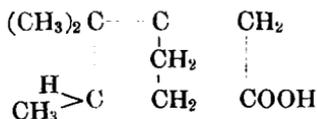


73. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

[IV. Mittheilung.]

(Aus dem Berl. I. chem. Univ.-Laborat.; vorgetr. in der Sitzung v. Verfasser.)

In den ersten drei Mittheilungen über die von mir ausgeführten Campheruntersuchungen habe ich über die Verbindungen der α - und β -Campholenreihe, sowie über Isoaminocampher berichtet. Die Verbindungen der α - und β -Campholenreihe sind ungesättigt und enthalten eine Aethylenbindung. Es ist bisher nicht gelungen, diese Aethylenbindung durch Anlagerung von Wasserstoff aufzuheben und auf diesem Wege entsprechend gesättigte Körper zu erhalten. Gesättigte Verbindungen, welche als Substitutionsproducte der hypothetischen, nach dem Schema:



zusammengesetzten Dihydrocampholensäure anzusehen sind, lassen sich indessen ohne Schwierigkeit gewinnen.

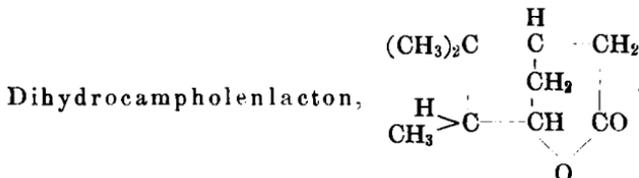
Dihydrocampholenverbindungen.

Einige von den hierher gehörigen Verbindungen habe ich bereits beschrieben; es sind dies:

- die α -Dioxydihydrocampholensäure¹⁾,
- » β - » » »²⁾,
- » *l*-Pinonsäure³⁾, bezw. die Pinonsäuren,
- » Campholonsäure⁴⁾,

ferner das durch Umlagerung von Isoaminocampher leicht entstehende Dihydrocampholenimid und das durch Addition von Wasser daraus sich bildende Oxydihydrocampholenamid⁵⁾.

Am leichtesten lässt sich die folgende Dihydrocampholenverbindung erhalten:



Dasselbe entsteht bei allen Zersetzungen des Campherroxims durch starke Säuren als Neben- oder Hauptproduct. Zersetzt man z. B.

1) Diese Berichte 29, 3014.

2) Diese Berichte 30, 247.

3) Diese Berichte 29, 3015.

4) Diese Berichte 30, 252.

5) Diese Berichte 30, 328, 329.

Campheroxim mit mässig concentrirter Schwefelsäure, fügt darauf Wasser hinzu und kocht längere Zeit, so wird das Oxim mit fast quantitativen Ausbeuten in Dihydrocampholenlacton umgewandelt. Das Campheroxim wird dabei zunächst in α -, sodann in β -Nitril übergeführt, welches zu β -Campholenamid verseift wird. Aus letzterem entsteht durch Condensation Isoaminocampher, dessen wässrige, überschüssige Säure enthaltende Salzlösung unter Abspaltung eines Ammoniaksalzes Dihydrocampholenlacton liefert.

Quantitativ sind auch die beiden Campholensäuren durch kurzes Aufkochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Dihydrocampholenlacton umzuwandeln. Die Ueberführung der beiden Campholensäuren in Dihydrocampholenlacton durch alkalische Agentien erfolgt dagegen äusserst langsam, noch etwas leichter bei der β -Säure als bei der α -Säure. Es resultirt dabei zunächst Oxydihydrocampholensäure, welche, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, unter der Einwirkung überschüssiger Säuren — besonders in unreinem Zustande — sehr bald in das Lacton übergeht. Sowohl bei Anwendung alkoholischer als auch wässriger Alkalilauge habe ich jedoch selbst nach tagelangem Kochen aus α - und β -Campholensäure nur äusserst geringe Mengen des Dihydrocampholenlactons gewonnen.

Dem auf die eine oder andere Weise dargestellten Lacton haften gewöhnlich die beiden Campholensäuren mit grosser Hartnäckigkeit an. Ausserdem entstehen gewisse Mengen von β -Campholensäure immer, wenn man die Oxydihydrocampholensäure schnell erhitzt, und in noch etwas grösserer Menge beim Behandeln derselben mit Schwefelsäure neben dem sich als Hauptproduct bildenden Dihydrocampholenlacton.

Zum Zwecke der Reinigung ist das rohe Lacton nach dem Verdünnen mit etwas Aether zunächst mit schwacher Alkalilauge, zur Entfernung saurer Beimengungen, und alsdann mit verdünnten Mineralsäuren, zur Entfernung vorhandenen Isoaminocampfers, zu schütteln.

Das Lacton wird alsdann durch Kochen mit etwa einem Drittel seines Volums 30-procentiger Natronlauge in das Natriumsalz der Oxydihydrocampholensäure übergeführt. Die Einwirkung erfolgt ziemlich schnell und heftig.

Das Lacton wird von der Natronlauge aufgenommen, indem eine klare Lösung entsteht, welche beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Noch ehe das Product fest wird, fügt man zweckmässig wenig Alkohol hinzu und fällt mit Aether, wobei ein, Natronhydrat im Ueberschuss enthaltendes Natriumsalz der Oxydihydrocampholensäure sich in blendend weissen, bei 89° schmelzenden, langen Prismen ausscheidet. Ich habe die Bildung dieses eigenartigen basischen Salzes von sehr constantem Schmelzpunkte bereits bei dem Nachweis einer Verunreinigung der Campholensäuren mit Dihydro-

campholenlacton erwähnt. Wenn man aus der Lösung des eben erwähnten Salzes das überschüssige Natronhydrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und alsdann mit Aether fällt, so erhält man das normale Natriumsalz der Oxydihydrocampholensäure, welches nicht schmilzt, selbst wenn man die Temperatur bis auf 250° steigert. Aus der wässrigen Lösung des einen oder anderen Natriumsalzes fällt verdünnte Schwefelsäure bei vorsichtigem Neutralisiren die feste Oxydihydrocampholensäure, welche durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, wie auch bei längerem Stehen in Dihydrocampholenlacton und Wasser zerfällt, indem gleichzeitig, zumal bei der durch verdünnte Schwefelsäure bewirkten Umwandlung, immer gewisse Mengen von β -Campholensäure entstehen. Ich hatte anfangs angenommen, dass das auf die angegebene Weise aus krystallisirter Oxydihydrocampholensäure dargestellte Dihydrocampholenlacton völlig rein und frei von Campholensäuren sein müsse. Diese Ansicht hat sich aber im Verlauf der jahrelang fortgesetzten Versuche schliesslich als unzutreffend erwiesen.

Die im Dihydrocampholenlacton vorhandenen Antheile von α - und β -Campholensäure werden am besten in Form ihrer Ammoniaksalze abgeschieden. Man löst das unreine Lacton in Aether, leitet gasförmiges Ammoniak ein und filtrirt darauf von dem ausgeschiedenen Ammoniaksalze ab. Die Aetherlösung wird zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, der Aether abgedunstet, und das zurückbleibende Dihydrocampholenlacton unter vermindertem oder bei gewöhnlichem Druck übergiesiedet. Die letztere Art der Reinigung (durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung) muss jedoch mehrfach wiederholt werden, wenn die völlige Abtrennung der Campholensäuren gelingen soll.

Geringe Mengen von Campholensäuren, welche im Dihydrocampholenlacton zurückbleiben, scheinen bei der Destillation des Lactons eine partielle Umlagerung desselben in β -Campholensäure zu bewirken; denn ein Dihydrocampholenlacton, in dessen ätherischer Lösung durch Einleiten von Ammoniak kaum eine Trübung hervorgerufen wird, ergiebt nach der Destillation bei der erneuten Behandlung mit Ammoniak einen erheblichen Niederschlag von β -campholensaurem Ammoniak. Dihydrocampholenlacton lässt sich dagegen völlig unverändert destilliren, nachdem die Abscheidung der letzten Spuren anhaftender Campholensäuren gelungen ist. In diesem Falle ist nach der Destillation keine Spur von Campholensäure mehr nachzuweisen.

Die frühere Angabe, dass Dihydrocampholenlacton bei der Destillation in β -Campholensäure übergehe, ist im Sinne des oben Ausgeführten zu berichtigen.

Das reine Dihydrocampholenlacton ist eine optisch völlig inactive Verbindung. Bei der Darstellung von Dihydrocampholenlacton, zu-

mal aus einem α -Campholensäure haltigen Ausgangsmaterial, bin ich oft einem Präparat begegnet, welches noch eine schwache Rechtsdrehung zeigte und diese nach wiederholter Reinigung beibehielt.

Dieselbe Beobachtung hat A. Béhal¹⁾ gemacht und ist dadurch zu der Ansicht geführt worden, dass er ein optisch schwach actives und ein inactives Dihydrocampholenlacton erhalten habe. Diese Ansicht ist irrig. Denn es ist mir in allen Fällen schliesslich gelungen, ein optisch völlig inactives Präparat zu gewinnen, nachdem daraus auf dem beschriebenen Wege die letzten, äusserst hartnäckig anhaftenden Spuren von α -Campholensäure entfernt worden waren.

Das reine Dihydrocampholenlacton ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem, aber charakteristischem Geruch, welches bei niederer Temperatur zu farrenkrautartigen, bereits gegen 30° wieder schmelzenden Krystallen erstarrt. Es wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht aufgenommen; es siedet unter Atmosphärendruck bei 256° und unter 18 mm Druck bei 139° . Mit wasserfreiem Chlorcalcium bildet es eine Doppelverbindung, welche als feste, weisse Krystallmasse erhalten werden kann. Daraus spaltet sich beim Erhitzen Dihydrocampholenlacton wieder ab, wird aber unter diesen Umständen immer theilweise zersetzt.

Dihydrocampholenlacton ist eine äusserst beständige Substanz, welche sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure löst und auch bei kurzem Erwärmen dieser Lösung nicht sofort verändert wird. Wenn man die Schwefelsäurelösung auf Eis ausgiesst, so scheidet sich das Lacton als feste, wachsartige, bei 32° schmelzende Masse ab, welche in Aether aufgenommen werden kann und beim Verdunsten des Aethers in festem Zustande zurückbleibt. Wenn man das so behandelte feste Lacton einige Zeit sich selbst überlässt, so verflüssigt es sich zum Theil, was vielleicht darauf beruht, dass kleine Mengen von Lacton durch Anziehen von Feuchtigkeit in Oxydihydrocampholensäure übergehen. Das aus der Schwefelsäurelösung erhaltene feste Dihydrocampholenlacton lässt sich absaugen, mit wenig Aether waschen, und siedet scharf bei 256° . Das Destillat erstarrt beim Erkalten wieder nur theilweise, wie das Dihydrocampholenlacton, welches man nicht durch Aufnehmen in concentrirter Schwefelsäure gereinigt hat.

Analyse: Ber. f. $C_{10}H_{16}O_2$.

Procente: C 71.43, H 9.53.

Gef. » » 71.32, 71.04, » 10.11, 9.44.

Vol.-Gew. 1.0303.

Brechungsindex n_D 1.46801.

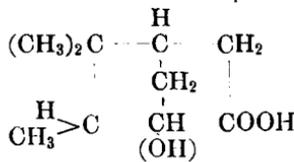
Mol.-Refr. berechnet f. $C_{10}H_{16}O_2$ ohne n_D : 45.79.

Gefunden: 45.53.

¹⁾ Comp. rend. 119, 799; 120, 1167.

Es ist oft versucht worden, das Dihydrocampholenlacton durch reducirende Agentien in die gesättigte, noch hypothetische Dihydrocampholensäure umzuwandeln, bis jetzt aber ohne Erfolg.

Oxydihydrocampholensäure (Syn-Oxydihydrocampholensäure),



Diese Säure wird aus dem Dihydrocampholenlacton in der bereits beschriebenen Weise durch Kochen mit Natronlauge dargestellt. Das basische, bei 89° schmelzende Natriumsalz lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkoholäther unschwer reinigen. Die aus der wässrigen Lösung dieses Salzes durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedene krystallisirte Oxysäure wird auf dem Saugfilter von der Flüssigkeit getrennt. Sie kann auf einem Thonteller getrocknet werden, wenn sie annähernd rein ist, sonst zerfließt sie dabei. Die getrocknete Säure wird in Aether gelöst und aus dieser Lösung mit Ligroin in feinen, weissen Nadeln gefällt. Auch in Benzol ist sie bei vorsichtigem Erwärmen unverändert löslich, zerfällt aber sofort in Lacton und Wasser, wenn die Temperatur zu rasch gesteigert wird. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 105°. Sie ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigäther und Chloroform, etwas schwerer in Benzol. Die Verbindung, selbst in reinem Zustande, kann nicht längere Zeit unverändert aufbewahrt werden, sondern zerfällt dabei in Wasser und Lacton. Diese Zersetzung tritt augenblicklich ein, wenn man die Oxysäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Aus einer ätherischen Lösung der Oxydihydrocampholensäure wird durch gasförmiges Ammoniak das bei 138° schmelzende Ammoniaksalz derselben gefällt. Das Ammoniaksalz lässt sich nicht durch Erhitzen im geschlossenen Rohr in das Amid der Oxydihydrocampholensäure umwandeln, sondern zerfällt, wenn man die Temperatur auf über 200° steigert, in Ammoniak, Wasser und Lacton.

Analyse: Ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$.

Procente: C 64.52, H 9.67.

Gef. " " 64.31, " 9.68.

Das neutrale Natriumsalz der Oxydihydrocampholensäure ist in der bereits erwähnten Weise durch Einleiten von Kohlensäure in die alkoholische Lösung des basischen Natriumsalzes, Abfiltriren und Ausfällen mit Aether dargestellt worden. Es lieferte bei der Natriumbestimmung die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}O_3Na$.

Procente: Na 11.06,

Gef. » » 11.01.

Anti-Oxydihydrocampholensäure.

Die soeben beschriebene Oxydihydrocampholensäure ist eine δ -Oxysäure. Da dieselbe mit grösster Leichtigkeit in das entsprechende Lacton übergeht, müssen sich in ihrem Molekül die Hydroxylgruppe und die Seitenkette $CH_2 \cdot CO_2H$ in Cis-Stellung zu einander befinden. Aus diesem Grunde kann man die betreffende Oxysäure auch als Syn-Oxydihydrocampholensäure bezeichnen.

Eine δ -Oxydihydrocampholensäure, in welcher die Hydroxylgruppe und die Seitenkette $CH_2 \cdot CO_2H$ in Cis-Trans-Stellung zu einander stehen müssen, und die man daher Anti-Oxydihydrocampholensäure nennen kann, entsteht, wenn man Pinonsäure mit concentrirtem alkoholischen Kali mehrere Stunden im Einschlussrohr auf 280° erwärmt. Dieselbe bildet weisse Nadeln von nahezu demselben Aussehen wie die Syn-Oxydihydrocampholensäure; sie unterscheidet sich davon aber scharf dadurch, dass sie sich unzersetzt destilliren lässt, beim Erhitzen also nicht unter Lactonbildung Wasser abspaltet. Durch oxydirende Agentien lässt sich ferner die Anti-Verbindung in Pinonsäure zurückverwandeln. Der Schmelzpunkt der Anti-Oxydihydrocampholensäure liegt nahezu bei derselben Temperatur wie der der Synmodification. In der Abhandlung über Pinen werden F. W. Semmler und ich auf die Anti-Oxydihydrocampholensäure zurückkommen.

Umwandlung von Dihydrocampholenlacton in β -Campholensäure.

Dihydrocampholenlacton lässt sich, wie aus der vorstehenden Schilderung erhellt, mit grosser Leichtigkeit in die bei 105° schmelzende Oxydihydrocampholensäure überführen, welche sowohl beim Erhitzen als auch bei Berührung mit überschüssigen Säuren unter Wasserabspaltung in das Lacton zurückverwandelt wird. Daneben entstehen aber immer gewisse Mengen von β -Campholensäure, namentlich wenn die Wasserabspaltung unter Einwirkung von Mineralsäuren erfolgt oder in dem der Destillation unterworfenen Lacton Spuren von Campholensäure vorhanden waren. Die gebildete β -Campholensäure ist auf dem mehrfach beschriebenen Wege von dem Dihydrocampholenlacton, nämlich durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die ätherische Lösung beider Verbindungen, zu trennen. Wenn man das Lacton wiederholt in Oxysäure umwandelt, daraus durch Schwefelsäure Wasser abspaltet, das resultirende Gemenge von Dihydrocampholenlacton und β -Campholensäure destillirt und die ätherische Lösung des Destillats mit Ammoniak fällt, so gelingt es schliesslich, einen wesentlichen Theil des Dihydrocampholenlactons in β -Campholensäure überzuführen. Diese

Darstellungsweise der β -Campholensäure ist aber umständlich; die Verbindung kann weit leichter aus β -Campholennitril, bezw. aus β -Campholenamid gewonnen werden.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Syn-Oxydihydrocampholensäure.

Ein wässrige Auflösung von oxydihydrocampholensaurem Natrium entfärbt Kaliumpermanganat in der Kälte nicht und wirkt selbst beim Kochen nur langsam reducierend darauf ein, indem Producte einer weitgehenden Zersetzung, wie Essigsäure, Oxalsäure, Isobuttersäure und anscheinend Methylisopropylketon $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ entstehen. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass die in der Oxyssäure vorhandenen tertiären Wasserstoffatome gleichzeitig angegriffen werden, was den alsbaldigen Zerfall des Moleküls in die soeben erwähnten organischen Verbindungen zur Folge haben muss.

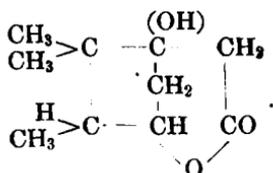
Oxydation des Dihydrocampholenlactons mit Kaliumpermanganat.

Ebenso beständig, wie die Oxyssäure, verhält sich das Lacton gegen Kaliumpermanganat; es liefert dabei die nämlichen Oxydationsproducte. Dies ist verständlich, da das Lacton an und für sich sehr beständig ist und unter der Einwirkung alkalischer Kaliumpermanganatlösung zunächst in Syn-Oxydihydrocampholensäure übergeht.

Oxydation des Dihydrocampholenlactons mittels Chromsäuregemisch.

Weit einfacher verläuft die Einwirkung von Chromsäuregemisch auf das Lacton. Bereits in einer im Jahre 1895 veröffentlichten Abhandlung¹⁾ habe ich angegeben, dass dasselbe Dihydrocampholenlacton in ein um 144° schmelzendes Oxlacton umwandelt, und dass bei stärkerer Einwirkung des genannten Oxydationsmittels aus dem Oxlacton Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und Terebinsäure entstehen. Die erste Angabe, d. h. die Bildung des bei 144° schmelzenden Lactons, ist richtig; die zweite Angabe aber, dass aus diesem Oxlacton bez. direct aus Dihydrocampholenlacton Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und Terebinsäure nebeneinander entstehen, hat sich bei später angestellten, häufig wiederholten Versuchen als unzutreffend erwiesen. Es hat sich vielmehr ergeben, dass die Bildung der letztgenannten drei Säuren aus Dihydrocampholenlacton nur erfolgt, wenn demselben noch α -Campholensäure beigemischt ist. Aus reinem Dihydrocampholenlacton ist unter den angegebenen Bedingungen wohl das bei 144° schmelzende Oxlacton, nicht aber Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure oder Terebinsäure zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2174.

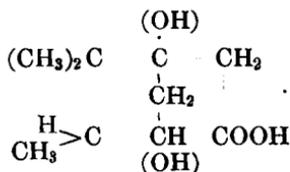
β -Oxydihydrocampholenlacton,

Wenn man 20 Theile Dihydrocampholenlacton in 200 Theilen Wasser suspendirt und dazu langsam eine Auflösung von 15 Theilen Chromsäure und 23 Theilen Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser tropfen lässt, so geht die Oxydation nur langsam von Statten und ist erst nach zweitägigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Aether entzieht dem Reaktionsgemisch ein Oxydationsproduct, welches bei dem Verdunsten des Lösungsmittels als weisse Krystallmasse zurückbleibt, die sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in weissen Krystallschuppen vom Schmp. 144° und Sdp. 273—275° erhalten lässt. Die Verbindung ist schwer löslich selbst in heissem Wasser, wird aber von den übrigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht aufgenommen. Sodalösung und selbst verdünnte Natronlauge wirken darauf bei gewöhnlicher Temperatur nicht ohne Weiteres ein. Die Verbindung wird durch dieses Verhalten und die hierunter erwähnte Umwandlung in eine Oxysäure als Lacton gekennzeichnet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Procente: C 65.16, H 8.59

Gef. » » 65.37, » 9.09.

 β - δ -Dioxydihydrocampholensäure,

Wenn man das obige Oxydihydrocampholenlacton mit Alkalilauge erwärmt, so löst es sich auf, und aus der erkalteten Lösung fallen Säuren eine äusserst unbeständige Dioxysäure, welche von mir früher als Syndioxydihydrocampholensäure bezeichnet worden ist¹⁾, welche aber nach den neuerdings damit angestellten Versuchen eine andere Constitution hat, als ich früher annahm. Die Säure krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln und spaltet unter Rückbildung des Oxy lactons, aus welchem sie entstanden ist, so leicht Wasser ab, dass es nicht gelungen ist, bei der Analyse derselben scharfe Zahlen zu erhalten. Der Schmelzpunkt der Dioxysäure schwankt aus den erwähnten Gründen je nach den Bedingungen, unter denen sie dargestellt wurde. Er ist, wie früher angegeben, zuweilen bei 91°, mehrfach aber auch zwischen 91—127° beobachtet worden. Diese Erscheinung beruht

¹⁾ Diese Berichte 28, 2174.

zweifellos auf der partiellen Rückbildung von Oxylacton aus der Dioxysäure beim Trocknen derselben.

Die Oxydation der Dioxysäure mit Kaliumpermanganat lieferte nur weitgehende Oxydationsproducte, wie Essigsäure, Isobuttersäure u. s. f.

Die Oxydation des bei 144° schmelzenden Oxydihydrocampholenlactons mittels Chromsäuregemisches ergab ebenfalls nur weitgehende Abbauproducte. Eine Verbindung mit 10, 9, 8, oder 7 Kohlenstoffatomen war nicht zu fassen.

Umwandlung des Oxydihydrocampholenlactons in Nitrodihydrocampholenlacton.

Das bei 144° schmelzende Oxylacton wird von concentrirter Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.27) unschwer angegriffen. Es löst sich zunächst darin auf und wird unter Entwicklung rother Dämpfe grossentheils zu weitgehenden Oxydationsproducten, wie Kohlensäure und Wasser, verbrannt. Verdünnt man die Salpetersäurelösung nach dem Aufhören der Reaction mit Wasser, so wird daraus das in reinem Zustande bei 175° schmelzende Nitrodihydrocampholenlacton gefällt.

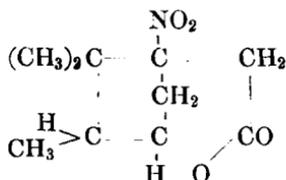
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}NO_4$.

Procente: C 56.34, H 7.04.

Gef. » » 55.59, » 7.01.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure ist also das Oxydihydrocampholenlacton in Nitrodihydrocampholenlacton unter Austausch der Hydroxylgruppe gegen die Nitrogruppe übergegangen. Dieser Austausch wird sich voraussichtlich nicht in einfacher Weise, sondern wahrscheinlich unter Abspaltung von Wasser und Addition der Elemente der salpetrigen Säure vollziehen; er ist bemerkenswerth, weil er darauf hinweist, dass im Oxydihydrocampholenlacton die Hydroxylgruppe dieselbe Stellung einnimmt, wie die Nitrogruppe in dem Nitrodihydrocampholenlacton.

Nitrodihydrocampholenlacton,



Diese Verbindung ist zuerst Kachler und Spitzer¹⁾ aus roher Campholensäure dargestellt und auch von Zürrer²⁾ untersucht worden. Sie ist von diesen Forschern als Nitrocampholensäure be-

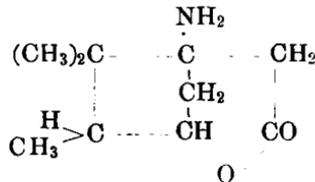
¹⁾ Monatsb. 4, 648.

²⁾ Diese Berichte 18, 2228.

schrieben. Ihre Bildung aus roher Campholensäure ist leicht verständlich, wenn man sich daran erinnert, dass dieselbe in der Regel fertig gebildetes Dihydrocampholenlacton enthält und unter der Einwirkung von Mineralsäuren mit grosser Leichtigkeit in Dihydrocampholenlacton übergeht. Später haben Béhal und Blaise¹⁾ die nämliche Verbindung von Neuem untersucht und dieselbe zutreffend als Lacton erkannt. Durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf β -Campholensäure erhielten diese Forscher ein bei $134\frac{1}{2}^{\circ}$ schmelzendes blaugefärbtes Nitrosoderivat des Dihydrocampholenlactons, das sich im diffusen Tageslichte allmählich verfärbte; bei stärkerer Einwirkung von Untersalpetersäure entstand daraus das Nitrodihydrocampholenlacton.

Das Nitrodihydrocampholenlacton lässt sich am leichtesten gewinnen, wenn man 10 Theile reines Dihydrocampholenlacton mit 5 Theilen Wasser und 10 Theilen concentrirter Salpetersäure (Vol. Gew. 1.4) übergiesst und in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, bis Reaction eintritt. Nach Ablauf derselben giesst man den Inhalt der Schale in Wasser und kühlt ab, wobei die am Boden des Gefässes abgeschiedene ölige Schicht zu einer gelblichen, krystallinischen Masse erstarrt. Sie wird auf einen Thonteller gestrichen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Den Schmelzpunkt der Verbindung habe ich übereinstimmend mit Béhal und Blaise bei 175° beobachtet, also etwas höher, als Kachler und Spitzer angeben ($163 - 164^{\circ}$).

Aminodihydrocampholenlacton,



Unter der Einwirkung reducirender Agentien, namentlich von Zinn und Eisessig, geht das Nitrodihydrocampholenlacton, wie bereits Kachler und Spitzer²⁾ und neuerdings Béhal und Blaise³⁾ constatirt haben, in Aminodihydrocampholenlacton über. Den Schmelzpunkt des Chlorhydrates der genannten Base habe ich übereinstimmend mit den genannten Forschern bei 250° beobachtet.

Aus dieser Base sollte bei der Einwirkung von salpetriger Säure das beschriebene Oxydihydrocampholenlacton vom Schmp. 144° entstehen. Merkwürdiger Weise findet aber unter diesen Bedingungen nicht nur ein Austausch der NH_2 -Gruppe gegen eine Hydroxylgruppe,

¹⁾ Compt. rend. 121, 258.

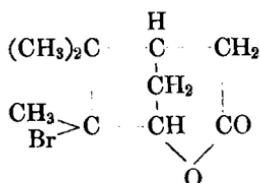
²⁾ Monatshefte 4, 650.

³⁾ Compt. rend. 121, 258.

sondern gleichzeitig Wasserabspaltung statt, und als Endproduct der eintretenden Reactionen erhält man das weiter unten charakterisirte, durch einen eigenartigen Cumaringeruch ausgezeichnete Campholenlacton, in ähnlicher Weise, wie aus Aminocampher Camphenon entsteht¹⁾.

Einwirkung von Brom auf α -Campholensäure.

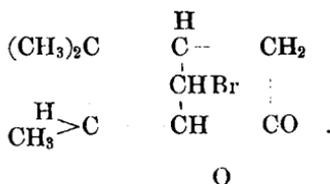
Wenn man zu einer Auflösung von 1 Mol. α -Campholensäure in Chloroform eine Chloroformlösung, die 1 Mol. Brom enthält, tropfen lässt, so entwickelt sich nach kurzer Zeit Bromwasserstoff, und bei dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein öliges Lacton voraussichtlich von der Formel:



zurück.

Es ist bislang nicht gelungen, diese Verbindung scharf zu charakterisiren oder gut krystallisirende Derivate derselben zu erhalten. Die unter Bromwasserstoffabspaltung erfolgende Bildung eines bromhaltigen Lactons weist indessen von Neuem darauf hin, dass die Lactone der Dihydrocampholenreihe δ -Lactone sind.

γ -Bromdihydrocampholenlacton aus β -Campholensäure.



Man gewinnt die betreffende Verbindung auf folgendem Wege:

Zu einer Auflösung von 100 Theilen reiner β -Campholensäure in 300 ccm Chloroform fügt man tropfenweise eine Auflösung von 90,6g Brom in 100 ccm Chloroform. Die rothe Lösung wird bald entfärbt. Nachdem man einen Theil des Broms hinzugefügt hat, tritt heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Ist alles Brom zugesetzt, so überlässt man das Reaktionsgemisch sich selbst, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Behufs Entfernung des gebildeten Bromwasserstoffs saugt man mehrere Stunden einen trockenen Luftstrom durch die Lösung, verdampft das Chloroform und erhält einen öligen Rückstand, der nach einiger Zeit zu einer hellgelben, strahlig-

¹⁾ Angeli, diese Berichte 26, 1718.

krystallinischen Masse von eigenthümlichem Pfefferminzgeruch erstarrt. Die Krystalle werden durch Aufstreichen auf Thon von anhaftenden öligen Verunreinigungen befreit und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Das auf diese Weise gewonnene Bromlacton bezeichne ich als γ -Bromdihydrocampholenlacton, weil sich darin das Brom in γ -Stellung zu der Carbonylgruppe befindet.

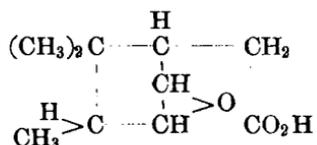
Das Bromlacton bildet concentrisch gruppirt Prismen, welche leicht löslich in Alkohol, Aether und auch Ligroin sind und bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnter Natronlauge nicht angegriffen werden. Die Verbindung schmilzt bei 146° , indem sie sich unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Sie entsteht auch, wenn man zu einer Auflösung von β -Campholensäure (1 Mol.) in überschüssiger Sodalösung eine Auflösung von 1 Mol. Brom in Natronlauge hinzufügt, und scheidet sich dabei als gelbe Masse ab, die sofort in Aether aufgenommen werden muss, da sie sich sonst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis leicht zersetzt.

Lässt man auf β -Campholensäure einen grossen Ueberschuss alkalischer Bromlösung wirken, so findet Oxydation sowie Abspaltung von Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff statt, und das Endproduct der Reaction ist die bei 175° schmelzende lactonartige Verbindung, welche mit so grosser Leichtigkeit unter der Einwirkung alkalischer Bromlösung aus Isocampherphoron¹⁾ entsteht und noch nicht näher untersucht worden ist.

Brombestimmung im γ -Bromdihydrocampholenlacton: Ber. für $C_{10}H_{15}BrO_3$.

Procente: C 32.29.
Gef. » » 32.32.

Campholenoxydsäure aus γ -Bromdihydrocampholenlacton,



Wenn man das auf die eine oder andere Weise gewonnene γ -Bromdihydrocampholenlacton mit concentrirter Kalilauge übergiesst, so tritt nach kurzer Zeit spontane Erwärmung ein, und die Substanz geht in Lösung, indem sich das Kaliumsalz der Campholenoxydsäure bildet. Ebenso leicht wie durch Kalilauge kann man das Bromlacton auch durch Kochen mit Barytwasser in die Campholenoxydsäure überführen. Die letztere scheidet sich auf Zusatz von Mineralsäuren zu ihrer alkalischen Lösung in weissen Krystallnadeln ab, die man

¹⁾ Diese Berichte 30, 258.

abfiltrirt; der Rest der gebildeten Campholenoxydsäure lässt sich durch Ausäthern der sauren Lösung entziehen.

Die Ausbeute an Campholenoxydsäure beträgt etwa 60 pCt. vom Gewichte der zu dem Versuche angewandten β -Campholensäure.

Leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Ligroin, lässt sich die Campholenoxydsäure am besten aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiren und wird hierbei in centrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte 128—129° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$.

Procente: C 65.22, H 8.70,

Gef. » » 65.08, 64.81, » 9.05, 8.63.

Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure werden durch Kupferacetat, Bleiacetat, Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Chlorzink die entsprechenden Metallsalze gefällt. Das Silbersalz wurde analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}O_3Ag$.

Procente: Ag 37.11,

Gef. » » 37.31.

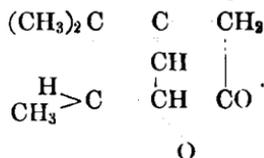
Das Natriumsalz ist in überschüssiger Natronlauge schwer löslich.

Die Säure ist einbasisch wie durch Titration festgestellt wurde.

Durch die mitgetheilten Daten ist die Formel der betreffenden Säure als $C_{10}H_{16}O_3$ mit Sicherheit festgestellt.

Die Campholenoxydsäure ist eine gesättigte Verbindung, denn sie entfärbt weder Chamäleonlösung noch Bromwasser sofort. Sie ist mit der Pinonsäure isomer, aber keine Ketonsäure, da sie weder mit Hydroxylamin, noch mit Bromphenylhydrazin, noch mit Semicarbazidchlorhydrat reagirt. Sie kann eine alkoholische Hydroxylgruppe nicht enthalten, da sie kein Acetyl- bzw. Benzoyl-Derivat liefert. Auch sollte sich in diesem Falle das Hydroxyl in einem ungesättigten Säurerest vorfinden, was mit dem Verhalten der Säure gegen Kaliumpermanganat und Brom nicht im Einklang steht.

Campholenlacton aus Campholenoxydsäure.



Campholenoxydsäure erleidet eine sehr merkwürdige Umwandlung, wenn man sie mit Säuren kocht oder sie der trockenen Destillation unterwirft. Unter lebhaftem Sieden spaltet sich dabei Wasser ab, und unter 28 mm Druck geht bei 160—161° ein wasserhelles Oel über, welches beim Abkühlen in einer Kältemischung zu einer weissen

krystallinischen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle liegt bei 32—34°. Die neue Verbindung wird von Alkalilauge oder Sodalösung in der Kälte nicht aufgenommen. Sie ist ein Lacton, löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und ist durch einen eigenartigen Cumaringeruch ausgezeichnet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$.

Procente: C 72.29, H 8.43.

Gef. » » 72.00, » 8.67.

Dieses Lacton, welches ich als Campholenlacton bezeichne, verhält sich bei der Behandlung mit warmer Kalilauge besonders bemerkenswerth. Es wird dabei nicht, wie man erwarten sollte, in eine Oxycampholensäure übergeführt, sondern es wird die gesättigte Campholenoxydsäure zurückgebildet, aus welcher das ungesättigte Campholenlacton unter Wasserabspaltung entstanden war.

Campholenlacton aus Nitrodihydrocampholenlacton.

Das beschriebene Campholenlacton ist identisch mit einem Lacton, welches Béhal und Blaise¹⁾ durch Abspaltung von salpetriger Säure aus Nitrodihydrocampholenlacton hergestellt haben. Die genannten Forscher geben zwar an, dass dieses Lacton unter 17 mm Druck bei 193° siede. Ich habe diesen Versuch wiederholt und constatirt, dass bei dem Erhitzen von Nitrodihydrocampholenlacton mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung ein fast farbloses Oel entsteht, welches beim Abkühlen nicht sofort erstarrt, durch Aussieden im luftverdünnten Raume aber gereinigt werden kann. Die Verbindung siedet unter 28 mm Druck bei 160°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und zeigt alle Eigenschaften des durch trockene Destillation der Campholenoxydsäure erhaltenen Campholenlactons und namentlich auch den charakteristischen Cumaringeruch.

Campholenoxydsäure aus Nitrodihydrocampholenlacton.

Béhal und Blaise haben bereits beobachtet, dass das Lacton, welches aus Nitrodihydrocampholenlacton unter Abspaltung von salpetriger Säure entsteht, bei dem Erhitzen mit Alkalilauge in eine nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzte bei 126—128° schmelzende Säure übergeht. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass das auf dem soeben angegebenen Wege erhaltene Lacton durch Kochen mit Alkali in die oben beschriebene Campholenoxydsäure umgewandelt wird.

¹⁾ Compt. rend. 121, 258.

Oxydation der Campholenoxydsäure.

Dimethyl-3-hexanon-2-säure aus Campholenoxydsäure,



Die Campholenoxydsäure lässt sich zu Dimethylhexanonsäure abbauen; die besten Resultate wurden bei Anwendung von Chromsäure und Schwefelsäure als Oxydationsmittel gewonnen. Der Versuch wurde, wie folgt, ausgeführt:

2 Theile reiner Campholenoxydsäure wurden in 50 ccm heissen Wassers vertheilt und mit einer Mischung von 3.2 Theilen Chromsäure und 10 Theilen 50procentiger Schwefelsäure erhitzt. Nach etwa 7 Stunden war die Chromsäure völlig reducirt. Aether entzog der grünen Lösung ein wasserhelles Oel, welches zu etwa 50 pCt. in Natronlauge löslich war. Der in Natronlauge unlösliche Theil erwies sich als Campholenlacton, welches, wie schon bemerkt, unter der Einwirkung von Säuren leicht aus Campholenoxydsäure entsteht. Der in Alkali lösliche Theil wurde durch Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure und Ausäthern isolirt und zeigte die Eigenschaften einer Ketonensäure. Aus der alkoholischen Lösung derselben wurde durch eine Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung das bei 186—7° schmelzende Semicarbazon der Dimethyl-3-hexanon-2-säure abgeschieden, welches in feinen federartigen Nadeln krystallisirte und die bereits früher¹⁾ beschriebenen Eigenschaften zeigte.

Stickstoffbestimmung: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$.

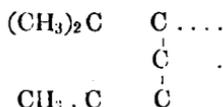
Procente: N 19.53.

(Gef. » » 19.30.)

Die aus dem soeben erwähnten Semicarbazon durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure regenerirte Dimethylhexanonsäure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ wurde durch Ausäthern der sauren Flüssigkeit und Verdunsten des Lösungsmittels als öliger Rückstand erhalten, welcher zu concentrischen Nadeln erstarrte. Dieselben zeigten nach dem Reinigen den bei 48° liegenden Schmelzpunkt der Dimethylhexanonsäure und alle übrigen von dieser Säure angegebenen Eigenschaften²⁾.

Constitution der Dihydrocampholenverbindungen.

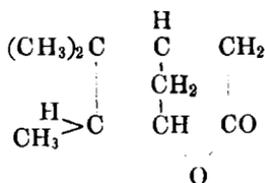
Dihydrocampholenlacton ist in β -Campholensäure überzuführen, enthält also noch den für die Campholenverbindungen charakteristischen Fünftring:



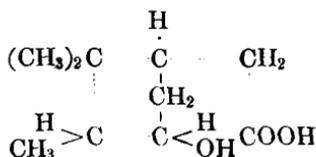
¹⁾ Diese Berichte 30, 253.

²⁾ ebendasselbst.

Da sich das Dihydrocampholenlacton mit gleicher Leichtigkeit aus der α - und β -Campholensäure bildet, so ist es als δ -Lacton anzusprechen. Es ist ferner eine völlig gesättigte Verbindung. Seine Constitution ist demnach die folgende:

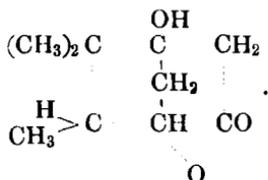


Aus der Formel des Dihydrocampholenlactons ergibt sich ohne Weiteres die der Syn-Oxydihydrocampholensäure; der durch Reduction von Pinonsäure erhaltenen Anti-Oxydihydrocampholensäure kommt die nämliche Strukturformel zu:



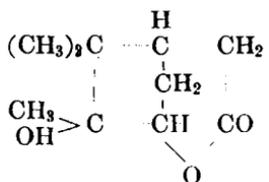
Der Unterschied zwischen beiden Verbindungen kann nur darauf beruhen, dass in der ersteren die Hydroxylgruppe und die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ in der Syn-, in der letzteren in der Anti-Stellung zu einander stehen.

Für das bei 144° schmelzende Oxydihydrocampholenlacton ist in erster Linie die nachstehende Formel in Betracht zu ziehen:



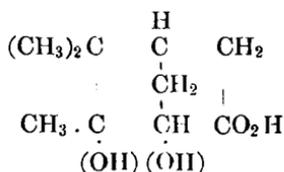
Denn nur bei einer Stellung des Hydroxyls, wie sie obige Formel kennzeichnet, ist es verständlich, dass die Verbindung unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln sofort weitgehende Abbauprodukte, wie Essigsäure, Isopropylmethylketon u. s. w. liefert, und nicht die nämlichen Abbauprodukte wie α - oder β -Campholensäure giebt. Ich habe früher¹⁾ die Stellung des Hydroxyls im Oxydihydrocampholenlacton an einer anderen Stelle des Moleküls, nämlich wie folgt:

¹⁾ Diese Berichte 28, 2183.

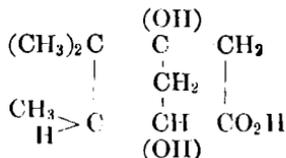


angenommen, da das unreine Oxy lacton bei weiterem Abbau Isocamphoronsäure, Isoketocamphersäure und Terebinsäure lieferte. Diese Auffassung ist aber, wie ich ausführlich dargethan habe, eine irrige gewesen.

Der dem Oxydihydrocampholenlacton entsprechenden Dioxydihydrocampholensäure, die von mir früher als Syn- α -Dioxydihydrocampholensäure bezeichnet wurde, kann mithin nicht die frühere Formel:



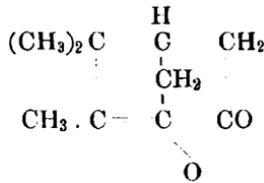
zukommen, sondern sie muss nach dem Schema:



zusammengesetzt sein. Damit in Einklang steht auch der oben beschriebene Uebergang des Oxydihydrocampholenlactons in Nitrodihydrocampholenlacton.

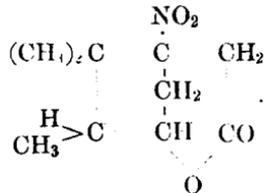
Im Nitrodihydrocampholenlacton befindet sich nämlich die Nitrogruppe an derselben Stelle, wie die Nitrosogruppe in dem in das Nitroderivat durch Oxydation überführbaren Nitrosodihydrocampholenlacton. Béhal und Blaise¹⁾ beschreiben dies als eine blaugefärbte Verbindung; dieser Umstand weist nach den von A. v. Baeyer und O. Wallach gemachten Erfahrungen mit Sicherheit darauf hin, dass die Nitrosogruppe an einem tertiären Kohlenstoffatome haftet. In dem Dihydrocampholenlacton sind nur zwei tertiäre Kohlenstoffatome vorhanden, von denen das eine die Methylgruppe, das andere die Seitenkette $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ trägt. An das zuerst genannte tertiäre Kohlenstoffatom kann die Nitrogruppe nicht getreten sein, weil bei der Abspaltung von salpetriger Säure aus Nitrocampholenlacton ein Campholenlacton von der Formel:

¹⁾ Compt. rend. 121, 258.



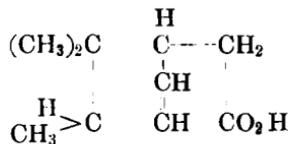
entstehen müsste, das unter der Einwirkung von oxydierenden Agentien die gleichen Producte wie α -Campholensäure liefern sollte. Das ist aber nicht der Fall; Nitrodihydrocampholenlacton wird, wie Oxydihydrocampholenlacton, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln schnell weitgehend zertrümmert.

Die Nitrogruppe muss sich demnach an dem die Seitenkette $\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$ tragenden C-Atom befinden, wie es die folgende Formel veranschaulicht:

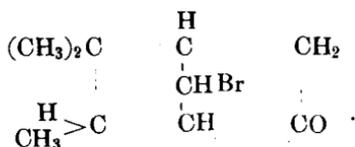


Mit dieser Auffassung steht im Einklang, dass aus Nitrodihydrocampholenlacton und γ -Bromdihydrocampholenlacton ein und dasselbe ungesättigte Campholenlacton gebildet wird, und zwar aus ersterem direct unter Abspaltung von salpetriger Säure, aus letzterem indirect unter vorhergehender Bildung von Campholenoxydsäure.

Das Bromdihydrocampholenlacton bildet sich aus der β -Campholensäure:

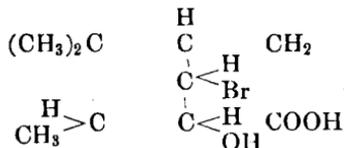


Das Bromatom kann mithin nur die γ - oder δ -Stellung einnehmen und das Bromlacton nur ein δ - oder γ -Lacton sein. Die soeben bemente Bildung des ungesättigten Campholenlactons einerseits aus Nitrodihydrocampholenlacton, und andererseits aus Bromdihydrocampholenlacton zeigen an, dass das Bromlacton, wie das Nitrolacton ein δ -Lacton ist, und aus der Bildung von Bromlacton aus β -Campholensäure folgt sodann, dass das Bromatom nur die γ -Stellung zu dem Carbonyl einnehmen kann. Die Zusammensetzung des Bromdihydrocampholenlactons ergibt sich daher nach dem Schema:



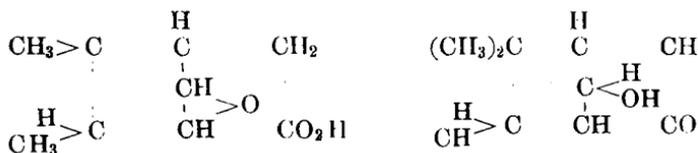
O

Bei der Einwirkung von Kalilauge auf das Bromlacton wird in einer ersten Phase des Processes das Lacton verseift zu einer bromirten Oxysäure:



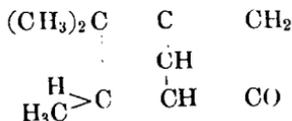
Aus dieser bildet sich Campholenoxydsäure genau ebenso, wie aus dem Chlorhydrin des Glycols, bezw. aus Monochloräthylalkohol, Aethylenoxyd entsteht.

Besonders bemerkenswerth ist, dass Campholenoxydsäure sowohl unter der Einwirkung von Säuren als auch beim Erhitzen für sich unter Wasserabspaltung in das ungesättigte, cumarinartig riechende Lacton übergeht. Diese Umwandlung ist meines Erachtens im Sinne der nachstehenden Formelbilder zu deuten:



O

Campholenoxydsäure liefert: γ -Oxydihydrocampholenlacton, welches unter Wasserabspaltung übergeht in das ungesättigte Campholenlacton:



O

Bei Ausführung der beschriebenen Versuche habe ich mich der eifrigen Unterstützung der Herren Dr. G. Lemme und Dr. J. Marwedel zu erfreuen gehabt. Beiden Herren sage ich dafür auch an dieser Stelle verbindlichen Dank.