

443. Ernst Beckmann: Ueber Campherpinacon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor mehreren Jahren¹⁾ habe ich erwähnt, dass aus Campher durch wiederholte Behandlung seiner ätherischen Lösung mit Natrium und darauffolgende Zersetzung der entstandenen Natriumverbindung mit Wasser neben Borneol ein mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtiger aus Alkohol in grossen, wasserklaren tetraëderähnlichen Krystallen sich ausscheidender Körper vom Schmp. 156° gewonnen wird. Die damals ausgesprochene Vermuthung, dass hier ein Campherpinacon vorliege, welchem die Formel $C_{20}H_{34}O_2$ zukommen würde, fand alsbald durch die Analyse und die Bestimmung des Moleculargewichts Bestätigung.

Eine nähere Untersuchung des nur in geringer Menge (etwa 6 pCt.) entstehenden Productes wurde aber erst unternommen, als die Firma Schimmel & Co. (Inhaber Gebr. Fritzsche), welche nach dem von mir angegebenen Verfahren²⁾ Borneol darstellte, mir durch Vermittlung meines Freundes Dr. J. Bertram in liberaler Weise eine grössere Menge des Nebenproductes zur Verfügung stellte. Gelegentlich eines Ausfluges der Nürnberger Naturforscher-Versammlung nach Erlangen habe ich im vergangenen Herbst über den Fortgang meiner bezüglichen Arbeiten berichtet.

Bald darauf hat nach einer gütigen brieflichen Mittheilung Hr. Prof. Dr. W. Koenigs den Körper vom Schmp. 156° ebenfalls erhalten, als er Campher in etwas anderer Weise mit Natrium reducirte. Für die grosse Bereitwilligkeit, mit welcher Hr. Prof. Koenigs sofort nach Kenntniss der mitgetheilten Umstände auf eine nähere Untersuchung verzichtete, spreche ich ihm auch hier meinen Dank aus. Im Interesse eines ungestörten Weiterarbeitens, welches bei beschränktem und unregelmässig zufließendem Ausgangsmaterial besonders erwünscht ist, möchte ich im Nachfolgenden kurz über den gegenwärtigen Stand der Versuche referiren. Eine eingehendere Darlegung und Erörterung der Resultate wird im Archiv der Pharmacie erfolgen.

Die Einwirkung verdünnter wässrig-alkoholischer Schwefelsäure lieferte ein Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen zeigten, dass kein einheitlicher Körper vorlag. Der Versuch, durch fractionirte Destillation im Vacuum eine Trennung herbeizuführen, hatte nur insofern Erfolg, als aus den Destillationsrückständen bei längerem Stehen ein Körper vom Schmp. 58° und der Zusammensetzung $C_{22}H_{36}O$ aus-

1) Diese Berichte 22, 912.

2) D. R.-P. 42458.

krystallisirte, der mit dem unten beschriebenen, auf andere Weise erhaltenen Körper vom Schmp. 58° identisch war. Es ist somit wahrscheinlich, dass in dem Oel ein Gemisch dieser Verbindung mit einem ebenfalls unten beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$ vorliegt; tatsächlich ist ein Gemisch beider Körper bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Salzsäure bildet aus Pinacon unter Wasserabspaltung ein Chlorid von der Formel $C_{20}H_{31}Cl$; es besitzt den Schmp. 75° . Es ist wie das Pinacon optisch-activ; das spezifische Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = +45^{\circ}$. Dasselbe Chlorid wird durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Phosphoroxchlorid auf Pinacon erhalten. In ganz ähnlicher Weise liefert Bromwasserstoff ein Bromid $C_{20}H_{31}Br$ vom Schmp. 103° .

Die Reaction mit Jodwasserstoff verläuft anders und wird weiter unten erwähnt werden.

Chlorid und Bromid bilden den Ausgangspunkt für eine Reihe von Derivaten, da das Halogen sehr reactionsfähig ist. Schon beim Erwärmen mit Alkoholen tritt Reaction ein, indem Halogen durch Methoxyl bezw. Aethoxyl etc. ersetzt wird.

Methylalkohol liefert so einen Methyläther $C_{31}H_{34}O$ vom Schmp. 98° . Das spezifische Drehungsvermögen dieses Körpers beträgt $[\alpha]_D = -80^{\circ}$. Aethylalkohol liefert den bereits oben bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erwähnten Aethyläther $C_{22}H_{36}O$ vom Schmp. 58° , Propylalkohol den Aether $C_{23}H_{38}O$ bei 86° schmelzend.

Durch Erhitzen mit Eisessig entsteht ein Acetat, $C_{22}H_{34}O$, das bei 74° schmilzt.

Man kann die Alkohole und Essigsäure auch schon in der Kälte mit den Halogenverbindungen umsetzen, wenn man bei den Alkoholen eine Lösung von Natrium in dem betreffenden Alkohol anwendet oder zu einer Lösung der Halogenverbindung und dem betreffenden Alkohol bezw. Eisessig in Aether Zinkstaub zusetzt. Die so erhaltenen Körper sind mit den oben erwähnten isomer, aber nicht identisch.

Der Methyläther schmilzt bei 67° und besitzt das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -133^{\circ}$. Der Schmelzpunkt des Aethyläthers ist 58° , der des Acetats 109° ; ein zweiter Propyläther wurde bis jetzt noch nicht erhalten. Diese Körper können leicht in ihre obigen Isomeren umgewandelt werden, jene jedoch nicht direct in diese. Indirect ist dies dadurch möglich, dass alle genannten Verbindungen durch Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid in das ursprüngliche Chlorid übergehen.

Feuchtes Silberoxyd ersetzt Chlor bezw. Brom der Halogenverbindungen durch Hydroxyl. Dasselbe Ziel wird durch Kaliumhydroxyd oder Wasser erreicht. Bei letzterem wird die Reaction

wieder durch Gegenwart von Zinkstaub eingeleitet. Die so erhaltene, bei 120° schmelzende Hydroxylverbindung wird durch Halogenwasserstoff oder Acetylchlorid wieder in die ursprüngliche Halogenverbindung verwandelt.

Mit Eisessig entstehen die beiden Acetate, und zwar in der Kälte das bei 109° , in der Hitze das bei 74° schmelzende. Essigsäureanhydrid dagegen lässt den Körper unverändert. Phenylisocyanat liefert eine Verbindung, $C_{27}H_{36}O_2N$, vom Schmp. 161° .

Der Versuch, auf gleiche Weise Halogen gegen Aminreste auszutauschen, missglückte, da nur Abspaltung von Halogenwasserstoff eintrat, so dass ein Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{30}$, vom Schmp. 56° entstand. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlorid kann auch durch Erhitzen mit Wasser oder besser Sodalösung auf 150° , selbst schon durch anhaltendes Sieden mit Toluol erreicht werden. Der Kohlenwasserstoff verhält sich wie eine ungesättigte Verbindung mit einer Doppelbindung, vermag also 1 Molekül Chlor- bzw. Bromwasserstoff, 1 Molekül Nitrosochlorid oder 2 Atome Brom aufzunehmen.

Die Addition oben genannter Halogenwasserstoffe liefert das Chlorid (Schmp. 75°) bzw. das Bromid (Schmp. 103°). Das Nitrosochlorid schmilzt unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 150° . Das durch Brom entstehende Dibromid besitzt den Schmp. 157° und wird durch Zinkstaub in Acetonlösung glatt in den Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{30}$, zurückverwandelt. Durch feuchtes Silberoxyd wird das Dibromid in ein Glycol vom Schmp. 150° übergeführt. Jodwasserstoff wird nur vorübergehend addirt; das Endproduct der Reaction ist ein Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{32}$, Schmp. 98° . Derselbe Körper entsteht auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinakon oder den Methyläther. Brom wirkt auf diesen Kohlenwasserstoff substituierend, wie die starke Entwicklung von Bromwasserstoff beweist. Es entsteht dabei ein Dibromid vom Schmp. 157° , dessen Identität mit obigem Bromid durch die glatte Ueberführung in den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$ mittels Zinkstaub bewiesen werden konnte.

Zur Klärung des Gebietes werden nach Einvernehmen mit Hrn. Prof. Koenigs auch die Pinakone verwandter Ketone dargestellt und zur Untersuchung herangezogen werden. Bei den Versuchen beteiligten sich im Laufe der Zeit die HH. Dr. Voit, Dr. Thiel und Dr. Gallas¹⁾; insbesondere sind dieselben durch meinen Privatassistenten Hrn. Dr. Stock gefördert worden.

¹⁾ Inaug.-Diss. Erlangen 1894.