

106. Ferd. Tiemann: Ueber Campholen.

[Aus dem Berl. I. chem. Universitäts-Laborat.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Der Kohlenwasserstoff Campholen ist zuerst von Delalande¹⁾ durch Erhitzen von Campholensäure mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden. Kachler²⁾ hat den nämlichen Kohlenwasserstoff bei der trocknen Destillation eines Gemisches von campholensaurem Kalium und Natronkalk gewonnen. M. Guerbet³⁾ hat später gezeigt, das Campholsäurechlorid sich leicht unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Salzsäure zu Campholen zersetzt, wenn man es mit einer Spur Phosphorperoxyd erhitzt.

Aus Campholensäure ist Campholen zuerst von R. Zürrer⁴⁾ und zwar durch trockne Destillation von campholensaurem Calcium gewonnen worden.

W. Thiel⁵⁾ machte darauf aufmerksam, dass Campholen unter Kohlensäureabspaltung aus roher Campholensäure entsteht, wenn man dieselbe längere Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhält. Später constatirte Béhal⁶⁾ den leichten Uebergang von β -Campholensäure in Campholen beim Sieden derselben mit etwas Aetznatron. Ich selbst⁷⁾ bin diesem Kohlenwasserstoff wiederholt begegnet, als ich ein Gemenge der Campholensäuren mit Synoxydihydrocampholensäure mit starker Natronlauge erhitzte.

Aus keiner der vorstehend angegebenen Beobachtungen ergibt sich indessen eine bequeme und völlig zuverlässige Darstellung des Campholens. Bei den Versuchen, das Campholen in grösseren Mengen zu gewinnen, constatirte ich, dass α - und β -Campholensäure beim Sieden einen und denselben Kohlenwasserstoff C_9H_{16} , das Campholen, liefern, ferner, dass hierbei ein Ueberhitzen der siedenden Säuren stattfinden muss, was durch die folgende Versuchsanordnung erreicht wurde: Man beschickt einen mit aufwärtsgebogenem Ableitungsrohr versehenen gewöhnlichen Siedekolben mit der in Campholen umzuwandelnden Campholensäure und verschliesst die Hauptöffnung des Siedekolbens mit einem ein Thermometer tragenden Kork. Das Thermometer ist dazu bestimmt, die Temperatur der in das Ableitungsrohr eintretenden Dämpfe zu bestimmen. Das Ableitungsrohr wird

¹⁾ Ann. chim. phys. (III), 1, 125, Ann. d. Chemie 38, 340.

²⁾ Ann. d. Chem. 162, 266.

³⁾ Compt. rend. 118, 286. Bull. soc. chim. XL, (1894), 394.

⁴⁾ Siehe H. Goldschmidt, diese Berichte 20, 484.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 922.

⁶⁾ Compt. rend. 119 799, 858.

⁷⁾ Diese Berichte 28, 2184.

mit einem weiten Steigrohr verbunden, an dessen oberem Ende ein abwärts gebogenes Ableitungsrohr angeschmolzen ist. Der die obere Oeffnung des Steigrohrs verschliessende Kork trägt ein Thermometer, das gestattet, die Temperatur der in das Ableitungsrohr des Steigrohrs eintretenden Dämpfe zu messen. Das Ableitungsrohr selbst ist mit einem Kühler verbunden. Der ganze Apparat wird schief aufgestellt und die in dem Kolben befindliche Campholensäure zu lebhaftem Sieden erhitzt. Sie verdichtet sich im Steigrohr und fliesst durch das Ableitungsrohr des Siedekolbens, welches sie theilweise erfüllt, zurück. Dadurch wird der Druck, unter welchem die Campholensäure siedet, ein wenig gesteigert; diese Erhöhung des Drucks genügt, um den Zerfall der Campholensäuren in Kohlensäure und Campholen zu bewirken. Das gebildete Campholen, welches ungefähr 120° niedriger siedet als die Campholensäuren, verdichtet sich nicht im Steigrohr; seine Dämpfe treten in die Ableitungsröhre des Steigrohrs und von da in den Kühler ein, wo sie verdichtet werden. Bei gut geleiteter Operation zeigt daher das Thermometer des Steigrohrs 134° , d. i. den Siedepunkt des Campholens, und letzteres fliesst tropfenweise in die mit dem Kühlrohr verbundene Vorlage.

Eine glatte Umwandlung der Campholensäuren in Campholen lässt sich nicht durch Erhitzen am Rückflusskühler bewirken, weil das nach kurzer Zeit gebildete Campholen ebenfalls im Rückflusskühler verdichtet wird, den Siedepunkt der Flüssigkeit im Kolben erniedrigt und damit die weitere Zersetzung der Campholensäuren verhindert.

Der Zerfall der α -Campholensäure in Kohlensäure und Campholen geschieht etwas langsamer, als der der β -Campholensäure, welche letztere daher das geeignetere Ausgangsmaterial zur Darstellung des Campholens bildet. Hält man die gegebenen Bedingungen genau ein, so lassen sich leicht beliebige Mengen von Campholen gewinnen.

Reines Campholen siedet bei $133-5^{\circ}$ und bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, welcher an den Geruch verharzten Terpentinöls erinnert. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Seine Formel C_9H_{16} ist von den oben angeführten Autoren, wie auch von mir, wiederholt durch die Elementaranalyse festgestellt worden.

Vol.-Gew. bei $20^{\circ} = 0.8034$.

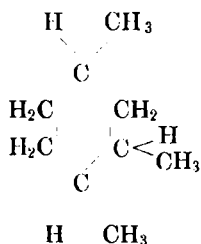
$n_D = 1.44406$ bei 20° .

Mol.-Refr.: Ber. für $= 41.03$.

Gef.: 41.00 .

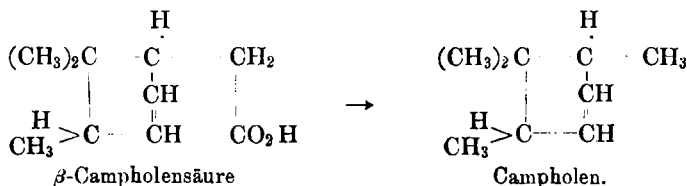
Der Kohlenwasserstoff enthält, wie obige Daten ergeben, eine Aethylenbindung.

Guerbet¹⁾ hat Campholen durch längeres Erhitzen mit concentrirtester Jodwasserstoffsäure auf 280^o in Hexahydropseudocumul

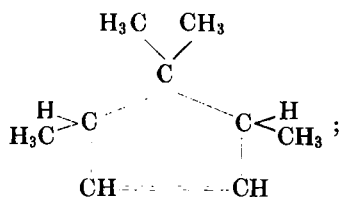


umgewandelt und die angeführte Constitution des Hexahydropseudocumols durch Ueberführen dieses Kohlenwasserstoffes in Tribrompseudocumul mittels Brom und Aluminiumbromid nachgewiesen. Wie verfehlt aber der von Guerbet und anderen Forschern gezogene Schluss ist, dass Campholen demnach als ein tetrahydriertes Pseudocumul anzusehen sei, ergibt sich aus meinen hierunter angeführten Versuchen.

Schon der leichte Zerfall der β -Campholensäure in Kohlensäure und Campholen deutet darauf hin, dass dem letzteren eine analoge Constitution wie der β -Campholensäure zukommt:



Die symmetrische Structur des Campholens erhellt aus dem folgenden Schema:



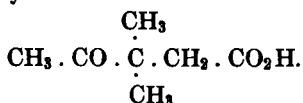
dasselbe zeigt zugleich, dass Campholen durch intramolekulare Compensation optisch völlig inactiv werden kann.

Die Bildung ein und desselben inactiven Campholens auch aus der α -Campholensäure lässt ersehen, dass bei der Umwandlung von α -Campholensäure in Campholen ausser der Kohlensäureabspaltung eine Verschiebung der doppelten Bindung eintreten muss. Wie oben bereits gesagt, erfolgt die Umwandlung in diesem Falle nur langsam.

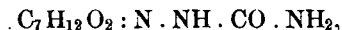
¹⁾ Compt. rend. 118, 286.

Die angeführte Formel des Campholens ergibt sich mit Sicherheit aus den Abbauprodukten dieses Kohlenwasserstoffs.

β -Dimethylävalinsäure aus Campholen,



Zu einer Suspension des Campholens in Wasser lässt man bei einer Temperatur von ca. 60° soviel einer zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung fließen, dass zuletzt noch ein Ueberschuss des Kohlenwasserstoffs vorhanden ist, der sich durch den Geruch deutlich erkennen lässt. In die sich nach einiger Zeit entfärbende alkalische Lösung geht eine wohl charakterisirte Ketonsäure über. Um sie zu isoliren, filtrirt man die alkalische Lösung von dem gebildeten Manganschlamm ab und leitet durch die Flüssigkeit einen Dampfstrom, wobei das überschüssige Campholen mit den Wasserdämpfen übergeht. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zieht man die Flüssigkeit mit Aether aus und erhält nach dem Verdunsten des Aethers ein öliges Säuregemisch, aus dem sich nach einiger Zeit Oxalsäure in festen Krystallen abscheidet. Die anhaftende ölige Säure habe ich noch nicht im krystallisirten Zustande gewonnen; sie scheint ziemlich leicht zersetzlich zu sein. Da sie die Eigenschaften einer Ketonsäure zeigte, war ihre Zusammensetzung aus dem daraus zu erhaltenden Condensationsproduct mit Semicarbazid nachzuweisen. Aus der wässrigen Lösung der Säure scheidet sich auf Zusatz einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in wässrigem Natriumacetat das Semicarbazon einer nach der Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ zusammengesetzten Ketonsäure aus. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 190° und hat die Formel:



wie durch die Analyse festgestellt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$.

Procente: C 47.76, H 7.46, N 20.90.

Gef. » » 47.76, » 7.55, » 20.84.

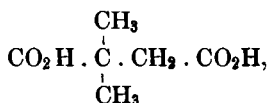
Um die diesem Semicarbazon zu Grunde liegende, nach der Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ zusammengesetzte, bislang nur als Oel erhaltene Ketonsäure weiter zu charakterisiren, wurde dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit alkalischer Bromlösung behandelt. Es spalten sich dabei reichliche Mengen von Bromoform ab, indem die gesättigte, die Kohlenstoffatome in offener Kette enthaltende Ketonsäure in Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkte 141—2° umgewandelt wird. Die letztere wurde durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt und ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_4$.

Procente: C 49.31, H 6.85.

Gef. » » 49.12, » 6.92.

Um diese Säure als asymmetrische Dimethylbernsteinsäure,



noch weiter zu charakterisiren, wurde sie durch Abrauchen mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid übergeführt, dieses in Benzol aufgenommen und durch Erhitzen mit Anilin in die asymmetrische Dimethylbernsteinanilsäure



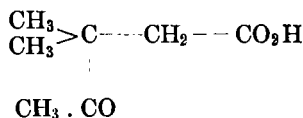
umgewandelt. Diese schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure scharf bei 189° und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$.

Procente: C 65.15, H 6.78.

Gef. » » 65.06, » 6.87.

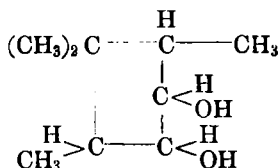
Durch die mit Brom und Alkalilauge bewirkte, unter Abspaltung von Bromoform stattfindende Umwandlung der Ketonsäure $C_7H_{12}O_3$ in asymmetrische Dimethylbernsteinsäure wird die Ketonsäure als Dimethylävlulinsäure:



gekennzeichnet und zwar als β -Dimethylävlulinsäure, da im Campholen, wie in allen anderen Campholensäurederivaten das die Methylgruppe tragende Kohlenstoffatom dem die Dimethylgruppe tragenden Kohlenstoffatom benachbart sein muss.

Die Bildung der β -Dimethylävlulinsäure aus dem symmetrischen Campholen ist leicht verständlich.

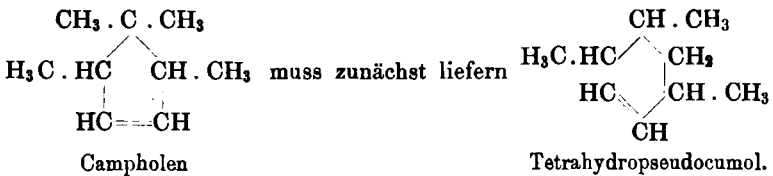
Dieses geht unter der Einwirkung von verdünnter Kaliumpermanganatlösung zunächst in ein Glycol von der Formel:



über. Das Glycol liefert, indem das Methyl von einer der beiden vorhandenen Gruppen, $\text{CH} \cdot \text{CH}_3$, zu Carboxyl oxydirt wird, eine dihydroxy-

vom Schmelzpunkte 61° zurückverwandeln lasse. Campholen soll vor der Umwandlung in das Jodwasserstoffadditionsproduct unter 755 mm Druck bei 135.5° sieden und das Volumgewicht 0.8134 haben, während der Siedepunkt des nach der Umwandlung regenerirten Campholens bei 134° liegen und sein Volumgewicht 0.8117 betragen soll. Auch erhielt Béhal aus letzterem mit Nitrosylchlorid ein blaugefärbtes Nitrosoderivat, das sich aus dem ursprünglichen Campholen nicht darstellen liess. Die angeführten Unterschiede sind, wie ich glaube, zu gering, um den Schluss auf die Existenz zweier Campholene zu rechtfertigen. Meines Erachtens beruhen die geringen Unterschiede, welche das ursprüngliche Campholen und das aus dem Jodhydrat wieder abgeschiedene Campholen zeigen, einfach darauf, dass durch Auskrystallisirenlassen des Jodhydrats eine Reinigung des Kohlenwasserstoffs, bezw. eine Abtrennung desselben von anderen bei der Destillation aus den Campholensäuren entstandenen Zersetzungsproducten bewirkt wird.

Aus Guéret's Versuchen auf der einen Seite und aus meinen Versuchen auf der anderen Seite ergibt sich in schlagender Weise, dass das einen fünfgliedrigen Ring von Kohlenstoffatomen enthaltende Campholen unter der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren bei höherer Temperatur und unter Druck in eine Verbindung vom Benzoltypus übergeht. Die eintretende Umlagerung wird durch die nachstehenden Formelbilder gekennzeichnet:



Die Annahme ist mithin berechtigt, dass andere Campherderivate sich unter analogen Bedingungen ähnlich verhalten.

Hrn. Dr. Georg Lemme sage ich für die Hülfe, welche er mir bei Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet hat, verbindlichen Dank.