Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der
Technischen Hochschule Aachen.

Über sek. β -Methylcampher und sek. β -Phenylcampher,
eine neue Reihe synthetischer Campher,
und über tert. Naphtylborneol und Naphtylcamphene;

von

J. Bredt.

(Eingegangen am 13. August 1918.)

Die Abhandlung von L. Ruzička¹⁾: Zur Kenntnis der Wagnerschen Umlagerung, veranlaßt mich, kurz zusammenfassend über Arbeiten zu berichten, die als Dr.-Ing.-Dissertationen von Maria Savelsberg und F. Goblet und Diplomarbeiten von A. C. Heinemann und H. Dussier in den Jahren 1914—1918 hier vollendet wurden. Im Anschluß an die Untersuchung von Bredt und Holz²⁾ über das β -Pericyclo-camphan haben wir festgestellt, daß die von Zelinsky³⁾ zuerst dargestellten Alkohole: tert. Methylborneol und tert. Methylfenchylalkohol bei der Wasserabspaltung in ein und dasselbe α -Pericyclohomocamphan übergehen. Daraus erhielten wir mit Eisessig und Schwefelsäure ein neues Acethomoborneol und weiter das mit den Verbindungen von Zelinsky isomere sek. β -Methylborneol, den zugehörigen sek. β -Methylcampher und die Methylcamphersäure usw. In gleicher Weise wurde aus dem tertiären Phenylborneol von Haller⁴⁾ das sekundäre Phenylborneol, der Phenylcampher und die Phenylcampher-

¹⁾ Helvetica Chimica Acta, Vol. I, S. 110 (1918).

²⁾ Dies. Journ. [2] 95, 133 (1917).

³⁾ Ber. 34, 2877 und 2883 (1910).

⁴⁾ Compt. rend. 142, 677 (1906); Chem. Centr. 1906, I, S. 1428.

säure erhalten. Das von uns dargestellte tertiäre Naphtylborneol ließ sich dagegen nicht in das sekundäre Borneol überführen, sondern bildete nur zwei Naphtylcamphene.¹⁾

1. Über sek. β -Methylcampher und 2-Methylcamphersäure.

Von J. Bredt und Maria Savelsberg.

Läßt man auf Campher sowie auf Fenchon Magnesiumjodmethyl einwirken, so erhält man tertiäre Alkohole: Methylborneol und Methylfenchol, die durch Wasserabspaltung in der Hauptmenge den gleichen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ ergeben. Da unveränderter Campher vom Methylborneol wegen ihrer ähnlichen Eigenschaften schwer zu trennen ist, wurde der tertiäre Alkohol nicht isoliert. Durch Anwendung der Beobachtung von Klages, daß ein Überschuß von Magnesiumjodmethyl wasserabspaltende Wirkung besitzt, gelangte man vom Campher aus durch Erhitzen seiner Magnesiumjodmethyladditionsverbindung mit einem weiteren Mol. $JMgCH_3$ sofort zum Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$. Um diesen campherfrei zu gewinnen, wurde er nochmals mit $JMgCH_3$ in ätherischer Lösung behandelt; der noch vorhandene Campher ging die Magnesiumjodmethylverbindung ein, von welcher der Kohlenwasserstoff im Vakuum abdestilliert werden konnte. Bei der Gewinnung von $C_{11}H_{18}$ aus Fenchon erwies sich diese Arbeitsmethode als ungünstig; es wurde zweckmäßiger befunden, das tertiäre Methylfenchol zu isolieren. Es ließ sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum vom Fenchon trennen. Als wasserabspaltendes Mittel kam Essigsäureanhydrid in Anwendung, das im Rohr bei 110° die Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{18}$ bewirkte. Die aus dem Campher und dem Fenchon gewonnenen Kohlenwasserstoffe zeigten übereinstimmend: Siedep. $172-175^\circ$, Schmp. nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Äthylalkohol $71-73^\circ$.²⁾

¹⁾ Wir sind damit beschäftigt, die hier besprochenen Umlagerungen bei anderen tertiären Alkoholen der Camphan-, Fenchan- und Campheylanreihe weiter zu verfolgen.

²⁾ Nach nochmaligem Umkrystallisieren, das aber infolge der Leichtlöslichkeit und großen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs sehr verlust-