nicht rein zu erhalten war.

<sup>5)</sup> Vergl. *Lellmann* u. *Sleich*, B. **20**, 434. *Reissert*, Ber. **29**, 633.

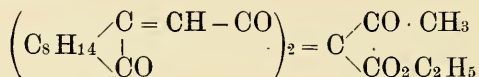
<sup>6)</sup> *Rupe* u. *Burckhardt*, Ber. **49**, 2548, (1916.)

<sup>7)</sup> Die Analysen ergaben immer ca. 10% Kohlenstoff zu wenig.

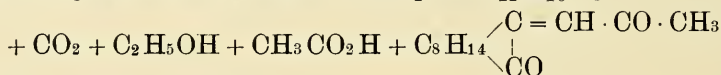
Bei der Zersetzung des Dicumphorylidenacetylmalonsäureesters durch Kochen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung entstand als Nebenprodukt eine schön kristallisierende, gelbe Substanz von verhältnismässig hohem Schmelzpunkt. Der Analyse nach ist sie ein *Kondensationsprodukt* von 2 Mol. *Cumphorylidenaceton*, entstanden unter Abspaltung von 1 Mol.  $H_2O$ :



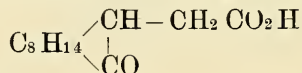
Lässt man das Chlorid der Methylencamphercarbonsäure auf Natriumacetessigester einwirken, so erhält man den *Dicumphorylidenacetylacetessigester*:



der beim Kochen mit Schwefelsäure neben Methylencamphercarbonsäure das *gleiche Keton* liefert:  $+ 3 H_2O = C_{12}H_{16}O_3$

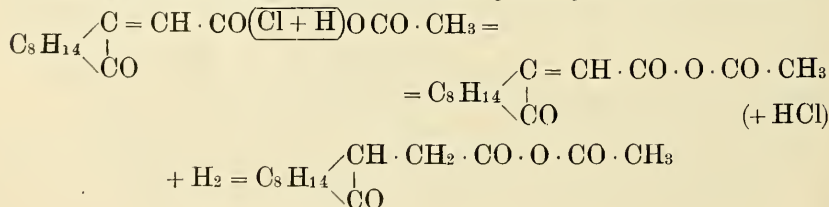


Die Doppelbindung der  $\alpha$ - $\beta$  ungesättigten Methylencamphercarbonsäure lässt sich leicht unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff reduzieren, man erhält die gesättigte *Cumphorylessigsäure*:



Die Reduktion lässt sich mit Natriumamalgam durchführen, besonders leicht verläuft sie direkt mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel.

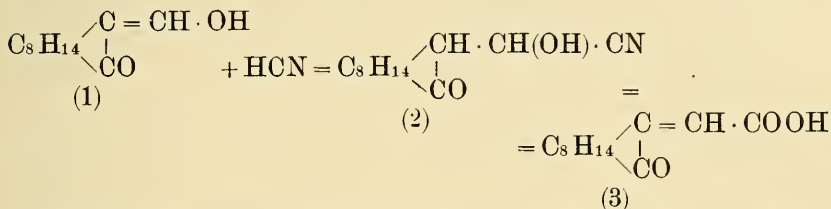
Bei dem Versuche, das Chlorid der Methylencamphercarbonsäure mit Zink und Essigsäure zu reduzieren, wurde eine merkwürdige Reaktion beobachtet. Sie wurde durch einen Zufall entdeckt, dann konnten die Versuchsbedingungen lange nicht mehr aufgefunden werden, bis es sich zeigte, dass nur sehr wenig Essigsäure angewendet werden darf, dafür aber Chlorwasserstoff nötig ist. Dabei entsteht ein *gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der Methylencamphercarbonsäure*, dann aber wird letztere zur *gesättigten Säure reduziert*:



Da diese Reaktion nicht ohne Chlorwasserstoff verläuft, so wirkt das zunächst entstandene Chlorzink wohl als Katalysator, ähnlich wie bei der Synthese von *Zinke* (Darstellung von Benzolhomologen). Die Konstitution dieser Verbindung konnte sicher durch quantitative Aufspaltung zu den beiden Säuren festgestellt werden.

Camphoryliden-3-essigsäure (Methylenamphercarbonsäure) (3)

*Claisen*<sup>8)</sup> sagt, man könne das Cyanhydrin (2) aus dem Oxymethylenampher (1) mit Blausäure erhalten



doch sei dieses Verfahren nicht zu empfehlen. Es ist aber entschieden der beste Weg zur Gewinnung dieses Körpers, da die Darstellung von Blausäure und das Arbeiten damit ihre Schrecken verloren haben.

In einem mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben von 75 ccm Inhalt löst man 10 g Oxymethylenampher unter Schütteln in 25 ccm frisch bereiteter wasserfreier Blausäure. Dann wirft man rasch eine Messerspitze fein gepulvertes Cyankalium in den Kolben, nach wenigen Sekunden tritt Reaktion ein, die Blausäure beginnt zu sieden. Nach beendigter Reaktion lässt man das gut verkorkte Kölbchen im Dunkeln 10—12 Stunden stehen. Man giesst jetzt auf Eis, saugt nach 2—3 Stunden die fest gewordene Masse ab, wäscht mit Wasser gut aus, presst zwischen Fliesspapier ab und trocknet im Vacuum. Zur Reinigung kristallisiert man aus einem Gemische von 2 Teilen Benzol und 3 Teilen Benzin um. Weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 119—120° (*Claisen* gibt 122° bis 123° an). Die Ausbeute beträgt (Rohprodukt) 9,38 g = 81,5 % der Theorie.

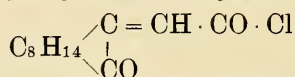
Die Verseifung zur Säure (3) (mit gleichzeitiger Wasserabspaltung) führten wir nach *Claisen's* Methode aus durch Erhitzen des Nitriles mit Eisessig-Salzsäure im Rohre, da hierbei nur wenig Druck entsteht, so konnte mit weiten Glasröhren gearbeitet werden. Ein Ansatz bestand aus 35 g Cyanhydrin, 105 g (109 ccm) Eisessig und 70 g (68 ccm) rauchender Salzsäure, erhitzt wurde zuerst während einer Stunde auf 115°, dann 2 Stunden lang auf 120—122°. Der feste Inhalt der Röhren wurde auf eine Nutsche gebracht und abge-

<sup>8)</sup> *Claisen*. A. 281. 387. (1894.)



sogen, Ausbeute 27,4 g (77,7<sup>o</sup>/<sub>o</sub> der Theorie). Aus Benzin unkristallisiert zeigte die Verbindung den von *Claisen* angegebenen Schmp. 100—102<sup>o</sup>. Aus dem stark mit Wasser verdünnten Filtrate schied sich noch einige Gramm der Säure aus, das Filtrat davon wurde ausgeäthert, der Äther abdestilliert und das hinterbleibende Öl in flachen Schalen stehen gelassen. Allmählich bildeten sich darin Kristalle, die zuerst auf Ton gestrichen, dann in Sodalösung mit Tierkohle gekocht wurden. Nach dem Ansäuern konnte auf solche Weise noch etwas von der Methylenamphercarbonsäure gewonnen werden, die unreine Säure wurde zweckmässig zur Darstellung des Esters benützt.

*Chlorid der Camphoryliden-3-Essigsäure*

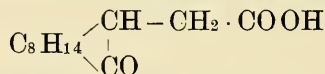


43,5 g der Säure lösten wir in 40 g Thionylchlorid, wobei keine Reaktion zu beobachten war und liessen über Nacht unter Chlorcalciumverschluss stehen. Tags darauf erwärmten wir noch eine Stunde lang bei 40<sup>o</sup>, hierbei trat starke Salzsäureentwicklung ein. Das überschüssige Thionylchlorid destillierten wir unter vermindertem Drucke bei ca. 40<sup>o</sup> ab, dann das Chlorid, das unter 13 mm bei 140<sup>o</sup> bis 141<sup>o</sup> überging. Das Öl erstarrte bald zu einem Magma von schönen weissen, derben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 34—35<sup>o</sup> lag.

0,2469 g Sbstz. = 0,1577 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl Ber. Cl 15,65. Gef. 15,80.

*Camphoryl-3-Essigsäure (Methylamphercarbonsäure)*



In eine Pulverflasche von 400 ccm bringt man eine Lösung von 16 g Camphorylidenessigsäure in der nötigen Menge Soda, kühlt mit Eis gut ab und trägt allmählich 150 g Natriumamalgam von 3<sup>o</sup>/<sub>o</sub> in grossen Stücken unter fortwährendem gutem Rühren ein. Wenn alles Amalgam verbraucht ist, wird die vom Quecksilber abdekantierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer, dann mit Soda wieder alkalisch gemacht und mit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Dann wird mit Bisulfit entfärbt, angesäuert und gründlich mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben weisse Kristalle zurück in einer Ausbeute von 16,15 g. Die neue Säure bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzin sehr kleine, prismatische Kristalle vom Schmp. 83—84<sup>o</sup>. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser und kaltem Benzin.

0,1611 g Sbstz. = 0,4051 g CO<sub>2</sub> 0,1227 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 68,52 H 8,63

Gef. 68,57 8,52.

Die Reduktion der ungesättigten Säure kann auch sehr gut mit Wasserstoff durchgeführt werden bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel als Katalysator unter gewöhnlichem Drucke und bei Zimmertemperatur. Dazu löst man 5 g der Säure in soviel verdünnter Kalilauge, sodass die Lösung ungefähr neutral ist und nur ganz schwach alkalisch auf Lackmus reagiert. Man fügt dann, in einer Kohlensäureatmosphäre, 25 g frisch reduziertes Nickel dazu (den gleichen Katalysator wie er zur Reduktion des Oxymethylencamphers benützt wurde, siehe die folgende Abhandlung), verdrängt die Kohlensäure durch Wasserstoff und schüttelt nun unter Einleiten von Wasserstoff, in einer geeigneten Schüttelflasche. Die Reduktion verläuft sehr rasch, da schon nach 11—12 Minuten die berechnete Menge Wasserstoff gleich 538 cem H<sub>2</sub>, aufgenommen wird.

Zeit in Minuten	5	10	15	18
Verbrauchter H <sub>2</sub> in cem	336	486	602	648

Die Lösung wurde vom Nickel durch Filtration getrennt, das Nickel zweimal mit Wasser ausgewaschen, die vereinigten Filtrate säuerte man mit verdünnter Salzsäure an und schüttelte sie mit Äther aus. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 5 g Säure zurück, ganz beständig gegen Permanganat; aus Benzin kristallisierte sie in kleinen Prismen, welche bei 83—84° schmolzen. Mit der Säure gemischt, die durch Reduktion vermitteltst Natriumamalgam hergestellt worden war, zeigte der Schmelzpunkt keine Erniedrigung.

#### *Äthylester der Camphoryl-3-essigsäure.*

Wir kochten 14,5 g der Säure während 8 Stunden mit 50 cem absolutem Äthylalkohol und 2 g reiner konzentrierter Schwefelsäure unter Rückfluss. Dann destillierten wir 25 cem Alkohol ab, gossen den Rest in Eiswasser, machten mit Soda alkalisch und ätherten aus.

Unter einem Drucke von 10 mm destillierte der Ester bei 154 bis 155°, zur Analyse wurde ein Produkt verwendet, das unter 10,5 mm konstant bei 155° kochte.

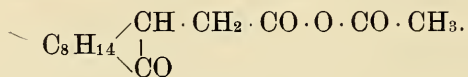
0,1786 g Sbstz. = 0,4623 g CO<sub>2</sub> und 0,1478 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 70,54 H 9,31

Gef. 70,60 9,26

Der Ester ist ein dünnflüssiges Öl, schwerer als Wasser, von schwachem, aromatischem, an Acetessigester erinnerndem Geruche.

*Reduktion des Chlorides der Camphorylidenessigsäure: Anhydrid der Camphoryl-3-essigsäure und der Essigsäure.*



Bei einem Versuche, das Chlorid der Camphorylidenessigsäure in Eisessiglösung mit Zinkstaub zu reduzieren, wurde ein schön kristallisierender, halogenfreier Körper erhalten, der bei ca. 118<sup>0</sup> schmolz. Später gelang es längere Zeit nicht mehr, unter denselben Versuchsbedingungen diese Substanz darzustellen. Da das für die erste Probe benützte Säurechlorid möglicherweise noch etwas Thionylchlorid enthielt, so wurde dem Reduktionsgemenge ein Tropfen von diesem Reagens zugesetzt, tatsächlich konnte auf diese Weise der neue Körper wieder erhalten werden, wenn auch in schlechter Ausbeute; sie wurde etwas besser, als statt Thionylchlorid ein Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzugefügt wurde. Wir arbeiteten nun zunächst so, dass wir mit Salzsäuregas gesättigten Eisessig anwandten, auf 1 Chlorid 6 cem Eisessig, aber das Resultat liess noch viel zu wünschen übrig. Endlich fanden wir, dass möglichst wenig Essigsäure genommen und in Benzollösung gearbeitet werden muss, und so kamen wir schliesslich zu folgendem Verfahren:

In eine Lösung von 9 g Methylencamphercarbonsäure-Chlorid in 30 g trockenem Benzol und 7,5 cem Eisessig leitet man gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung. Zu der in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Mischung fügt man eine kleine Menge Zinkstaub, worauf sofort eine heftige Reaktion einsetzt, welche bis zum Sieden der Flüssigkeit führt. Man wartet, bis diese Wirkung nachlässt und fährt dann mit dem Eintragen des Zinkes fort, bis 30 g davon verbraucht sind, dann erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Dampfbade. Nun rührt man mit Wasser durch, dekantiert vom Zinkschlamm ab, wäscht diesen zweimal gründlich mit Wasser und Äther durch und vereinigt alle diese Flüssigkeiten. Nachdem man durch Zugabe einiger Tropfen Salzsäure basisches Zinksalz in Lösung gebracht hat, zieht man mit Äther aus, wäscht den Äther sorgfältig mit Sodalösung und destilliert ihn nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat ab. Die zurückbleibende weisse Kristallmasse beträgt nach dem Trocknen 6 g. Durch Umkristallisieren aus Benzin erhält man weisse, feine Nadeln oder grosse durchsichtige Tafeln, welche bei 118–120<sup>0</sup> schmelzen. Der Körper ist leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich, ausgenommen in Wasser und in kaltem Benzin.

0,1702 g Sbstz. = 0,4157 g CO<sub>2</sub> u. 0,1207 g H<sub>2</sub>O.

0,1830 g Sbstz. = 0,4483 g CO<sub>2</sub> 0,1307 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 66,62 H 7,99

Gef. 66,61 · 66.81. 7,94. 7,99.

Bestimmung des Molekelgewichtes (kryoskopisch) 0,1891 g Sbstz. gelöst in 13,25 g Benzol bewirkten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,29<sup>o</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> Ber. Mol. Gew. 252. Gef. 246.

4 g des reinen Körpers erhitzen wir während 5 Stunden mit 25 ccm methyalkoholischem Kali (1 : 2) und 5 ccm Äthylalkohol am Rückflusskühler. Darauf versetzten wir mit Wasser, verdampften den Alkohol, machten mit Phosphorsäure sauer und trieben die Essigsäure mit Wasserdampf über (unter Benützung eines Reitmeyeraufsatzes). Das Destillat wurde auf einen Liter aufgefüllt. Durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n Natronlauge konnten wir feststellen, dass 1,2 g Essigsäure bei dieser Verseifung entstanden waren, während 0,95 g berechnet waren. Die Lösung des Natriumacetates dampften wir auf ein kleines Volumen ein, versetzten mit Silbernitratlösung, das Silber-salz wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert. Die Analyse stimmte auf Silberacetat.

0,2033 g Sbstz. 0,1744 g AgCl.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Ag. Ber. Ag. 64,63. Gef. 64,57.

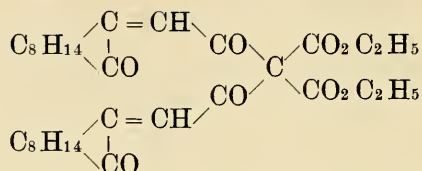
Der Rückstand im Destillierkolben wurde ausgeäthert, die nach dem Abdestillieren des über Magnesiumsulfat getrockneten Äthers hinterbleibende Säure wog 3,1 g, berechnet = 3,3 g. Aus Benzin umkristallisiert bildete sie schöne weisse Prismen, welche den Schmelzpunkt der Camphoryl-3-essigsäure, 83—84<sup>o</sup> besaßen, das Gemisch mit dieser Säure zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Wir versuchten dann noch, dieses gemischte Anhydrid synthetisch darzustellen durch Einwirkung des Chlorides der Camphorylessigsäure auf trockenes Natriumacetat. Das Säurechlorid wurde erhalten durch Auflösen von 10 g der Säure in 10 g Thionylchlorid und ein-stündiges Erwärmen auf 40<sup>o</sup>. Unter 13 mm Druck destillierte die Verbindung als schwach gelbes Öl bei 158,5—160<sup>o</sup> über. Indessen gelang es nicht, auf diesem Wege das neue gemischte Anhydrid zu erhalten.<sup>9)</sup>

<sup>9)</sup> Das umgekehrte Verfahren: Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natrium-salz der Camphorylessigsäure wurde noch nicht benützt. Die Konstitution des gemischten Anhydrides kann als sicher bewiesen gelten.



*Di-[Camphoryliden-3-acetyl]Malonsäureester*  
*[Di-Methylencamphercarbonyl-]Malonsäureester*



Der Natrium-Malonester muss für diese Synthese besonders sorgfältig dargestellt werden. 3,5 g staubfein gekörntes Natrium werden portionenweise zu 29,2 g Malonester gegeben, der in 30 ccm Äther gelöst ist. In einem mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Rührwerk versehenen Dreihalskolben wird, anfangs unter Kühlung, eine Stunde kräftig gerührt, dann wird noch 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt, bis keine Natriumkügelchen mehr zu beobachten sind. Unter Kühlung und starkem Rühren lässt man dann 20 g des Camphorylidenessigsäure-Chlorides gelöst in 50 ccm Äther eintropfen. Die Reaktion ist nur schwach, doch nimmt der Natriumsalzbrei allmählich eine orangegelbe Farbe an. Nun wird noch eine Stunde unter Erwärmen auf dem Wasserbade gerührt, dann wird mit Eiswasser zersetzt und die Ätherschicht abgehoben, die wässrige Lösung wird noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die Extrakte vereinigt man. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird mit Wasserdampf unveränderter Malonsäureester abgetrieben, der Rückstand in Äther wieder aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird verjagt, und das zurückbleibende Öl in einer Schale im Vacuum-Exsiccator stehen gelassen, es scheiden sich allmählich Kristalle ab. Sie werden auf Ton von Schmierer befreit (zweckmässig lässt man in einer Benzol-Atmosphäre stehen) und aus Benzin umkristallisiert. Feine, schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 90—91° oder kleine zu Sternen vereinigte Prismen.

0,1656 g Sbstz. = 0,4182 g CO<sub>2</sub>, 0,1090 g H<sub>2</sub>O. 0,1631 g Sbstz. = 0,4130 g CO<sub>2</sub>, 0,1096 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub> · H<sub>40</sub> O<sub>8</sub> Ber. C 68,85                      H 7,46

Gef. 68,87. 69,06.                      7,37. 7,52.

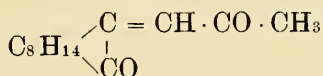
Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch) 0,1836 g Sbstz. in 10,69 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,170°. 0,1612 g Sbstz. in 10,30 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,157°.

C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub> Ber. Mol. Gew. 540,3. Gef. 504. 498.

Der Körper ist leicht löslich in reinem Alkohol, in Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Benzin. Zum Umkristallisieren eignet sich Benzin oder verdünnter Alkohol.

Die wässrige alkalische Lösung, die, wie oben beschrieben, bei der Synthese dieses Körpers entstand, wurde mit Phosphorsäure angesäuert, ausgeäthert und der Äther dreimal mit Soda ausgeschüttelt. Aus der Sodalösung konnten nach dem Ansäuern und Ausäthern 0,5 g Methylenampher-carbonsäure gewonnen werden.

*Camphoryliden-3-aceton.*



30 g der Malonsäureester-Verbindung, 100 cem Schwefelsäure von 50 0/0 und 200 cem Alkohol wurden 96 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Farbe der Lösung wurde schliesslich dunkelbraun. Während der ganzen Dauer des Kochens konnte die Abspaltung von Kohlensäure festgestellt werden. Darauf goss man in Wasser, neutralisierte mit Sodalösung und destillierte mit Wasserdampf zuerst den Alkohol über, dann das Keton. Im Kolben blieb eine braune, körnige Substanz zurück.

Das Destillat zog man mit Äther aus, trocknete mit geglühtem Magnesiumsulfat und destillierte nach dem Entfernen des Äthers unter vermindertem Drucke. Die rohe Substanz ging unter 10 mm Druck von 145—152° über, die Hauptmenge von 151—152°. Die Ausbeute betrug 10 g, bei einem andern Versuche, wo 10 g des Esters, 40 cem Schwefelsäure und 127 cem Alkohol angewandt wurden, betrug sie 5 g.

Die bei der Wasserdampfdestillation im Destillierkolben verbliebene Flüssigkeit wurde durch Filtration von den darin suspendierten braunen Körnern (Ketonkondensationsprodukt, siehe weiter unten) getrennt, durch Ausäthern konnten daraus noch 0,13 g desselben Körpers erhalten werden. Dann wurde etwas eingedampft und angesäuert, es fielen weisse Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzin bei 100—102° schmolzen, also aus Methylenampher-carbonsäure bestanden. Das Filtrat wurde ausgeäthert, auf diese Weise konnte ihm noch der Rest der Säure entzogen werden. Im ganzen wurden 2,3 g davon erhalten. (Theoretisch wären 3,8 g der Säure zu erwarten gewesen, es ist indessen sehr wahrscheinlich, dass diese durch das lange Kochen mit Schwefelsäure teilweise weiter zersetzt wurde.)

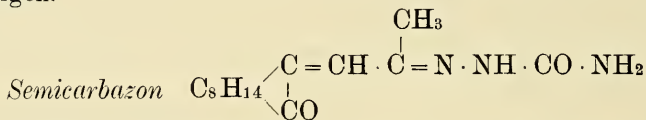
Das rohe Keton unterwarfen wir einer sehr sorgfältigen fraktionierten Destillation unter vermindertem Drucke in einem Claisen-

kolben, dessen zweite Röhre bedeutend verlängert und mit kleinen Glasröhren-Stückchen (*Raschig'schen* Ringen) gefüllt war. Die Fraktion 151—152° (unter 10 mm Druck) wurde analysiert, immer wieder fraktioniert und analysiert, aber der Kohlenstoffgehalt blieb immer um 1 Prozent unter dem berechneten, dasselbe war der Fall mit den Vor- und Nachläufen.

$$\begin{aligned} 0,1826 \text{ g Sbstz.} &= 0,4994 \text{ g CO}_2 \text{ u. } 0,1176 \text{ g H}_2\text{O.} \\ \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2 \text{ Ber. C } &75,67 \text{ H } 8,80 \\ \text{Gef. } &74,59 \quad 8,73. \end{aligned}$$

Der Körper bildet ein hellgelbes, schwach aromatisch riechendes Öl. Es ist kein Zweifel, dass das Keton durch einen zweiten Körper verunreinigt war, der denselben Siedepunkt hat, dies kann nur der Äthylester der Camphorylidenessigsäure sein. Denn diese Säure entsteht ja bei der Verseifung des Malonesterderivates mit Schwefelsäure und Alkohol. Tatsächlich konnten wir feststellen, dass der (bisher noch unbekannt) Ester unter 10 mm Druck bei 150—152° siedet.

Wir versuchten daraufhin, das Keton durch sein Semicarbazon zu reinigen.



15 g Keton (Rohprodukt) wurden mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 9 g Semicarbazidchlorhydrat vermischt, mit Alkohol bis zur klaren Lösung geschüttelt, worauf 9 g festes Kaliumacetat hinzugefügt wurden. Das Semicarbazon scheidet sich rasch aus, nach zweitägigem Stehen wurde scharf abgesogen und getrocknet, Ausbeute: 7 g (aus dem Filtrate fiel auf Zusatz von Wasser ziemlich viel Öl aus). Zum Umkristallisieren löst man in heissem Alkohol und fügt etwas Wasser dazu. Zu Büscheln vereinigte prismatische Nadeln oder kleine durchsichtige Plättchen. Schmp. 223—224° unter Zersetzung.

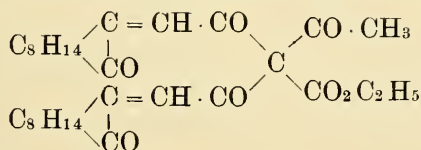
$$\begin{aligned} 0,1806 \text{ g Sbstz.} &= 0,4239 \text{ g CO}_2 \quad 0,1320 \text{ g H}_2\text{O} \\ 0,1738 \text{ g Sbstz.} &= 0,4077 \text{ g CO}_2 \quad 0,1276 \text{ g H}_2\text{O} \\ 0,1555 \text{ g Sbstz.} &= 22,7 \text{ ccm N (20°, 736,4 mm)} \quad 0,2360 \text{ g Sbstz.} = \\ &34,1 \text{ ccm N (19,5°, 740 mm)} \\ \text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3 \text{ Ber. C } &63,83 \quad \text{H } 7,98 \quad \text{N } 15,97 \\ \text{Gef. } &64,01 \cdot 63,98 \quad 8,17 \cdot 8,02 \quad 16,07 \cdot 16,08. \end{aligned}$$

Aus diesen Analysen geht hervor, dass wir das Semicarbazon des vollkommen reinen Camphorylidenacetones in Händen hatten, leider aber war daraus das reine Keton nicht zu gewinnen, denn alle Ver-

suche scheiterten an der erstaunlichen Beständigkeit des Semicarbazones gegenüber verseifenden Mitteln. Tagelanges Kochen mit 10—25-prozentiger Schwefelsäure in alkoholischer Lösung war ganz wirkungslos; die Substanz wurde dann mit 50 %iger Schwefelsäure zerrieben, worin sie sich grösstenteils auflöste und auf dem Wasserbade unter Zusatz von wenig Alkohol drei Stunden lang erwärmt. Die Aufarbeitung ergab aber neben ziemlich viel unverändertem Semicarbazon und Schmierem nur eine sehr kleine Menge eines braunen Öles. Nun wurde das Semicarbazon in einer Mischung von 5 Teilen Eisessig und 1 Teil 50-proz. Schwefelsäure zum Kochen erhitzt. Nach einer Stunde war der grösste Teil der Verbindung noch unverändert, bei längerem Erhitzen aber entstanden bloss Schmierem.

Von der Spaltung des Semicarbazones wurde zunächst abgesehen und dafür versucht, das Keton vom Ester zu befreien, indem dieser verseift wurde. 19 g Keton, 16 cem methylalkoholisches Kali (1 : 2) und 16 cem Alkohol wurden vermischet, unter Selbsterwärmung färbte sich die Lösung tief dunkelrot. Dann kochte man drei Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wurde angesäuert, es fiel eine halbfeste Masse aus, von der sich ein Teil in verdünnter Natronlauge auflöste. Aus dieser Lösung schieden sich beim Ansäuern Kristalle aus, nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure zeigten sie den Schmelzpunkt der Camphoryliden-3-Essigsäure. Auch der Misch-Schmelzpunkt mit dieser Säure war der gleiche (100—102°). Damit war bewiesen, dass dem Keton der Ester dieser Säure beige-mengt ist. Wengleich nun auch der Ester durch Verseifung leicht entfernt werden konnte, so liess sich doch das Keton auch auf diesem Wege nicht rein erhalten, da es durch die Wirkung des Alkalis vollständig zu harzigen Massen kondensiert wird.<sup>10)</sup> Versuche, das Keton über das Oxim zu reinigen, verliefen ebenfalls resultatlos, das Oxim widersteht der Verseifung ebenso wie das Semicarbazon.

*Di-[Camphoryliden-3-acetyl]-Acetessigester*

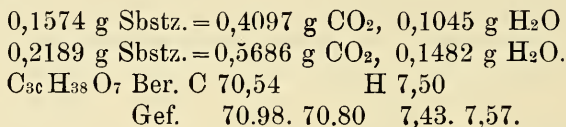


Zu 2,5 g fein gekörntem Natrium, suspendiert in 200 cem Äther, wurden in demselben Apparate, wie er zur Darstellung des Malonsäureester-Derivates benutzt wurde, unter gutem Rühren 17 g frisch

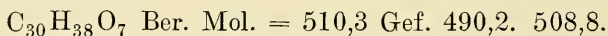
<sup>10)</sup> Wir sind jetzt damit beschäftigt, das Keton auf einem ganz andern Wege darzustellen.



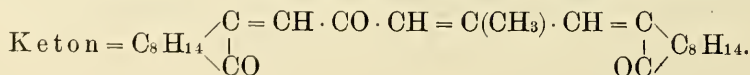
destillierter Acetessigester getropft. Nach Vermischen mit weitem 100 g Äther wurde sodann noch zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Unter starkem Rühren liess man nun 20 g des Säurechlorides, gelöst in 30 cem Äther, langsam hinzuströmen, zur Vollendung der Umsetzung erwärmte man noch zwei Stunden auf dem Dampfbade. Die orangefarbene Masse wurde mit Eiswasser zersetzt, der Äther abgehoben, abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, um noch vorhandenen Acetessigester zu entfernen. Dann wurde wiederum in Äther aufgenommen, nach dem Abdestillieren des Extraktionsmittels blieb ein braunes Öl zurück, in dem sich allmählich Kristalle bildeten. Sie liessen sich, durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öle befreit, aus Alkohol gut umkristallisieren. Weisse, feine, wollige Nadeln vom Schmelzpunkt 149–150°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzin, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzin, ferner in Benzol und Chloroform.



Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch) 0,2644 g Sbstz. in 13,89 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,150°. 0,1923 g Sbstz. in 13,214 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,143°.



Zur Verseifung des Acetessigesterderivates wurden 6,5 g mit 20 cem Schwefelsäure von 20% und so viel Alkohol als nötig war zur Lösung bei Siedetemperatur, während 7 Stunden gekocht. Dann wurde ausgeäthert, der Äther mit Magnesiumsulfat getrocknet usw. Bei der Destillation ging ein gelbliches Öl unter 9,5 mm Druck von 140–152° über, die Hauptmenge bei 147°. Bei einem zweiten Versuche wurden 24,4 g des Esters, gelöst in 120 cem Spirit mit 50 cem Schwefelsäure von 50%, während 96 Stunden gekocht. Das Produkt der Verseifung lieferte ein Semicarbazon, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 223–224° unter Zersetzung schmolz. Den gleichen Schmelzpunkt zeigt auch das Semicarbazon des Ketons aus dem Malonesterderivat, und der Schmelzpunkt des Gemisches zeigt keine Erniedrigung. Die beiden Ketone sind demnach identisch.



Bei der Wasserdampfdestillation des durch Aufspaltung des Malonesterderivates erhaltenen Ketones blieben im Destillierkolben braune, feste Körner zurück, die, nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen in heissem Alkohol gelöst wurden. Auf Zusatz von etwas Wasser schieden sich bald hübsche Kristalle aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren bildet der Körper blassgelbe Blättchen oder kurze derbe Prismen vom Schmp. 151—152°. Er ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzin, leicht in Benzol.

0,1780 g Sbstz. = 0,5183 g CO<sub>2</sub>, 0,1427 g H<sub>2</sub>O

0,1748 g Sbstz. = 0,5068 g CO<sub>2</sub>, 0,1317 g H<sub>2</sub>O

0,1674 g Sbstz. = 0,4860 g CO<sub>2</sub>, 0,1299 g H<sub>2</sub>O

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> Ber. C. 79.13

H 8,69

Gef. 79.40. 79,08. 79.18 8,97. 8,43. 8,68.

Bestimmung des Molekulargewichtes (kryoskopisch) 0,1784 g gelöst in 12,400 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung: 0,175°.

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> Ber. Mol. = 394,2. Gef. 411,0.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Körpers mit einem Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Lösung tief dunkelblau.

## II. Die Reduktion des Oxymethylenecamphers.

Bearbeitet mit *H. Takagi* und *A. Akermann*.

Die Darstellung eines leicht zugänglichen, stark optisch aktiven primären Alkoholes ist seit langer Zeit ein Postulat der experimentellen Stereochemie. Bis jetzt ist dieses Problem noch nicht vollkommen gelöst worden, die in Frage kommenden Alkohole sind entweder nicht genügend stark drehend, in reinem Zustande sehr schwer zugänglich, wie der optisch aktive Amylalkohol z. B., oder aber nicht immer mit Sicherheit in genügender Menge zu beschaffen, wie etwa das sonst sehr brauchbare *Myrtenol*.<sup>11)</sup> Vor einiger Zeit versuchten *Rupe* und *Bürgin* den verhältnismässig leicht zu erhaltenden Pulegensäureester zu einem primären Alkohol zu reduzieren,<sup>12)</sup> das Reduktionsprodukt zeigte aber eine zu schwache Drehung. Der Ester der jetzt bequem zu erhaltenden *Campholsäure* wurde von dem einen von uns zusammen mit *Jantsch*<sup>13)</sup> reduziert, der so gewonnene Alkohol

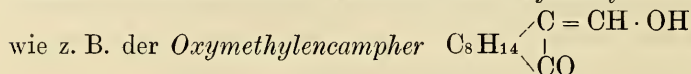
<sup>11)</sup> Vergl. *Rupe*. Ann. **409**. 344. (1915.)

<sup>12)</sup> *Rupe* u. *Bürgin*. Ber. **43**. 1228. (1910.)

<sup>13)</sup> Noch nicht veröffentlichte Arbeit.

besass eine starke optische Drehung, aber seine Darstellung in grösseren Mengen begegnet bedeutenden Schwierigkeiten.

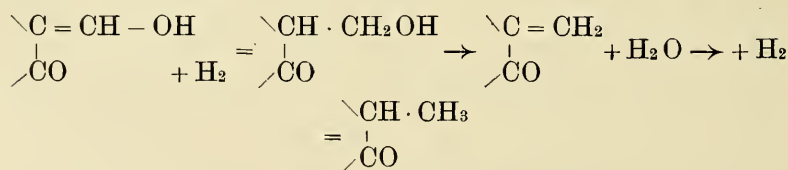
Durch Einwirkung von Ameisensäureestern bei Gegenwart von Natrium auf optisch aktive cyclische Ketone nach der Methode von *Claisen* und seiner Schüler entstehen die Oxymethylenverbindungen,



Gelänge es in diesen meist leicht zugänglichen Verbindungen die Doppelbindung zu reduzieren, so käme man zu primären optisch aktiven Alkoholen (Ketoalkoholen). Die Reduktion des Oxymethylencamphers mit Natrium und Alkohol ist seinerzeit schon von den Farbwerken Höchst a/M., vormals Meister, Lucius und Brüning, ausgeführt worden,<sup>14)</sup> dabei entstand das *Camphylglycol*  $C_8H_{14}$   $\begin{array}{l} \diagup CH \cdot CH_2 \cdot OH \\ | \\ \diagdown CH \cdot OH \end{array}$

Wie der eine von uns fand, erhält man bei der Reduktion des Oxymethylencamphers mit Natriumamalgam unter verschiedenen Bedingungen komplizierte Produkte, über welche später berichtet werden soll.

Im Jahre 1912 unternahmen *Kötz* und *Schaeffer*<sup>15)</sup> die Reduktion der Oxymethylenverbindungen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium oder Platin nach dem Verfahren von Paal und von Skita. Dabei wurde die interessante Tatsache gefunden, dass diese Reduktionsmethode *Methylketone* liefert, indem nach der Ansicht der Autoren zunächst unter Reduktion der Doppelbindung Ketoalkohole entstehen, dann aber werden unter Wasserabspaltung Methenketone gebildet, welche darauf weiter hydriert werden zu Methylketonen.



Nur bei der Reduktion des *Oxymethylendihydrocarvones* konnte als Nebenprodukt in schlechter Ausbeute der Ketoalkohol in Form seiner Benzoylverbindung erhalten werden. Auch konnte eine vollkommene Hydrierung nie erreicht werden. *Oxymethylencampher* liess sich überhaupt nicht mit Wasserstoff und Palladium oder Platin reduzieren, und *Kötz* und *Schaeffer* nehmen an, dass dieser negative Befund

<sup>14)</sup> D. R. P. 123909. (1901.)

<sup>15)</sup> *Kötz* u. *Schaeffer*. B. 45. 1952. (1912.) J. prakt. Chemie. 88. 604. (1913.)

zurückzuführen sei „auf den stark sauren Charakter dieser Verbindung und die geringe Additionsfähigkeit ihrer Doppelbindung“.

Diese Erfahrungen von *Kötz* und *Schaeffer* bewogen uns, die Reduktion des *Oxymethylencamphers* zum Ketoalkohol mit Wasserstoff und Nickel zu versuchen, wir waren dabei von Erfolg begünstigt, da diese Hydrierung bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Drucke vollständig in der gewünschten Richtung gelang.

Wenn wir absehen von den Versuchen von *Sabatier* und *Senderens*, so ist Nickel in der letzten Zeit häufig zur Reduktion mit Wasserstoff benützt worden, besonders seitdem *W. Normanns*<sup>16)</sup> die wichtige Entdeckung machte, dass flüssige Fette durch katalytische Reduktion mittelst fein verteiltem Nickel und Wasserstoff in feste umgewandelt, d. h. „gehärtet“ werden können. Dabei wird in den ungesättigten Säuren die doppelte Bindung der flüssigen Fette hydriert. Enthalten die Fette Oxysäuren, wie z. B. Ricinolsäure, so wird häufig die Hydroxylgruppe ebenfalls reduziert, oder aber sie wird abgespalten. Die interessanten Versuche von *Jurgens* und *Meigen*<sup>17)</sup> zeigen, dass beide Reaktionen neben einander verlaufen und von der Temperatur abhängen, bei niedriger Temperatur (unterhalb 200°) wird in den Ricinolsäureestern nur die Doppelbindung abgesättigt, bei höherer Temperatur wird auch die Hydroxylgruppe rasch reduziert. Das gleiche könnte also auch der Fall gewesen sein bei den Reduktionen der Oxymethylenverbindungen von *Kötz* und *Schaeffer*.

*Brochet*<sup>18)</sup> führte Hydrierungen mit Nickel und Wasserstoff aus unter sehr hohen Drucken — 15 Kilo pro cm<sup>2</sup> — oder auch bei höherer Temperatur (300°), so z. B. die Reduktion von Zimtsäure, Octen und Anethol, während es *Haller* und *Cornubert*<sup>19)</sup> gelang, Benzylidenderivate des Cyclopentanons mit Nickel und Wasserstoff bei gewöhnlichem Drucke und bei Zimmertemperatur zu reduzieren. Ebenso hat vor kurzem *Kelber*<sup>20)</sup> erfolgreich mit fein verteiltem Nickel ohne Träger und auf Träger verschiedene ungesättigte Substanzen mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur und ohne Überdruck reduziert, während es *Windaus*<sup>21)</sup> gelang, Cholesterin bei 200° mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zum  $\gamma$ -Cholestanol zu hydrieren.

<sup>16)</sup> D. R. P. Nr. 141029. (1902.)

<sup>17)</sup> *Jurgens* u. *Meigen*, Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Oele, Wachse u. Harze. 1916. 1.

<sup>18)</sup> *Brochet*. C. r. 158. 1351. (1914.) 159. 190. (1914.)

<sup>19)</sup> *Haller* u. *Cornubert*, C. r. 159. 398. (1914.)

<sup>20)</sup> *Kelber*. Ber. 49. 55. (1916.)

<sup>21)</sup> *Windaus*. Ber. 49. 1724. (1916.)



Einige Versuche zeigten uns, dass Wasserstoff bei Gegenwart von frisch reduziertem Nickel tatsächlich Oxymethylencampher zum primären Ketoalkohol zu reduzieren vermochte, doch verlief die Reduktion langsam und blieb zunächst unvollkommen. Wir stellten dann verschiedene Präparate dar von Nickel auf Träger, benützten dazu die von Kelber empfohlenen Substanzen: Tierkohle, gegläuhter Kieselguhr, Talk, doch waren wir mit dem Ergebnisse dieser Versuche noch nicht zufrieden. Den gewünschten Erfolg hatten wir aber schliesslich, als wir folgendermassen verfahren: Tonteller-Stücke werden möglichst fein pulverisiert,<sup>22)</sup> und 100 g dieses Pulvers mit 250 g Nickelsulfat (krist. technisch) gelöst in 400 ccm Wasser zu einem dünnen Brei verrieben, dann lässt man unter kräftigem Turbinieren konzentrierte Sodalösung zufließen bis zur alkalischen Reaktion, oder die berechnete Menge verdünnter Natronlauge. Im ersteren Falle wird ein basisches Nickelkarbonat erhalten, im zweiten Nickelhydroxyd, das letztere liefert den wirksamsten Katalysator. Man kocht sodann mit 2–3 Liter Wasser auf, giesst in viel kaltes Wasser, dekantiert von dem Niederschlage ab und saugt letzteren ab oder noch besser man zentrifugiert ihn. Das Verfahren wird wiederholt, bis die Masse keine alkalische Reaktion zeigt. Man trocknet zunächst auf dem Wasserbade, dann im Xylobade bei 139<sup>o</sup> und zerreibt im Mörser zu einem staubfeinen Pulver. Zur Reduktion benutzen wir einen einfachen elektrischen Ofen. Um eine Röhre aus Kupfer ist ein Widerstandsdraht gewickelt, die Röhre selbst steckt in einer weiteren Röhre, der Zwischenraum ist mit Kieselguhr ausgefüllt. In der Kupferröhre liegt ein Glasrohr, dessen Dimensionen so bemessen sind, dass ca. 100–120 g des Ton-Nickelpulvers bequem darin Platz finden und noch genügend Raum bleibt zum Durchleiten des Wasserstoffes. Das an beiden Enden mit Gummistopfen verschlossene Glasrohr besitzt eine Schalteinrichtung, die es möglich macht, den Wasserstoff abwechselnd von beiden Seiten einzuleiten, was unbedingt nötig ist; das Gas, einer Bombe entnommen, wird zuerst durch Waschflaschen mit Permanganatlösung, dann durch konzentrierte Schwefelsäure und durch einige Chlorcalciumröhren geleitet. Zum Heizen wird Einphasen-Wechselstrom von 110 Volt benützt. Durch viele Vorversuche wurde festgestellt, dass die günstigste Temperatur zur Reduktion dieses Katalysators 370–380<sup>o</sup> beträgt, dafür war bei unserer Einrichtung eine Stromstärke von ca. 5,8–6 Amp. nötig. Da der Wechselstrom mittags und abends grossen Schwankungen unterworfen ist — bis zu 15 Volt — so wurde noch

---

<sup>22)</sup> Wir benützen dazu eine einfache Kugelmühle aus einer eisernen Quecksilberflasche bestehend, in der einige Stahlkugeln rotieren.

ein Widerstandsregulator eingeschaltet, mit dessen Hilfe es gelang, den Strom bei tagelangem Dauerbetriebe auf ca. 0,2 Amp. konstant zu halten, dies entspricht ungefähr einer Temperaturschwankung von 10–15°. An eines der aus dem Ofen herausragenden Enden des Glasrohres ist mit einer einfachen Klammer ein 20 cm langes Holzstück aufgeschraubt, ein langsam laufendes, durch einen kleinen Motor angetriebenes Exzenterad hebt und senkt diesen Hebelarm, dadurch wird das Pulver im Innern des Rohres beständig hin und her geschüttelt und gut durchgemischt. Diese einfache Einrichtung ermöglicht nicht nur eine viel gründlichere Reduktion, sondern sie spart vor allem Zeit, da der Reduktionsprozess damit um ca. 12 Stunden abgekürzt wird. Zur vollständigen (oder wenigstens genügenden) Reduktion sind 24 Stunden nötig. Man lässt dann zuerst im Wasserstoff-, dann im Kohlensäurestrom ganz erkalten. Das auf solche Weise erhaltene schwarze bis schwarz-braune Pulver, das an der Luft sich sogleich entzündet und verglimmt, enthält ungefähr 33 % Nickel. Es kann, in mit Kohlensäure gefüllten Glasröhren eingeschmolzen, scheinbar beliebig lange aufbewahrt werden, ohne viel von seiner Wirksamkeit zu verlieren; mit einer Probe, welche 6 $\frac{1}{2}$  Monate aufbewahrt blieb, konnte Oxymethylenampher nur wenig langsamer, als mit frisch vorbereitetem Katalysator, vollständig reduziert werden.

Zur Hydrierung des Oxymethylenamphers verwenden wir Drechsel'sche Gaswaschflaschen, an deren Einleitungsröhren zwei Reitmeyer'sche Aufsätze (Kugeln) angeschmolzen sind, um das Überspritzen beim Schütteln zu vermeiden; der Wasserstoff wird unter einem kleinen Überdruck von ca. 1,30 m Wassersäule eingeleitet,<sup>23)</sup> während die Flasche auf einer Maschine rasch geschüttelt wird. Der Oxymethylenampher wurde gewöhnlich in der 10-fachen Menge 50 %igen Alkohols gelöst, doch kann man ihn auch als neutrales Natriumsalz in wässriger Lösung hydrieren. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffanlagerung hängt sehr von der Menge des Katalysators ab, sie geht viel rascher, wenn auf ein Teil des Methylenampherderivates 2 Teile des Nickelpulvers angewendet werden, als z. B. bei dem Verhältnis 1 : 1; trotzdem versuchten wir später mit möglichst wenig Katalysator auszukommen, um möglichst viel Substanz damit reduzieren zu können. Das Einfüllen des Nickelpulvers in die Schüttelflasche geschieht in einer Kohlensäureatmosphäre.

50 g Oxymethylenampher in 500 cem Alkohol von 50 % 90 g Katalysator.

<sup>23)</sup> Nötig ist dieser kleine Ueberdruck nicht, wir wenden ihn hauptsächlich an, um Undichtigkeiten der Apparate zu kompensieren.

Zeit in Minuten	5	10	15	25	35	45	55	80
Wasserstoff in ccm	1465.	2900.	4005.	4896.	5130.	5375.	5620.	6255.

berechnet: 6227 ccm.

3 g Oxymethylenampher in 30 ccm verd. Natronlauge 9 g Katalysator.

Zeit in Minuten	5.	10.	45	150	200.	422.	1142
Wasserstoff in ccm	65.	145.	190	240	250	300.	400

berechnet: 373 ccm.

39 g Oxymethylenampher in 50 %igem Alkohol, 52 g Katalysator.

Zeit in Minuten	5	10	20	30	60	120	180	240	480
Wasserstoff in ccm	650	1290	2370	3070	3425	3700.	3925	4135	4853

berechnet: 4852 ccm.

105 g Oxymethylenampher in 700 ccm Alkohol von 50 % und 105 g Katalysator.

Zeit in Minuten	5	15	45	60	120	180	300	470	755
Wasserstoff in ccm	1320.	3360.	7260	7690.	8300	8690	9410	10000	11560

berechnet: 13062 ccm.

Zu diesem Versuche muss bemerkt werden: Bei dieser hohen Konzentration der Oxymethylenampher-Lösung und der verhältnismässig kleinen Menge Katalysator wurden scheinbar nach ca. 12 Stunden nur 90 % der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Trotzdem wurden bei der Aufarbeitung nur 0,1—0,2 g unveränderter Oxymethylenampher zurückgewonnen. Die Sache verhält sich nämlich so: Beim Verdrängen der Luft aus dem Schüttelgefässe durch Wasserstoff beim Beginne des Versuches, wobei mehrere Liter Wasserstoff durchgeleitet werden, findet bereits eine ziemlich beträchtliche Reduktion statt, sodass in diesem besonderen Falle die Hydrierung wahrscheinlich schon nach 9—10 Stunden beendet war.

Einfluss des *Eisens*. Da das Tonpulver etwas eisenhaltig ist, so wurde es anfangs mit Salzsäure ausgekocht zur Entfernung des Eisens. Dann kam ein Versuch, bei welchem auf 25 g Tonpulver 62 g krist. Nickelsulfat und 2,6 g Eisenvitriol angewendet wurden; mit 26 g dieses Katalysators reduzierte man 11 g Oxymethylenampher, die berechnete Menge von 1370 ccm Wasserstoff war nach 85 Minuten aufgenommen, die Reduktion war somit ganz normal verlaufen. Als dagegen auf 40 g Nickelsulfat 10 g krist. Ferrosulfat genommen wurden, konnte die Reduktion von 10 g Oxymethylenampher nicht zu Ende geführt werden, die Aufnahme des Wasserstoffs ging von



Anfang an viel zu langsam und hörte schliesslich ganz auf, nachdem  $\frac{2}{3}$  der berechneten Menge verbraucht worden waren. Da wir ferner ein etwas kupferhaltiges Nickel zu verarbeiten hatten, so musste auch der Einfluss des *Kupfers* festgestellt werden. Beim ersten Versuche kamen auf 10 g Oxymethylenecampher 20 g Katalysator, der 1,5–2% Kupfer enthielt in Bezug auf das Ni. Damit verlief die Reduktion in 4 Stunden, also bedeutend langsamer als mit kupferfreiem Präparate. Zu einem zweiten Versuche wurden auf 67 g Oxymethylenecampher 92 g Katalysator angewendet, der (auf Nickel bezogen) ca. 2,5% Kupfer enthielt. Die Reaktion verlief von Anfang an sehr langsam, als 38% der berechneten Menge Wasserstoff nach 15 Stunden aufgenommen waren, hörte die Reduktion vollkommen auf. Es geht hieraus hervor, dass zur Katalyse bestimmtes Nickel schon durch geringe Kupfermengen „vergiftet“ wird.

Nach beendigter Hydrierung wird der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben (starker Geruch nach Acetaldehyd), dann wird die rückständige wässrige Lösung mit dem Nickel und Tonpulver, das die Hauptmenge des Carbinols wie ein Schwamm festgesogen hat, in einem Extraktionsapparate mit Äther gründlich ausgezogen. Der Äther wird, zur Entfernung von suspendiertem Nickel, mit verdünnter Säure gewaschen, dann mit etwas verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt zur Entfernung kleiner Mengen von unverändertem Oxymethylenecampher,<sup>24)</sup> schliesslich über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet.

Bei der Destillation unter 10,5 mm Druck lieferten 172 g Rohcarbinol, welche aus 173 g Oxymethylenecampher dargestellt worden waren, folgende Fraktionen:

(1) 87–88° = 20,9 g. (2) 81–136° = 8,1 g. (3) 136–143° = 134 g.

Da Fraktion (2) grösstenteils aus Carbinol besteht, so beträgt die Ausbeute an diesem ca. 80% der Theorie. Fraktion (1) lässt sich nur durch sehr langsames, sorgfältiges Destillieren ganz abtrennen. Der Ketoalkohol, das *Camphylcarbinol*, siedet unter 9 mm Druck bei 139–140°, bei 10 mm: 141–142°, unter 11 mm: 143–144° F. i. D. Zur Analyse wurde eine durch sechsmaliges Fraktionieren gereinigte Probe benützt.

0,1760 g Sbstz. = 0,4685 g CO<sub>2</sub>, 0,1566 g H<sub>2</sub>O.

0,1769 g Sbstz. = 0,4694 g CO<sub>2</sub>, 0,1555 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C. 72,47. H 9,96

Gef. 72,60. 72,41. 9,96. 9,84.

<sup>24)</sup> Manchmal konnten bloss Spuren davon nachgewiesen werden, in der Regel aber waren es einige Decigramme.



*Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch) in Benzol.*

0,2353 g Sbstz. in 13,23 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktsniedrigung von 0,476°.

$C_{11}H_{18}O_2$  Ber. Mol. Gew. 182,1. Gef. 186,7.

Der Körper bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von glyzerinartiger Konsistenz, seine Dämpfe riechen schwach campherartig, der Geschmack ist bitter-brennend. Etwas im Wasser löslich, ein Teil Carbinol in ungefähr 90 Teilen Wasser von Zimmertemperatur.

Da der bei der Reduktion von Oxymethylencampher als Nebenprodukt entstandene niedrig siedende Körper (Methylencampher, siehe unten) nur durch häufig wiederholtes mühsames Fraktionieren von Camphylcarbinol vollständig zu trennen ist, so zogen wir es vor, dieses durch seine *Chlorcalciumverbindung* zu reinigen. Zu diesem Zwecke wird die rohe, nicht destillierte Substanz mit dem gleichen Gewichte fein gepulverten Chlorcalciums innig verrieben, bis eine harte Masse entstanden ist. Man lässt 24 Stunden stehen, zerreibt die Chlorcalciumverbindung unter trockenem Benzol, saugt ab und wäscht dreimal mit Benzol gründlich nach. Die gut abgepresste Substanz wird mit wenig Wasser geschüttelt, bis alles Feste gelöst und der Ketoalkohol sich als Öl abgesondert hat.

Bei der Destillation unter 9 mm wurden aus 32 g Rohcarbinol 28,8 g vom Siedepunkt 138—141° erhalten, ohne jeden Vorlauf.

*Benzoylderivat.*

Es war noch näher zu prüfen, ob das Reduktionsprodukt des Oxymethylencamphers ganz einheitlich ist. Denn bei dieser Hydrierung wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet, sodass also mehrere stereoisomere Formen entstehen können, wenngleich eine vielfache Erfahrung auf diesem Gebiete uns lehrt, dass häufig in solchen Fällen nur eine Form gebildet wird.<sup>25)</sup> Deshalb wurde der Benzoesäureester dargestellt.

18,2 g Camphylcarbinol, gelöst in 12 g Pyridin<sup>26)</sup> (Pyridin I, Kahlbaum), wurden unter Eiskühlung tropfenweise mit 21 g Benzoylchlorid versetzt, unter häufigem Schütteln, dann wurde noch einige

<sup>25)</sup> So haben z. B. *Haller* und seine Schüler bei der Reduktion der Methylencampher-Derivate mit Natriumamalgam anscheinend nie ein zweites Stereoisomeres gefunden, die gleiche Erfahrung machten auch *Rupe* u. *Iselin*.

<sup>26)</sup> Ein Ueberschuss von Pyridin ist zu vermeiden, da sonst schmierige ölige Produkte entstehen.

Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die ziemlich harte Masse wurde mit Wasser und wenig verdünnter Salzsäure verrieben, abgeseigt und getrocknet, das Rohprodukt wog 24,8 g. Zum Umkristallisieren löste man in heissem Alkohol und gab vorsichtig Wasser dazu bis zur beginnenden Kristallisation. Der Körper bildet glänzende, farblose Platten oder anscheinend vierkantige, häufig an einem Ende zugespitzte Prismen, vom Schmpt. 95—97°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzin, leicht in Benzol und Äther.

0,1473 g Sbstz. : 0,4065 g CO<sub>2</sub>. 0,1005 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> Ber. C. 75,48 H 7,75

Gef. 75,28. 7,63.

Das Benzoylderivat kann auch nach der Methode von *Schotten-Baumann* hergestellt werden, doch sind dann die Ausbeuten weniger befriedigend.

#### *Verseifung des Benzoylderivates.*

Unerwarteter Weise machte die Verseifung des Benzoessäureesters Schwierigkeiten. Sie verläuft zwar sehr rasch beim Kochen mit alkoholischem Kali, doch wurde dabei keine Spur des Ketoalkoholes erhalten, sondern nur ein sehr konstant unter 100° siedender Körper. Es wurde deshalb die berechnete Menge Kali (in Alkohol gelöst) zu der kochenden alkoholischen Lösung allmählich in Portionen gegeben, das Resultat war dasselbe. Die berechnete Menge Benzoessäure konnte leicht zurückgewonnen werden (für 7,5 g verseiftes Benzoylderivat ber. Benzoessäure = 3,2 g, gefunden : 3,1 g), aber daneben entstand bloss ein Körper vom Schmpt. 10 mm : 88—90°.

Mit Säuren dagegen geht die Verseifung sehr langsam. Wurden 18,5 g des Benzylesters mit 50 cem 50-prozentiger Schwefelsäure und so viel Alkohol als gerade zur Lösung nötig, unter Rückfluss 6 Stunden gekocht, so war immer noch etwas unveränderter Ester vorhanden. Es wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther gründlich mit Soda ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Destillieren wurden 4,5 g Ketoalkohol erhalten, daneben 7,5 g eines Gemisches von Benzoessäureäthylester und Methylenampher. Unter dem Einflusse der Schwefelsäure war also aus dem Alkohol Wasser abgespalten worden.

Ausserdem konnten noch 2,5 g der nicht verseiften Benzoylverbindung zurückgewonnen werden. Als aber 20 g des Benzoylderivates mit demselben Gemische 15 Stunden lang gekocht worden waren, konnte zwar keine unveränderte Substanz mehr aufgefunden werden, dafür aber waren 12,8 g des niedrig siedenden Gemisches entstanden, neben bloss 4,0 g Camphylcarbinol. Das aus dem Benzoylderivate er-

haltene Präparat besass denselben Siedepunkt wie das aus der Chlorcalciumverbindung dargestellte.

Für die optische Untersuchung dieser Substanzen wurde die Rotationsdispersion für die 4 Lichtarten C, D, E (grüne Quecksilberlinie  $\lambda = 546,3 \mu\mu$ ) und F bestimmt. Alle Körper sind rechtsdrehend.

I. Camphylcarbinol, durch Destillation gereinigt.

$$5 \text{ cm-Rohr. } d_{\frac{20}{4}}^{\frac{20}{4}} = 1,0502.$$

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
$\alpha_{20}$	48,64 <sup>0</sup>	65,24 <sup>0</sup>	81,57 <sup>0</sup>	119,17 <sup>0</sup>		
$[\alpha]_{20}$	46,31 <sup>0</sup>	62,11 <sup>0</sup>	77,67 <sup>0</sup>	113,48 <sup>0</sup>	2,45	578,9

II. Camphylcarbinol aus der Chlorcalciumverbindung.

$$5 \text{ cm Rohr. } d_{\frac{20}{4}}^{\frac{20}{4}} = 1,0502.$$

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
$[\alpha]_{20}$	48,78 <sup>0</sup>	65,34 <sup>0</sup>	81,64 <sup>0</sup>	119,62 <sup>0</sup>		
$\alpha_{20}$	46,45 <sup>0</sup>	62,22 <sup>0</sup>	77,74 <sup>0</sup>	113,90 <sup>0</sup>	2,45	578,2

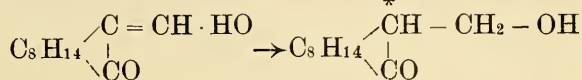
III. Camphylcarbinol, aus dem Benzoyl ester durch Verseifung

$$\text{dargestellt. } 5 \text{ cm Rohr. } d_{\frac{20}{4}}^{\frac{20}{4}} = 1,0502.$$

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
$\alpha_{20}$	51,60 <sup>0</sup>	69,02 <sup>0</sup>	86,58 <sup>0</sup>	126,88 <sup>0</sup>		
$[\alpha]_{20}$	49,13 <sup>0</sup>	65,73 <sup>0</sup>	82,44 <sup>0</sup>	120,82 <sup>0</sup>	2,45 <sup>0</sup>	578

Während ein durch sorgfältige Destillation gereinigtes Präparat sich von einem aus der Chlorcalciumverbindung gewonnenen optisch kaum unterscheidet, so dreht die Substanz, welche durch Verseifung des Benzoylderivates dargestellt wurde, etwas stärker, wenn auch die Unterschiede in Anbetracht des grossen Drehungsvermögens nicht bedeutend sind. Immerhin ist nur die letztere Verbindung als vollkommen optisch rein zu betrachten. Bei der Reduktion des Oxy-

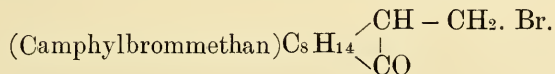
methylenamphers wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet bei \*



so dass das Auftreten von wenigstens zwei neuen stereoisomeren Formen theoretisch zu erwarten ist. Zwar ist in sehr vielen Fällen bei dergleichen Operationen nur eine Form aufgefunden worden, es ist aber nicht ausgeschlossen, dass bei dieser Reduktion in kleiner Menge ein zweites Stereoisomeres entstand, welches durch die Chlorcalciumverbindung natürlich nicht abzutrennen ist, sondern erst beim Umkrystallisieren der Benzoylverbindung entfernt wurde.

Was nun  $\lambda\alpha$ , die „charakteristische Wellenlänge“ betrifft, so ist sie etwas kleiner, als bei den Derivaten des Methylenamphers, *Camphylcarbinol*: 578,5  $\mu\mu$ , *Methylenampher-Derivate*: 596  $\mu\mu$ . Das heisst, dass die Kurve der Rotationsdispersion, welche ja durch  $\lambda\alpha$  charakterisiert wird, für den Ketoalkohol ein wenig steiler verläuft, weil  $\lambda\alpha$  mehr nach Blau verschoben ist. Im allgemeinen entspricht das einem mehr ungesättigten Charakter, doch lässt sich darüber vorläufig noch nicht viel sagen, erst muss noch eine Reihe von Abkömmlingen dieser neuen Verbindung polarimetrisch untersucht werden.

#### *Bromwasserstoffsäure-Ester des Camphylcarbinols*



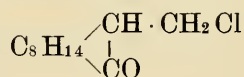
In einer Pulverflasche, durch deren Stopfen ein Tropftrichter und ein Rührer geführt sind, werden 20 g Camphylcarbinol allmählich unter kräftigem Rühren mit 23 g Phosphortribromid (1,5 Mol.) versetzt, wobei mit Eiswasser gekühlt wird. Die Mischung wird bald dick-gelatinös, schliesslich scheiden sich Kristalle aus. Man rührt noch 2 Stunden weiter und fügt dann Eis hinzu, das Bromid fällt als weisses, schweres Pulver aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen trocknet man im Exsikkator, erhalten an schon sehr reinem Rohprodukt: 24,7 g = 92% der Theorie.

Zum Umkrystallisieren löst man in heissem Alkohol und fügt vorsichtig Wasser dazu. Lange weisse, flache Nadeln, vom Schmp. 64,5–65°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,1914 g Sbstz. = 0,1461 g Ag Br. 0,1676 g Sbstz. = 0,1285 g Ag Br.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OBr}$  Ber. Br 32,60. Gef. 32,48. 32,62.



*Chlorwasserstoffsäure-Ester* (Camphylchlormethan).

Zu 20 g Camphylcarbinol lässt man unter Kühlung mit Wasser 20 g Thionylchlorid tropfen, die Reaktion ist anfangs recht heftig. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung. Nach einigem Stehen destilliert man unter vermindertem Drucke zuerst das überschüssige Thionylehlorid, dann das Camphylchlormethan über, es siedet unter 14 mm bei 125–127°, dünnflüssiges Öl, bald kristallinisch erstarrend. Ausbeute: 17 g = 80% der Theorie. Man kann den Körper aus Alkohol unter Eiskühlung umkristallisieren und unter starkem Abkühlen absaugen. Schnee-weiße Blättchen vom Schmp. 52,5–53°.

0,2374 g Sbstz.: 0, 1716 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OCl}$ . Ber. Cl 17,68. Gef. 17,88.



Wie oben mitgeteilt, entsteht bei der Reduktion des Oxymethylencamphers neben Camphylcarbinol noch ein zweiter Körper in einer Ausbeute von 20%, doch sinkt diese gelegentlich auch bis 10, ja bis 5% herunter. Vom Ketoalkohol kann diese Substanz entweder durch sorgfältiges Fraktionieren oder viel bequemer dadurch getrennt werden, dass man den Alkohol in die *Chlorcalciumverbindung* überführt, wobei der zweite Körper in das zum Auswaschen dienende Benzol übergeht.

Nach mehrfach wiederholtem Fraktionieren unter vermindertem Drucke bildet die Verbindung eine weiße, undeutlich kristallinische oder eine farblose, glasartig-durchsichtige Masse (ähnlich wie Camphen) von wachsartiger Konsistenz, von starkem Campher-Geruche. Sie ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 74°, der Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 82–84°. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie, auch bei starkem Abkühlen, so leicht löslich, dass es bisher nicht gelang, sie umzukristallisieren.

Eine grössere Reihe von Analysen ergab im Mittel C = 79,90%, H = 10,00%. Für Methylencampher berechnet sich: C = 80,47%, H = 9,81%. Es stellte sich heraus, dass dieser zweite bei der Re-

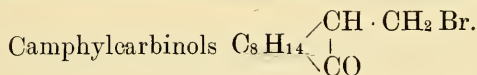
duktion des Oxymethylenamphers entstandene Körper *Methylenampher* ist. Dass es nicht gelang, eine vollkommen analysenreine Verbindung zu erhalten, ist darauf zurückzuführen, dass Methylenampher leicht Sauerstoff aufnimmt — auch beim Destillieren unter vermindertem Drucke — und sich dabei gelb bis orange färbt. Doch liess sich leicht ein sicherer experimenteller Beweis dafür finden, dass wir es hier mit *Methylenampher* zu tun haben: der Körper addiert quantitativ 2 Atome Brom oder 1 Mol. Bromwasserstoff.



4 g Methylenampher, in Chloroform gelöst, werden mit einer Chloroformlösung von 4 g Brom (1 Mol.) tropfenweise versetzt. Im zerstreuten Lichte verschwindet die Farbe des Broms sehr langsam, rascher dagegen im Sonnenlichte, dabei tritt nur sehr wenig Bromwasserstoff auf. Lässt man die Lösung dann in einer flachen Schale verdunsten, so beginnt bald die Kristallisation des neuen Körpers. Man presst die Kristalle zur Befreiung von Schmierem auf Ton ab und reinigt durch Umlösen, zuerst aus Benzin, dann aus Spiritus. Man erhält weisse, glänzende, an Harnstoff oder Salpeter erinnernde Spiesse von feinem, aromatischem Geruche, sie schmelzen bei 108° bis 109°.

0,3328 g Sbstz. = 0,3859 g Ag Br. 0,2340 g Sbstz. = 0,2349 g Ag Br.  
 $C_{11} H_{16} O Br_2$  Ber. Br 49,33. Gef. 49,34. 49,49.

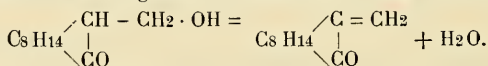
*Methylenampher-Hydrobromid* = Bromwasserstoff-Ester des



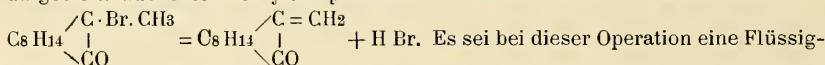
5 g Methylenampher werden in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche mit 25 ccm bei 0° gesättigtem Eisessigbromwasserstoff geschüttelt, unter spontaner Erwärmung erfolgt rasch Lösung. Man lässt über Nacht stehen und giesst auf Eis, wobei ein weisser, sandiger, schwerer Niederschlag sich abscheidet. Nach dem Absaugen, gründlichem Auswaschen und Trocknen wird in Alkohol gelöst und vorsichtig mit Wasser bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Man erhält auf solche Weise flache, kreidig-weisse Nadeln vom Schmp. 64,5–65°. Genau denselben Schmelzpunkt besitzt aber auch der *Bromwasserstoff-Ester* des *primären Camphylcarbinols*, ein Gemisch der beiden Substanzen zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung, sodass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist. Damit ist aber auch bewiesen,

das das Nebenprodukt von der Reduktion des Oxymethylencamphers die Konstitution des Methylencamphers<sup>26)</sup> besitzt.<sup>27)</sup>

<sup>26)</sup> (Nachtrag während der Korrektur.) Die Entstehung des Methylencamphers bei der Reduktion des Oxymethylencamphers ist jetzt vollständig aufgeklärt. Lässt man nämlich das Reduktionsgemenge nach dem Abblasen des Alkohols mehrere Monate stehen, so wird beim Aufarbeiten bloss Methylencampher erhalten und gar kein Camphylcarbinol. Das fein verteilte Nickel hat demnach das Carbinol bei längerem Kontakte damit zersetzt nach der Gleichung:



<sup>27)</sup> *Methylencampher* wurde zuerst von *Minguin* (C. rend. 1903. 136. I. 752) dargestellt aus Brommethylcampher durch Kochen mit alkoholischem Kali



Es sei bei dieser Operation eine Flüssigkeit vom Siedep. 218<sup>0</sup> entstanden, aus der beim Erkalten Krystalle sich abschieden, welche, rasch abgepresst, „un solide à forte odeur de camphre“ bildeten, vom Schmp. 30-35<sup>0</sup>. Es ist natürlich unmöglich, auf diese Weise ein reines Produkt zu erhalten, trotzdem findet sich dieser Körper von *Minguin* in der gesamten chemischen Literatur immer als reiner Methylencampher aufgeführt, obgleich er, wie sich jetzt zeigte, ganz andere Eigenschaften hat, so liegt der Schmp. bei 74<sup>0</sup>. Dagegen hat *Minguin* aus diesem unreinen Präparate mit Bromwasserstoff bereits das reine Hydrobromid vom Schmp. 65<sup>0</sup> erhalten.

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Brom-methylcampher verläuft nämlich gar nicht so einfach, wie man aus den Angaben von *Minguin* entnehmen könnte. Hierbei entstehen nach unseren Versuchen wenigstens drei Verbindungen: 1. Methylencampher, 2. eine flüssige Substanz vom Siedep. 9 mm: 88-89<sup>0</sup>, 3. eine Flüssigkeit vom Siedep. 9 mm: 116-118<sup>0</sup>. Die genaue Untersuchung dieser Körper konnte noch nicht durchgeführt werden. Das gleiche Gemisch scheint auch in den Vorläufen enthalten zu sein, welche bei der Verseifung des Benzoyl-camphyl-carbinols entstehen, allerdings scheint darin der feste Methylencampher zu überwiegen.

Chemische Anstalt der Universität Basel

30. März 1917.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1917

Band/Volume: [28\\_1917](#)

Autor(en)/Author(s): Rupe Hans

Artikel/Article: [Über Methylenampher und einige seiner Derivate 1500-1526](#)