

Über die Oxydation von Camphen mit Bleitetraacetat.

Von Morizo ISHIDATE, Noboru INOUE und Hiroyuki FUKUSHIMA.

(Eingegangen am 23. September 1942.)

Vor kurzem haben Hückel und Hartmann⁽¹⁾ bei der Oxydation von Camphen mit Bleitetraacetat eine Carbonylverbindung als Enolacetat isoliert, welche sie ohne weiteres für Camphenilanaldehyd (VIII) hielten. Unabhängig von der Mitteilung haben wir uns gelegentlich mit derselben Untersuchung beschäftigt und den anderen Schluss erhalten.

Die Carbonylverbindung bzw. ihr Enolacetat, welche das Hauptprodukt der Oxydation darstellt, ist von keiner Aldehydnatur. Ihr Semicarbazon (Schmp. 223°) stimmt nicht mit dem bekannten Camphenilanaldehydsemicarbazon⁽²⁾ sowohl beim Mischproben als auch beim Vergleichen von den Röntgenaufnahmen überein. Beim Oxydation mit Permanganat liefert die Substanz keine Monocarbonsäure, sondern eine einzige zwei-basische Säure, die sich in aller Hinsicht mit Camphencamphersäure (IV) als identisch erweisen lässt. Hieraus folgt, dass die Carbonylverbindung ein ringerweitertes Keton d. h. ein Homocamphenilon, dem entweder die Formel III oder III' beigelegt wird, sein muss. Ein Homocamphenilon ist schon von Lipp und sein Mitarbeitern⁽³⁾ durch Alkalischesmelz des ω -Bromcamphens erkannt worden. Die angegebene Konstanten der Derivate (Semicarbazon, Oxim und Bromderivat) sind aber von denen von unserem Homocamphenilon aus Camphen weit abweichend, obwohl das Ausgangsmaterial ebenfalls fast inaktiv war. Um die mögliche stereochemische Verwirrung auszuschliessen, haben wir das Keton aus vollkommen inaktivem ω -Bromcamphen hergestellt und unmittelbar zur Vergleichung gestellt, so dass die beide Ketone völlig identisch waren. Beim Kalischmelz des ω -Bromcamphens wurde neben dem genannten Keton, abgesehen von sogenanntem Dicumphenyläther, eine kleine Menge Aldehyd isoliert, der sich nach dem Mischproben und der Röntgenaufnahme seines Semicarbazons nicht anders als Camphenilanaldehyd erweisen lies. Also war Lippsche Homocamphenilon (Semicarbazon 210–212°) noch nicht ganz rein gewesen.

Aus der Tatsache, dass das Homocamphenilon durch Natriumamid keine Spaltung erleidet, haben Lipp und sein Schülern ihm die Formel VI wahrscheinlicher gemacht, denn wenn es die andere Formel VI' hätte, sollte diese Reaktion analog mit Fenchon und Camphenilon positiv verlaufen. Wir haben nun eine Versuche gemacht, ob das Homocamphenilonoxim ähnlich wie beim Campherroxim durch Schwefelsäure unter Ringsprung zwischen C₁ und C₂ eine ungesättigte Nitril bildet oder nicht, was aber nur vergebens war. Dabei wurde das ursprüngliche Keton regeneriert. Hiermit muss man annehmen, dass das erweiterte Ringketon viel

(1) *Ber.*, **70**(1937), 959.

(2) Siehe unten.

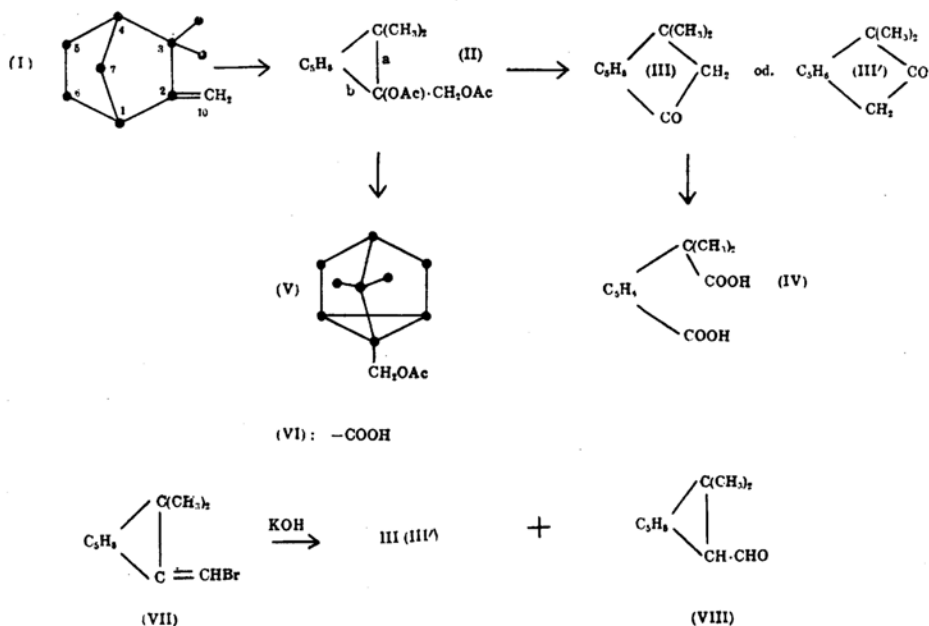
(3) *Ann.*, **453**(1927), 1; *J. prakt. Chem.*, **105**(1932), 63.

beständiger als Campher- oder Camphenilonskelette ist, folglich jene Reaktionen bei den Ringhomologen nicht immer in derselben Weise verlaufen können. Die Stellung des Carbonyls also bleibt noch unbestimmt.

Aus dem Verseifungsprodukt des Oxydationsgemisches wird neben dem Homocamphenilon eine kleine Menge von Nicht-Carbonylverbindung isoliert. Bei der Permanganatoxydation der letzteren erhält man eine Monocarbonsäure von Schmp. 151°. Die Säure wurde durch den direkten Vergleich mit dem bekannten α -Tricyclensäure (VI) als identisch festgestellt. Es besteht also kein Zweifel, dass die Säure aus α -Tricyclenalkohol im Oxydationsprodukte des Camphens herstammte.

Betrachtet von der Reaktionsmechanismus des Bleitetraacetats gegen Camphen, würde zuerst als Zwischenprodukt Camphenglykoldiacetat (II) gebildet. Erleidet der letztere eine Deacethylierung zwischen C₂ und C₆, so entsteht der Tricyclenalkohol (V) bzw. dessen Acetat, während wenn die Deacethylierung zwischen C₂ und C₁₀ verläufe, so die Bildung des Camphenilanaldehyds bzw. seines Enolacetats erwartet wird, was aber nicht der Fall. Viel günstiger dabei scheint eine Umlagerung unter Bildung von ringerweitertem Keton stattzufinden, wobei das Keton vorherrschend als Enolacetat vorhanden ist. Das daraus regenerierte Keton ist aber nicht mehr fähig, durch die übliche Acethylierung wieder zum Acetat umzuwandeln.

Weder Camphenilanaldehyd bzw. sein Enolacetat noch Camphenoxyd bei der Behandlung mit Kalilauge oder Acetanhydrid Homocamphenilon ergibt, so ist zur Bildung des letzteren der Camphenglykol bzw. dessen Diacetat als eine einzige wichtige Zwischenstufe betrachtet zu werden, wahrscheinlich auch bei der Reaktion des Kalischmelz des ω -Bromcamphens. Der Vorgang, aus dem Glykol das erweiterten Ringketon zu bilden, ist nur dadurch erklärlich, dass die endständige primäre Hydroxylgruppe ablöst und gleichzeitig die Bindung a (zwischen C₂ und C₃) bzw. b.



(zwischen C_2 und C_1) aufspringt und eine Semipinakolinumlagerung stattfindet. Es ist sehr merkwürdig, dass dabei die primäre Hydroxygruppe zur Umlagerung Anlass gibt.

Schliesslich sei es nochmals betont, dass der von Hückel und Hartmann angegebene Isocamphanol und seine Abkömmlinge ohne weiteres durch den Homocamphenilol und die betreffenden Derivate ersetzt werden müssen.

Beschreibung der Versuche.

Camphen. Das als Ausgangsmaterial verwendete Camphen wurde aus *l*-Borneol über das Bornylchlorid und durch den folgenden Behandeln mit Anilin hergestellt, das optisch vollkommen inaktiv ist.

Oxydation von Camphen mit Bleitetraacetat. Eine Lösung von 40 g Camphen in 150 ccm Eisessig wurde mit 130 g Bleitetraacetat 10 Stdn. bei 70–80° unter Rühren erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Vakuumdestillation von Eisessig befreit und mit Aether versetzt. Die ätherische Lösung wurde nach gründlichen Auswaschen mit Sodaauslösung getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion (35 g) geht unter 10 mm bei 95–120° über. Das ölige Destillat ergibt bei Einwirkung von Semicarbazid teilweise ein krystallinisches Semicarbazon (A). Nach vollständiger Abscheidung des Semicarbazons (10 g) wurde das Filtrat mit 10%iger methanolischer Kalilauge verseift, ausgeäthert und destilliert. Die hier erhaltene neutrale ölige Substanz wurde nochmal in der verdünnten alkoholischen Lösung mit Semicarbazid versetzt, so erhält man 20 g Semicarbazon (B). Die von Semicarbazon beseitigte Filtrat wurde mit Aether extrahiert. Der Aetherauszug wurde nach Waschen mit Sodaauslösung getrocknet und destilliert. Das gegen Carbonylreagenz indifferente Anteil ($Kp_{10} 90-95^\circ$) erwägt sich 1–2 g (Fraktion C).

Homocamphenilonsemicarbazon. Das erstere (A) und das letztere (B) Semicarbazon sind dieselbe Substanz von Schmp. 223° (aus Methanol), und lassen sich sowohl beim Vergleichen von den Röntgenaufnahmen, wie auch durch der Mischproben mit dem des racemischen Homocamphenilons als identisch erweisen, welches aus rac.- ω -Bromcamphen nach Lippschen Methode hergestellt wurde. Gefunden: N, 20.12. Berechnet für $C_{11}H_{19}ON_3$: N, 20.08%.

rac.-Homocamphenilol. Dargestellt durch Verseifen des Semicarbazons. $Kp_{10} 91^\circ$. Es löst sich nicht in Sulfatlösung und ist gegen Permanganatlösung indifferent. Gefunden: C, 78.83; H, 10.25. Berechnet für $C_{10}H_{16}O$: C, 78.94; H, 10.52%.

rac.-Camphencamphersäure. 2 g Homocamphenilol wurden in 5 % Kalilauge suspendiert und mit 60 ccm von 3 % Permanganatlösung oxydiert. Nach Durchwaschen des verbleibenden Ketons wurde die angesäuerte Lösung mit Aether extrahiert. Beim Abdampfen des Aethers bleibt ein krystallinischer Rückstand, der beim Umlösen aus Wasser ein farbloses Pulver von Schmp. 133.5° bildet. Gefunden: C, 59.70; H, 8.23; $(COOH)_2$, 44.33. Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$: C, 60.00; H, 8.50; $(COOH)_2$, 45.00%.

rac.-Monobrom-homocamphenilol. Dargestellt mit überschüssigem Brom in der Tetrachlorkohlenstofflösung. Lange Prismen vom Schmp.

71° aus Methanol. Gefunden: Br, 36.67. Berechnet für $C_{10}H_{15}Br$: Br, 34.60%.

rac.-Homocamphenilonoxim. Dargestellt mit Hydroxylamin in der alkoholisch-alkalischen Lösung. Blättchen vom Schmp. 75.5° aus Methanol. Gefunden: N, 8.58. Berechnet für $C_{10}H_{17}ON$: N, 8.49%.

3 g des Oxims wurden in 25% Schwefelsäure 1/4 Std. gekocht, und das Reaktionsprodukt mit Aether extrahiert und fraktioniert. Das Hauptdestillat (Kp.₁₂ 101°) wurde mit Homocamphenilon identisch nachgewiesen, während eine kleine Menge von stickstoffhaltigen Substanz (N, 7.34%) isoliert wurde, die aber beim langen Kochen mit 30% Kalilauge keine nennenswerte Säure ergab.

α -Tricyclensäure. Die Fraktion C wurde in einer kleinen Menge Aceton gelöst und mit der berechneten Menge Permanganatlösung (3%) in der Kälte oxydiert. Nach Waschen mit Aether wurde die Lösung dann angesäuert und mit Aether extrahiert. Beim Abdampfen des Aether erhält man eine Säure, die sich beim Umlösen aus Methanol als ein prismatischer Kristall von Schmp. 151° darstellt. Die Säure liess sich durch den Mischproben mit der bekannten α -Tricyclensäure als identisch erweisen. Gefunden: C, 73.68; H, 8.44. Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$: C, 72.24; H, 8.49%.

Kalischmelzen des rac - ω -Bromcamphens. 15 g rac - ω -Bromcamphen wurden nach Lipp und seinen Mitarbeitern mit 18 g Kaliumhydroxyd verschmelzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Aether extrahiert. Der Aetherrückstand ergab beim Versetzen mit Semicarbazid etwa 4 g Semicarbazon vom Schmp. 221°. Dieses zeigte beim Mischschmelzen mit dem oben erhaltenen Homocamphenilonsemicarbazon (223°) eine deutliche Depression (bei 216°). Dann wurde das Semicarbazon mit Hilfe von heissem Aceton in zwei Teile getrennt. Der in Aceton schwerer lösliche Teil schmolz bei 223° und war mit dem des Homocamphenilons vollkommen identisch. Das in Aceton leichter lösliche Teil, umgelöst aus Alkohol, schmolz bei 196°, das mit Camphenilanaldehydsemicarbazon (s.u.) als identisch nachgewiesen wurde.

Verhalten des Camphenoxyds und des Camphenilanaldehyds gegen Säure und Alkali. Camphenoxyd wurde durch Oxydation von rac -Camphen mit Benzopersäure nach Pummer und Reindel dargestellt. Beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali oder Eisessig geht das Camphenoxyd quantitativ zu Camphenilanaldehyd über, der als Semicarbazon (Schmp. 196°) und Camphenilansäure leicht charakterisiert wurde. Das Aldehyd liess sich anderseits mit der nach Bredt durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Camphen erhaltenen Substanz als identisch erweisen. Sein Enolacetat wurde leicht durch das Erhitzen des Aldehyds mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhalten. Dieser Enolacetat ging beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wieder zum betreffenden Aldehyd über, wobei keine Bildung von Homocamphenilon beobachtet wurde. Das Semicarbazon des Camphenilanaldehyds ist leichter löslich in Aceton, Essigester und Alkoholen als das Homocamphenilonsemicarbazon, was zur Trennung der beiden Komponenten gute Dienste leistet.