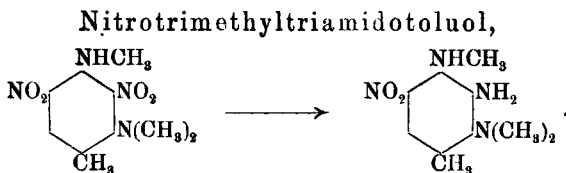
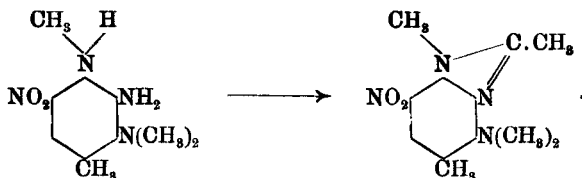


## V. Reduktion.



Nitromethyldimethylamidodimethylbenzimidazol,



## Über Thujen;

von

J. Kondakow und V. Skworzow.

(Aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Dorpat.)

In einer Mitteilung des einen<sup>1)</sup> von uns waren Tatsachen angeführt worden, welche die Entstehung nicht einheitlicher Bornylene aus dem Methylester der Bornylxanthogensäure wahrscheinlich machten. Obgleich uns damals der Mangel an Untersuchungsmaterial hinderte, die Versuche zu beenden, so zweifelten wir nicht daran, daß bei der Wiederholung der Versuche mit größeren Quantitäten, die wir jetzt vorbereitet haben, dieselben Tatsachen konstatiert würden.

Noch mehr überzeugt sind wir davon durch die Beobachtung anderer analoger Fakta, unter anderem durch die Bereitung des Thujens nach der Xanthogenmethode. Bei der Untersuchung einiger Derivate dieses Kohlenwasserstoffes<sup>2)</sup> war von

<sup>1)</sup> J. Kondakow, dies. Journ. [2] 67, 280 (1903).

<sup>2)</sup> Chemik. Zeit. 26, Nr. 62 (1902).

uns beobachtet worden, daß der nach Tschugaeffs Verfahren<sup>1)</sup> dargestellte Kohlenwasserstoff nicht einheitlich ist, da er immer eine niedriger und eine höher siedende Fraktion enthält.

So zeigte es sich, daß die bei 152°—156° siedende Fraktion, welche von den früheren Versuchen nachgeblieben war, folgende Eigenschaften hatte:

$$d \frac{16^\circ}{4^\circ} = 0,8326, \quad n_{D16^\circ} = 1,45329, \quad MR = 44,17, \\ \alpha_D = + 8^\circ 6', \quad (\alpha)_D = + 9^\circ 48'.$$

Gegenwärtig haben wir durch das nach derselben Methode dargestellte Thujen die früheren Tatsachen nachgeprüft und das gleiche Ergebnis erhalten, wie aus dem Weiteren ersichtlich wird. Der Thuyalkohol, welcher uns zur Bereitung des Xanthogenats und des Thujens diente, besaß folgende Eigenschaften: er siedete bei 12 mm bei 98,5°—101°.

$$d \frac{20^\circ}{4^\circ} = 0,9220, \quad n_D = 1,46405, \quad MR = 45,49, \\ (\alpha)_D = + 61^\circ 5',$$

d. h. er besaß dieselben Eigenschaften wie das frühere Präparat.

Das Rohthujen, gewonnen aus dem Xanthogenat dieses Alkohols, siedete in großen Intervallen von 149°—169°.

Bei sorgfältiger fraktionierter Destillation über Natrium wurden folgende Fraktionen erhalten: A) von 149°—151,5°, B) von 151,5°—156°, C) von 156°—169°.

Die Eigenschaften dieser Fraktionen waren folgende:

149°—151,5°	151,5°—156°	156°—169°
$d \frac{19^\circ}{4^\circ} = 0,8245$	0,8249	0,8250
$n_D = 1,44889$	1,44999	1,45189
$MR = 44,28$	44,28	44,45
$\alpha_D = + 29^\circ 38'$	$+ 16^\circ 58'$	$+ 3^\circ 21'$ (50 mm)
$(\alpha)_D = + 35^\circ 56'$	$+ 20^\circ 40'$	$+ 4^\circ 3'$

Die Fraktion A wurde in zwei weitere zerlegt:

147°—150,5°	150°—151½°
$d_{18^\circ} = 0,8258$	0,8260
$n_D = 1,44929$	1,45001
$MR = 44,22$	44,20
$\alpha_D = + 20^\circ 10'$	$+ 35^\circ 15'$
$(\alpha)_D = + 48^\circ 82'$	$+ 40^\circ 15'$

<sup>1)</sup> Ber. **33**, 3118 (1900); **34**, 2276 (1901); Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **34**, 854 (1902).

Aus der Fraktion B wurden gleichfalls zwei Fraktionen erhalten:

151,5°—152,5°	152,5°—156°
$d_{17}^{\circ} = 0,8279$	0,8286
$n_D = 1,44999$	1,44909
$MR = 44,14$	44,05
$\alpha_D = + 23^{\circ} 22'$	+ $9^{\circ} 58'$
$(\alpha)_D = + 28^{\circ} 12'$	+ $12^{\circ} 1'$

Die Fraktion C veränderte sich bei der weiteren Destillation fast gar nicht. Sie siedete bei 156°—168°.

$$d_{17}^{\circ} = 0,8286. \quad n_D = 1,45259. \quad MR = 44,32. \quad \alpha_D = + 2^{\circ} 56'. \\ (\alpha)_D = + 3^{\circ} 33'.$$

Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den Ergebnissen von Tschugaeff zeigt sich ein großer Unterschied sowohl in ihrem Verhalten zum Ausgangsalkohol, als auch in den Eigenschaften der aus ihm erhaltenen Kohlenwasserstoffe. So besaß der Alkohol von Tschugaeff ein bedeutend größeres Drehungsvermögen, + 69° 19', als bei uns, + 60° 59'; dabei hatten die Thujene von Tschugaeff nach der Xanthogenmethode und aus dem Thuyamin folgende Eigenschaften:

$$151^{\circ}—152,5^{\circ}: d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,8275, \quad n_D = 1,45042, \quad MR = 44,21, \quad \alpha_D = - 4^{\circ} 30',$$

$$151^{\circ}—153^{\circ}: d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,8263, \quad n_D = 1,45022, \quad MR = 44,25, \quad (\alpha)_D = - 8^{\circ} 23',$$

d. h. sowohl in der Siedetemperatur als auch im spezifischen Drehungsvermögen unterschied sich sowohl das eine als auch das andere Thujen von dem unseren.

Die Ursache dieser Verschiedenheit glaube ich darin zu sehen, daß Tschugaeff nur die Siedetemperatur der mittleren und größten Fraktion anführt, die er von der niedrig- und der höhersiedenden durch Destillation abgetrennt hat.

Was die höher siedende Fraktion unseres Thujens anbelangt, so enthält sie wahrscheinlich das Isothujen von Semmler und Wallach, wie es auch genügend durch die erhöhte Siedetemperatur, größeres spezifisches Gewicht und geringeres spezifisches Drehungsvermögen bewiesen wird.

Bezüglich der scharfen Unterschiede in den optischen Eigenschaften unseres Thujens und dem Tschugaeffs könnte man annehmen, daß sie auf Verschiedenheit dieser Präparate beruhen: bekanntlich besaßen die Präparate Tschugaeffs ge-

ringes Linksdrehungsvermögen, während das unsere bedeutendes Rechtsdrehungsvermögen besaß.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir hier an eine Bemerkung von Tschugaeff erinnern, als ob beim Überhitzen, welches zu Ende bei der Zerlegung des Thuyloxanthogenats stattfindet, aus ihm ein Thujen mit Rechtsdrehung erhalten würde:  $\alpha_D = +21^\circ 83'$ , Siedetemperatur  $151^\circ$ — $153^\circ$ , scheinbar auf Kosten eines sich schwerer zerlegenden Xanthogenats.

Wenn wir diese Hinweise in Betracht ziehen und mit den Tatsachen, welche wir besitzen, vergleichen, so zeigt es sich, daß die Xanthogenatmethode zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen weitaus nicht ideal ist und nicht nur größter Umsicht, sondern auch einer allseitigen Prüfung bedarf. Schon jetzt unterliegt es keinem Zweifel, daß bei diesem Verfahren durchaus nicht absolut reine Kohlenwasserstoffe von gleichem Drehungsvermögen erhalten werden, was nebenbei auch bei den Menthenen beobachtet wurde.

Anderseits ist dabei augenscheinlich sowohl hier als bei anderen Methoden die Möglichkeit tiefer chemischer Umwandlungen, wie z. B. Isomerisationen, nicht ausgeschlossen; besonders instruktiv ist es beim Thujen, dessen Uneinheitlichkeit jetzt außer allem Zweifel steht.

Es drängt sich die Frage auf, worauf beruht diese Isomerisation?

Der Entdecker des Verfahrens ist geneigt, die Ursache dieser Erscheinungen in der Nichtbeobachtung der Darstellungsbedingungen zu sehen, im Überhitzen bei der Zerlegung des Xanthogenats u. s. w.

In diesem Falle werden zu den wesentlichen Unzulänglichkeiten des Verfahrens die schwer zu regulierenden Reaktionsbedingungen zu zählen sein, die Unmöglichkeit, eine wenn auch nur teilweise Überhitzung des Xanthogenats zu vermeiden.

Anderseits wiederum, trotz der scheinbaren Wahrscheinlichkeit dieser Erklärung, widerspricht diesem die Unfähigkeit des Thujens, beim Erhitzen bis auf  $250^\circ$  sich zu Isothujen zu isomerisieren, worauf Tschugaeff hinwies. Von weiteren Erklärungen absehend, kann man nicht umhin, die Tatsache anzuführen, daß auf die Gegenwart des Isothujens im Thujen

vielfach die Neigung des letzteren, sich in das erstere zu isomerisieren, hinweist, wie wir es auch im gegebenen Fall beobachten.

Endlich ist es auch möglich, daß das Xanthogenat aus einem Gemenge der Thuy- und Isothuy-Verbindung besteht.

Auf die Aufklärung der oben angeregten Fragen kommen wir baldigst zurück.

12./25. April 1903.

#### Nachtrag.

In der soeben erhaltenen Nr. 4 der Sitzungsberichte der chemischen Sektion der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft S. 81, welche 10 Tage nach dem Abschieden dieser Bemerkung erschien, befindet sich eine Mitteilung von Tschugaeff, in welcher das Entstehen isomerer Kohlenwasserstoffe beim Zerlegen der Xanthogenate überhaupt und die Gegenwart des Camphens im Bornylen im besonderen nicht zugelassen wird, indem er die von mir in der Mitteilung über das Bornylen<sup>1)</sup> angeführten Tatsachen für nicht genügend beweisend hält.

Nach seiner Auffassung befindet sich im Bornylen aus dem Xanthogenat kein Camphen; während der Esterifikation des Bornylens nach meinem Verfahren ( $\text{ZnCl}_2$ ) findet eine teilweise Umwandlung desselben in das Camphen statt, wobei er solche Isomerisation in Gegenwart von Zinkchlorid für „durchaus festgestellt“ hält.

Hier verfällt Tschugaeff in den Fehler, daß er zwei verschiedene Kategorien von Erscheinungen, nämlich die isomere Umwandlung, welche unter der Einwirkung von Zinkchlorid im Momente des Entstehens, z. B. der Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen, und die Wirkung dieses Salzes auf fertige Kohlenwasserstoffe verwechselt.

So gut die erste Kategorie erklärt ist, so wenig ist die andere festgestellt. Daher wäre es interessant zu erfahren, welche „durchaus festgestellte“ Fälle von Isomerisation fertiger Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur unter der Einwirkung von Zinkchlorid Tschugaeff hier meint.

Die zweite Isomerisationskategorie als etwas zweifellos Festgestelltes ansehend, hält Tschugaeff auch die Bildung des

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 67, 280 (1903).

nicht einheitlichen Chlorhydrates bei der Behandlung des Bornylens mit Chlorwasserstoff für nicht beweisend; zu Gunsten der Gegenwart des Camphens läßt er dabei erstens die Isomerisation des Bornylens in Camphen, welche bis jetzt noch von niemand erwiesen ist, zu; zweitens weist er auf die mögliche Entstehung zweier Chlorhydrate hin, was selbstverständlich auch von uns nicht vergessen war, wobei das eine die Eigenschaften des Chlorwasserstoffcamphens besitzt; dieses ist wohl kaum möglich in Anbetracht der gleichen Eigenschaften des Menthomenthylchlorids und Carvomenthylchlorids.

Zur Begründung seiner Ausführung über die Einheitlichkeit des Bornylens aus dem Xanthogenat weist Tschugaeff darauf hin, daß Wagner und Bryckner bei der Oxydation desselben mit Permanganat „theoretische Mengen von Camphersäure“ erhalten haben.

Hierbei berücksichtigte Tschugaeff erstens nicht, daß diese Forscher nicht das Bornylen aus dem Xanthogenat, sondern das aus dem Bornyljodid oxydierten, dann wurden aus 2,5 g des Kohlenwasserstoffs an Stelle von 3,6 g nur 2 g roher Kamphersäure erhalten, folglich nur 56%, d. h. eine Menge, die weit von der theoretischen entfernt ist.

Zweitens unterliegt es keinem Zweifel, daß Wagners Bornylen noch Reste von Camphen enthielt, da diese beiden Kohlenwasserstoffe von ihm nach dem Verfahren von Bertram und Walbaum getrennt wurden.

Bezüglich dieses Verfahrens ist nach den Untersuchungen von Dodgé<sup>1)</sup> bekannt, daß nur 77% des reinen Camphens sich in den essigsäuren Isobornylester umsetzen, was auch gerade durch die quantitativen Ergebnisse an Camphersäure und die Eigenschaften des Bornylens von Wagner bestätigt wird.

Um endlich noch mehr die vorteilhaften Seiten der Xanthogenatmethode hervortreten zu lassen, durch welche die Isomerisation vermieden wurde, stellt Tschugaeff die anderen Methoden gegenüber und weist z. B. darauf hin, daß das Bornylamin bei der Einwirkung von salpetriger Säure auch keine Spur von Bornylen gibt, anstatt dessen ein flüssiger Kohlenwasserstoff erhalten wird, aus welchem Camphen abgeschieden

---

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 650 (1902).

wurde; neben ersterem wurde dabei in der Hauptsache noch ein kristallinischer Alkohol gefunden, „welcher weder mit dem Borneol noch mit dem Isoborneol identisch ist“.

Die angeführten Fälle enthalten nichts Unerwartetes und bestätigen nicht die Annahme von Tschugaeff, da sie wiederum zur ersten Kategorie sozusagen nicht direkter Isomerisationen gehören. Die Beobachtungen stellen wohl kaum etwas Neues dar, weil die hydroaromatischen Alkohole in den meisten Fällen Gemenge von Aminen geben, was insbesondere für das Borneol bekannt ist aus den Untersuchungen von Forster; es ist das ein Grund anzunehmen, daß auch das Bornylamin von Tschugaeff aus einem Gemenge von Bornylamin und Neobornylamin bestand. Andererseits ist auch bezüglich der einheitlichen hydroaromatischen Amine bekannt, daß sie beim Bearbeiten mit salpetriger Säure ein Gemenge von Alkoholen oder die ihnen entsprechenden Zerfallsprodukte geben. Was den neuen kristallinischen Alkohol anbelangt, den Tschugaeff aus dem sogenannten Bornylamin erhalten hat, so wird er, wie anzunehmen, nichts anderes sein, als der Alkohol, welcher zuerst aus dem Bornylaminnitrit von Lampe<sup>1)</sup> mit dem Schmelzpunkt 159° und später von Wallach<sup>2)</sup> aus dem Formylbornylamin erhalten worden ist; vielleicht entspricht gerade dieser dem Neobornylamin.

Wenn wir dieses alles mit den oben beschriebenen Tatsachen vergleichen, so erlaube ich mir zu behaupten, daß die Xanthogenatmethode eine aufmerksame und vorsichtige Anwendung<sup>3)</sup> verlangt, bis endgiltig ihre Vorzüge und Nachteile den anderen Methoden gegenüber konstatiert sind.

24. April/7. Mai 1903.

J. Kondakow.

<sup>1)</sup> Dissert., Göttingen 1889, S. 41.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 269, 351 (1892).

<sup>3)</sup> Augenblicklich sind wir im Besitz eines Thujens von der Siedetemperatur 147,5°—149°,  $d \frac{20^\circ}{4^\circ} = 0,8219$ ,  $n_D = 1,44718$ ,  $(\alpha)_D = +90^\circ 81'$ , welches aus dem Thujen von der Siedetemperatur 150°—151,5°,  $d \frac{18^\circ}{4^\circ} = 0,8267$ ,  $n_D = 1,45009$ ,  $(\alpha)_D = +40^\circ 15'$  nach einem Verfahren abgeschieden worden ist, das wir in kürzester Zeit beschreiben werden.