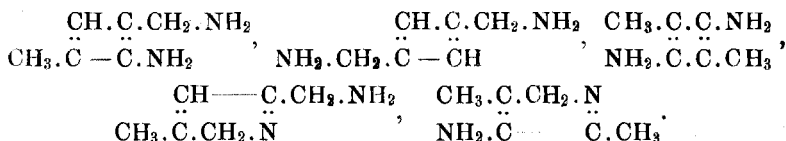


Es sei bemerkt, dass auch andere tetra- und penta-cyclische Formeln für die Base in Betracht kommen, nämlich:



Wir werden daher die Untersuchung fortsetzen.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die Base $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ jedenfalls nicht als Zwischenproduct auftritt, wenn man Amidoaceton in alkalischer Lösung zu Dimethylpyrazin oxydirt, da sie, wie oben bemerkt, durch Fehling'sche Lösung nicht zu letzterem Diazin oxydirt wird.

625. O. Manasse: Ueber Oxycampher.

[II. Mittheil.; aus d. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 28. October 1902.)

In der ersten Mittheilung über Oxycampher sind die Eigenschaften und einige Derivate dieser einfachsten Hydroxylverbindung des Camphers besprochen worden ¹⁾. Seitdem hat die weitere Untersuchung eine Reihe neuer Resultate ergeben, deren Publicirung sich leider durch äussere Umstände verzögert hat.

Bei der Charakterisirung des Oxycamphers als Oxyketon (CO.CH.OH) dienten in der früheren Abhandlung das Oxim, Phenylhydrazon und Semicarbazon für den Nachweis der Carbonylgruppe. Die Derivate der Alkoholgruppe dagegen waren nur durch eine wohlcharakterisirte Verbindung, das Benzolsulfonat, vertreten; Acetyl- und Benzoyl-Derivat liessen sich nicht krystallinisch erhalten. — Ich habe mich daher mit der Aetherificirung des Oxycamphers näher beschäftigt und die Lücke durch Darstellung der einfachsten Alkylderivate ausfüllen können.

Die zweite Frage, die von Interesse schien, war das Verhalten des Oxycamphers gegen Reductionsmittel, mit dem Ziele, auf diesem Wege vielleicht die Stellung der Hydroxylgruppe zu bestimmen und durch stärkere Wasserstoffzufuhr den Oxycampher in das schon früher gesuchte Campherglykol zu verwandeln.

Bevor ich auf diese Versuche näher eingehe, möchte ich kurz einige Punkte aus der ersten Mittheilung berühren, die einer Rectificirung resp. Ergänzung bedürfen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 659 [1897].

Zur Darstellung des Oxycamphers empfiehlt sich folgendes, gegen das frühere etwas abgeänderte Verfahren.

100 g Campherchinon werden in 200 g siedend heissen Eisessigs gelöst und unter Schütteln mit 1800 ccm Wasser von etwa 70° versetzt. Auf diese Weise scheidet sich das Chinon in fein vertheilter Form aus, die den Verlauf der Reduction wesentlich beschleunigt. Unter Schütteln oder im Rührwerk trägt man alsdann 100 g Zinkstaub rasch in kleinen Portionen ein. Das Chinon verschwindet allmählich und nach etwa einer Viertelstunde pflegt das Ende der Reaction mit Farblosigkeit der Lösung erreicht zu sein. Um Schwierigkeiten bei der Filtration des leicht schwammigen Zinkstaubs zu vermeiden, erhitzt man noch einige Zeit auf freier Flamme, bis derselbe sich fest zusammengeballt hat, saugt ab und wäscht mit etwas heissem Wasser nach. Das Filtrat, welches alsbald Oxycampher abzuscheiden beginnt, wird mit 10—20-proc. Natronlauge unter guter Kühlung alkalisch gemacht, bis das Zinkoxydhydrat sich wieder zu einer milchigen Flüssigkeit gelöst hat, und zwei bis drei Mal ausgeäthert. Der ätherische Gesammtauszug wird scharf mit Chlorcalcium, am besten unter Zusatz von etwas Thierkoble, getrocknet und hinterlässt den Oxycampher als weissen Kuchen, der an den Rändern einen schwach gelblichen, die Reinheit kaum beeinträchtigenden, oberflächlichen Ueberzug zeigt. Das Rohproduct löst sich klar und farblos in Wasser und schmilzt bei 203—205°. Die Ausbeute beträgt 90—95 pCt. des angewandten Campherchinons.

Die Bemerkung: »Der Oxycampher bildet mit Alkalien keine Salze«¹⁾ ist nicht richtig. Uebergiesst man Oxycampher mit 50-proc. Natron- oder Kali-Lauge und schüttelt mit Aether durch, so hinterbleiben glänzende Blättchen, die aus dem Natrium- resp. Kalium-Salz des Oxycamphers bestehen. Beim Verdünnen mit Wasser erfolgt Dissociation des Salzes. Aus diesem Verhalten erklärt sich die frühere irrthümliche Bemerkung, die sich nur auf die Einwirkung gewöhnlicher Alkalilauge auf Oxycampher stützte. Lakmuspapier wird durch eine wässrige Lösung von reinem Oxycampher nur schwach geröthet, stärker durch eine concentrirte, alkoholische Lösung, die man mit Wasser abspritzt. Der Oxycampher ist also ein Körper von deutlich saurem Charakter²⁾.

Ueberlässt man Oxycampher längere Zeit sich selbst, so bemerkt man eine deutliche Verstärkung der sauren Reaction. Dabei wird die anfangs feste, farblose Masse allmählich weich und gelblich. Nach einigen Monaten ist gewöhnlich die Gesamttmenge in eine zähflüssige, honigartige Masse verwandelt, die unangenehm süsslich

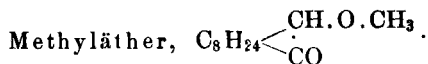
¹⁾ l. c. 664.

²⁾ Der Oxycampher erinnert hier an das Oxycarvon von v. Baeyer (diese Berichte 31, 3213 [1898]), welches gleichfalls schwach saure Eigenschaften besitzt.

riecht und stark sauer reagirt¹⁾. Die Umwandlungen, welche dieser Erscheinung zu Grunde liegen, habe ich nicht genau untersucht, um so weniger, als in der zerflossenen Masse die Bildung ganz beträchtlicher Mengen von Camphersäure und unzersetztem Oxycampher nachweisbar war. Aus einer Probe von 200 g liessen sich durch einmaliges Ausschütteln mit Natronlauge etwa 32 g Camphersäure gewinnen, die durch Analyse und Ueberführung in das charakteristische Anhydrid hinreichend identificirt wurde²⁾. Das kräftig durchgeschüttelte alkalische Gemisch gab an Aether ein zähflüssiges, gelbes, stark süsslich riechendes Oel ab. Beim Behandeln mit Wasserdampf ging das sauer reagirende, Permanganat entfärbende Oel über, gleichzeitig jedoch auch unzersetzt gebliebener Oxycampher, der in dem Oel gelöst blieb. In dem Maasse, wie die Menge des destillirenden Oeles abnahm, liess sich der Oxycampher aus dem Destillat durch Kochsalz in steigender Reinheit abscheiden. Da es mir nicht gelang, Oel und Oxycampher in ausreichendem Maasse zu trennen, so verzichtete ich auf die nähere Untersuchung des Oeles.

Aetherificirung des Oxycamphers.

Die Aetherificirung des Oxycamphers vollzieht sich mit bemerkenswerther Leichtigkeit: ähnlich wie er durch einfaches Schütteln mit Benzoësäureanhydrid benzoylirt³⁾ und mit Essigsäureanhydrid acetylirt wird, so bildet er mit alkoholischer Salzsäure schon in der Kälte Alkylderivate.



Löst man Oxycampher in der doppelten Gewichtsmenge 5—9-proc., ganz wasserfreier, methylalkoholischer Salzsäure, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung schöner prismatischer, stufenförmig angeordneter Krystalle. Nach 1—2 Tagen nimmt die Menge des Nieder-

¹⁾ Im Vacuum hält sich der Oxycampher unbegrenzte Zeit unverändert. Ich habe jedoch auch vereinzelte Präparate beobachtet, die unter gewöhnlichen Verhältnissen monatelang unzersetzt blieben. Bemerkenswerth ist, dass die Lösungen des Oxycamphers haltbar sind. An Stelle des festen Oxycamphers wird daher schon seit mehreren Jahren dessen 50-procentige, alkoholische Lösung unter dem Namen »Oxaphor« als Antidyspnoicum angewandt.

²⁾ Spuren von Camphersäure bilden sich übrigens auch bei der Darstellung des Oxycamphers, wenn man Campherchinon mit verdünnter (10-procentiger) Essigsäure und Zinkstaub in der Hitze reducirt. Beträchtliche Mengen von Camphersäure liefert nach Aschan Campherchinon durch Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub. (Diese Berichte 30, 657 [1897].)

³⁾ l. c. 669.

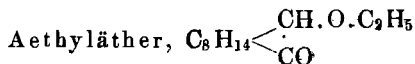
schlags nicht mehr zu und beträgt gewöhnlich annähernd die Hälfte des angewandten Gewichtes an Oxycampher. Zur Reinigung genügt es, den Niederschlag mit etwas kaltem Methylalkohol zu waschen und dann zu trocknen. Der Methyläther ist geruch- und geschmacklos, in Wasser so gut wie unlöslich, in Aether leicht, in kaltem Methylalkohol schwer, in siedendem dagegen ziemlich leicht löslich. Er krystallisirt aus Methylalkohol in glänzenden, schiefen Prismen, die bei 149—150° schmelzen.

0.1989 g Stbst.: 0.5266 g CO₂, 0.1828 g H₂O. — 0.1896 g Stbst.: 0.5016 g CO₂, 0.1746 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₂. Ber. C 72.53, H 9.89.
Gef. » 72.21, 72.15, » 10.21, 10.23.

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Methyläther enthält, ausser weiteren geringen Mengen des Aethers, unveränderten Oxycampher und gewöhnlich eine ölige Verbindung, die beim Verdünnen mit Wasser ausfällt und um so reichlicher sich bildet, je länger man die Lösung des Oxycamphers in methylalkoholischer Salzsäure sich selbst überlässt und je mehr Salzsäure der Methylalkohol enthält.

Nach den Erfahrungen beim Aethyläther des Oxycamphers dürfte dieses Oel gleichfalls die Zusammensetzung eines Methyläthers besitzen. Wie es scheint, bildet sich dasselbe nicht gleichzeitig mit dem festen Aether. Wenn man einige Stunden nach Beginn der Krystallisation absaugt und das Filtrat mit Wasser verdünnt, so scheidet sich kein Oel aus; die Lösung bleibt klar und giebt an Aether, neben geringen Mengen des Methyläthers, nur Oxycampher ab, der nun seinerseits von Neuem der Methylirung unterworfen werden kann. Das Oel scheint demnach durch Einwirkung der alkoholischen Salzsäure auf Methyloxycampher in statu nascendi sich zu bilden. Ist der Aether einmal isolirt, so verändert er sich beim Stehen mit methylalkoholischer Salzsäure nicht mehr, kocht man ihn jedoch einige Stunden damit, so wird er fast vollständig in das Oel verwandelt.



Die Darstellung des Aethyläthers gleicht derjenigen des Methyläthers. Die Verbindung scheidet sich in glänzenden Krystallen ab, die aus stufenförmig über einander gereihten, viereckigen Tafeln bestehen. Die abgeschiedene Krystallmasse wird abgesaugt, mit 50-procentigem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet; sie beträgt wie bei der Methylirung etwa die Hälfte des angewandten Oxycamphers. Im Allgemeinen ist der Aethyläther in den verschiedenen Solventien etwas löslicher als der Methyläther.

Aus Sprit scheidet er sich in Krystallen der angegebenen Form aus, die bei 85—86° schmelzen.

0.189 g Subst.: 0.5088 g CO₂, 0.1798 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.47, H 10.20.

Gef. » 73.38, » 10.53.

Die als Nebenproduct auftretende ölige Verbindung lässt sich aus dem Filtrat des Aethyloxycamphers durch Zusatz von Wasser erhalten, freilich verunreinigt durch Letzteren und durch Oxycampher. Durch etwa 12-stündiges Kochen von Oxycampher mit der zehnfachen Menge 9-procentiger äthylalkoholischer Salzsäure scheint jedoch aller Oxycampher in das Oel übergeführt zu werden. Zur Isolirung desselben verjagt man den Alkohol auf dem Wasserbade, macht den Rückstand mit Soda alkalisch, äthert aus, trocknet mit geglühtem Natriumsulfat, destillirt den Aether ab und fractionirt. Die Hauptmenge geht (bei 719 mm Druck) zwischen 232—234° über und hinterlässt nur geringe Mengen eines dunkelbraunen Rückstandes. Die Verbindung ist in reinem Zustande farblos und von erfrischendem, an Campher und Pfefferminz gleichzeitig erinnerndem Geruch.

0.3327 g Subst.: 0.8912 g CO₂, 0.3074 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.47, H 10.20.

Gef. » 73.07, » 10.28.

Der Körper hat demnach gleichfalls die Zusammensetzung eines Aethyloxycamphers. Bei längerem Stehen in Kältemischung krystallisirt das Oel theilweise in den charakteristischen Formen des festen Aethyläthers.

Es liegt also offenbar eine Lösung des Letzteren in der öligen Verbindung vor. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt ein Theil der in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle ungelöst, und erst durch Anwärmen tritt wieder völlige Lösung ein.

Da der feste Aether durch starke Salzsäure leicht verseift, das Oel jedoch nicht angegriffen wird, so wurde diese Verschiedenheit zur Reinigung des Oeles benutzt.

Eine Probe (25 g) wurde mit der vierfachen Menge kalt gesättigter Salzsäure geschüttelt, wobei das Oel sich mit bräunlicher Farbe löste. Nach dreitägigem Stehen wurde mit etwa der dreifachen Menge Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Oel durch ein gefärbtes Filter langsam filtrirt, mehrmals mit alkoholhaltigem Wasser und dann mit Wasser allein durchgeschüttelt und ausgeäthert. Aussehen, Geruch und Siedepunkt (231—232° bei 714 mm) gleichen dem früheren Präparat. Der Rückstand schien noch etwas, nicht völlig entfernten Oxycampher zu enthalten.

0.2108 g Subst.: 0.5650 g CO₂, 0.1921 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.47, H 10.20.

Gef. » 73.10, » 10.12.

Das gereinigte Oel wurde nicht fest in gewöhnlichem Kältegemisch; es erstarrte erst in einem Gemisch von Kohlensäure und Aether zu einem Kuchen von nicht erkennbarer Krystallform, der bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester Zeit sich wieder verflüssigte.

Wie gegen Salzsäure, so zeigte sich das Oel auch gegen concentrirte Bromwasserstoffsäure und gegen Natronlauge beständig. Auch durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 130° wurde es kaum verändert. Durch Steigerung der Temperatur über 200° traten lediglich Zersetzungserscheinungen ein.

Da ich weitere Versuche mit dem Oele nicht angestellt habe, so muss ich die Frage offen lassen, ob hier ein zweiter isomerer Aethyl-oxycampher von eigenthümlicher Stabilität oder ein secundäres Product anderer Constitution vorliegt.

Isomerer Oxycampher.

Die festen Alkylderivate des Oxycamphers lassen sich dagegen mit grösster Leichtigkeit durch Bromwasserstoffsäure, Salzsäure oder durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 130° verseifen. Der Bequemlichkeit wegen wandte ich stets die rasch wirkende, kalt gesättigte Salzsäure an.

Man verfährt am besten in der Weise, dass man Methyl- oder Aethyl-Oxycampher mit der zehnfachen Menge Salzsäure in einer Flasche durchschüttelt. Die Krystalle lösen sich langsam auf, und nach einigen Stunden Stehens ist die Reaction beendet. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit fester Soda schwach alkalisch gemacht, wobei sich ein Theil des Oxycamphers ausscheidet, und zwei Mal ausgeäthert. Der getrocknete, ätherische Auszug hinterlässt den Oxycampher als schneeweisse Masse, deren Ränder und Oberfläche das blasige Aussehen des Oxycamphers zeigen, wenn auch nicht in so charakteristischer Weise, wie man sie bei der Darstellung durch Reduction des Campherchinons beobachtet. Die Verseifung verläuft quantitativ.

0.1978 g Subst.: 0.5163 g CO_2 , 0.1721 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. » 71.18, » 9.65.

Mit dem gewöhnlichen, aus Campherbinon erhaltenen Oxycampher ist dieser durch Verseifung der festen Aether entstehende nicht identisch. Dass zweifellos ein Oxycampher vorlag, liess sich durch Oxydation mit Chromsäure zu Campherchinon leicht nachweisen. Zur Unterscheidung beider Verbindungen möge die Erstere als α -, die Letztere als β -Oxycampher bezeichnet werden.

α -Oxycampher schmilzt in reinem Zustande bei $203-205^{\circ}$, β -Oxycampher bei $212-213^{\circ}$; dabei ist noch zu bemerken, dass α -Oxy-

campher weniger scharf schmilzt. Ein inniges Gemisch beider zeigte den Schmp. 207—209°; ein aus gleichen Theilen bestehendes Gemisch, aus Petroläther umkrystallisirt, schmolz bei 204—206°. Unter dem Mikroskop war ein wesentlicher Unterschied zwischen der Form von α , β und dem aus Petroläther umkrystallisirten Gemisch nicht zu erkennen; in allen drei Fällen liessen sich nur die federförmigen Aggregate des gewöhnlichen Oxycamphers in mehr oder weniger gut ausgebildeten Massen beobachten.

Im Gegensatze zu den Präparaten des α -Oxycamphers erwies sich β -Oxycampher von bemerkenswerther Haltbarkeit.

Mit methylalkoholischer Salzsäure entstanden die gleichen Methyläther (Schmp. 149—150°), bei β -Oxycampher allerdings mit weit besserer Ausbente (etwa 90 pCt. des angewandten β -Oxycamphers) und ohne Bildung der öligen Verbindung.

Durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Salzsäure liess sich jedoch auch β -Oxycampher in das Oel verwandeln.

Der naheliegende Versuch, durch Einwirkung von starker Salzsäure α -Oxycampher vielleicht in β -Oxycampher zu verwandeln, ergab ein negatives Resultat. Selbst durch mehrtägiges Stehen einer Lösung von α -Oxycampher in kalt gesättigter Salzsäure bildet sich keine Spur der β -Verbindung.

Das Oxim des β -Oxycamphers

wurde in der früher angegebenen Weise¹⁾ in alkalischer Lösung dargestellt. Beim Neutralisiren mit Schwefelsäure schied sich im Gegensatz zu α -Oxim nur eine geringe Menge aus. Die schwach schwefelsaure Lösung wurde daher mit Natriumcarbonat versetzt und zweimal ausgeäthert. Als Rückstand hinterblieb ein Oel, das im Vacuum erstarrte und in Folge der Neigung, sich ölig abzuscheiden, nicht leicht krystallinisch zu erhalten war. In Ligroin löste sich das Oxim etwas leichter als α -Oxim und krystallisirt daraus nur schwierig in schlecht ausgebildeten, dreieckigen Tafeln, die bei 83—84° schmolzen (α -Oxim krystallisirt aus Petroläther in glasglänzenden, flächenreichen Prismen vom Schmp. 86—87°). Beide Oxime gaben beim Kochen mit Mineralsäuren leicht Nitrile, die aber verschieden zu sein scheinen. Das Nitril des β -Oxims ruft durch seinen Geruch geradezu Beklemmungen hervor, das des α -Oxims verhält sich indifferent.

Das Phenylhydrazon

fiel aus der essigsauren Lösung äquivalenter Mengen von β -Oxycampher und Phenylhydrazin durch Wasserzusatz als Oel nieder, das allmählich erstarrte. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Methyl-

¹⁾ loc. cit. 668.

oder Aethyl-Alkohol und etwas Wasser liess sich die Verbindung in schwer erkennbaren pyramidenförmigen Kryställchen erhalten. Die Neigung, sich ölig abzuschneiden, ist sehr gross, während das α -Hydrazon, einmal fest, sich auch stets wieder sofort krystallinisch abscheidet. In verdünntem Alkohol ist β - leichter als α -Hydrazon löslich. Das β -Phenylhydrazon schmilzt bei 111—113° (α -Phenylhydrazon bei 137.5°). Ein inniges Gemisch beider Hydrazone schmolz bei 91—92°, zeigte also das Verhalten einer Mischung verschiedener Körper.

0.1628 g Sbst.: 16.76 ccm N (24°, 739 mm).

$C_{16}H_{22}ON_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 11.19.

Das Semicarbazon

schied sich aus der wässrig-alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von β -Oxycampher, salzsaurem Semicarbazid und krystallisiertem Natriumacetat als harter Kuchen aus. Aus Sprit umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 202—204° (α -Semicarbazon bei 182—183°). Die Krystalle waren undeutlich ausgebildet. In Sprit ist die β -Verbindung leichter löslich als die α -Verbindung. Das Gemisch der beiden Semicarbazone schmilzt bei 170—172°.

0.1643 g Sbst.: 28.4 ccm N (24.6°, 740 mm).

$C_{11}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.77.

Das Benzolsulfonat

wurde durch Versetzen der Pyridinlösung des β -Oxycamphers mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid unter Eiskühlung erhalten und schied sich aus Sprit in tafelförmigen Krystallen aus, die wie aus vier Dreiecken zusammengesetzt erschienen und bei 111—113° schmolzen. Die entsprechende Verbindung des α -Oxycamphers schmilzt dagegen bei 95—96° und zeigt ausgesprochen pyramidalen Habitus. Ein inniges Gemisch beider hat den Schmp. 92—93°, entspricht also ganz dem Verhalten der Phenylhydrazone und Semicarbazone.

0.21 g Sbst.: 0.4781 g CO_2 , 0.1288 g H_2O .

$C_{16}H_{20}O_4S$. Ber. C 62.34, H 6.49.

Gef. » 62.10, » 6.80.

An dieser Stelle möchte ich die spätere Beobachtung erwähnen, dass bei der Darstellung des α -Oxycampherbenzolsulfonats zwei Derivate entstehen. Beim Umkrystallisiren des Rohproductes¹⁾ aus Sprit lässt sich das leichter lösliche zweite Derivat durch Wasserzusatz ausfällen. Trotz mehrmaligen vorsichtigen Umkrystallisirens ging der Schmelzpunkt dieser Verbindung nicht über 79—80° hinaus. Soweit

¹⁾ loc. cit. 669.

Krystallform überhaupt zu erkennen war, bestand der Körper aus schlecht ausgebildeten, sechseckigen Tafeln. Man kann denselben also als isomeres Benzolsulfonat des α -Oxycamphers ansprechen.

0.1778 g Sbst.: 0.4074 g CO₂, 0.1087 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₄S. Ber. C 62.34, H 6.49.

Gef. » 62.48, » 6.75.

Gegenüber den deutlichen Verschiedenheiten der beiden Oxycampher und ihrer Derivate in Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform ist das optische Verhalten besonders merkwürdig. Um einwandfreie Vergleichswerthe zu erhalten, hat die Polarisation des α -Oxycamphers unter gleichen Bedingungen mit derjenigen des β -Oxycamphers wiederholt werden müssen und auffallend nahe an einander liegende Werthe ergaben:

Eine Lösung von 1.89 g α -Oxycampher zu 20 ccm Alkohol ergab im Saccharimeter (2 dem-Halbschattenapparat) + 7^o. Daraus berechnet sich $\alpha_D = +12.8^o$.

Eine Lösung von 1.915 g β -Oxycampher zu 20 ccm Alkohol drehte + 6.8^o. Daraus ergibt sich $\alpha_D = +12.3^o$.

Durch Reduction mit Natriumamalgam liefern indessen, wie ich vorgehend bemerke, die beiden Oxycampher zwei Campher, deren Drehung völlig verschieden ist.

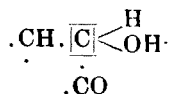
Eine Lösung von 2.0012 g Campher aus β -Oxycampher zu 20 ccm Alkohol ergab im Saccharimeter (2 dem-Halbschattenapparat) + 0.75^o. Daraus berechnet sich $\alpha_D = +1.3^o$.

Der entsprechende Werth beträgt bei dem Campher aus α -Oxycampher: $\alpha_D = +11.45^o$.

Während also durch den Uebergang von α -Oxycampher in Campher die Drehung nur um 1.3^o herabgesetzt wird, beträgt die Differenz bei β -Oxycampher 11^o, sodass in diesem Falle fast völlige Inactivirung stattgefunden hat. Aus diesem ganzen optischen Verhalten scheint mir hervorzugehen, dass α -Oxycampher von vornherein aus einem partiell inactivirten Gemisch besteht. Die beiden optisch activen Modificationen des Camphers lassen sich freilich nur schwierig inactiviren, auf dem langen Wege der Umwandlung des Camphers über Nitrosocampher und Campherchinon in Oxycampher ist eine theilweise Inactivirung jedoch leicht verständlich. Man muss sich auch erinnern, dass durch den Uebergang von Campher in Oxycampher die Zahl der asymmetrischen Systeme des Camphers¹⁾ um eins vermehrt und damit ganz andere optische Gleichgewichtsbedingungen geschaffen werden. Das dritte asymmetrische System ist natürlich direct an das

¹⁾ Aschan, Ann. d. Chem. 316, 196 ff.

hydroxyltragende Kohlenstoffatom gebunden und dürfte sich durch das Schema



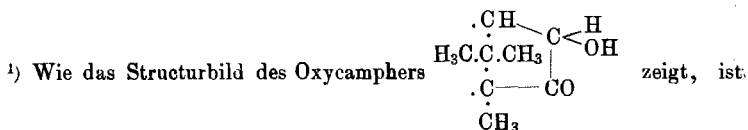
ausdrücken lassen¹⁾.

Wie weit diese optischen Verhältnisse die Isomerie des Oxycamphers beeinflussen, das lässt sich nach den bisherigen Ergebnissen nicht entscheiden.

Obwohl die spezifische Drehung von α - (+12.8°) und β -Oxycampher (+12.3°) nur um 0.5° differirt, führt die Reduction unter genau denselben Bedingungen doch zu zwei Camphern von ganz verschiedener Drehung ($\alpha = +11.45^\circ$, $\beta = +1.3^\circ$; mithin Differenz 10.15°), sodass also β -Oxycampher gegenüber der α -Verbindung eine ausserordentlich grosse optische Labilität zeigt. Es ist bemerkenswerth, dass die Inactivirung des Camphers aus β -Oxycampher sich auch durch den Schmelzpunkt zu erkennen giebt, der constant bei 177° gefunden wurde, also zweifellos von dem des gewöhnlichen Camphers sich unterscheidet und dem Schmelzpunkte des inactiven Camphers (178.6°) sich ersichtlich nähert. Vermuthlich handelt es sich hier um eine durch complicirte optische Verhältnisse verursachte Isomerie. Eine Stellungsisomerie in chemischem Sinne scheint nicht vorzuliegen, denn durch Reduction des Oxycamphers entsteht ein chemisch einheitlicher Campher, der, abgesehen von seinem optischen Verhalten, sich in keiner Weise von dem bekannten *d*-Campher unterscheidet.

Reduction des Oxycamphers zu Campher²⁾.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Hydroxyl des Oxycamphers sich neben dem tertiären oder quartären Kohlenstoffatom des Campher-moleküls befinde, untersuchte ich die Einwirkung verschiedener Reductionsmittel auf Oxycampher und fand schliesslich im Natrium-



hier eine ähnliche geometrische Isomerie möglich wie bei Tropin und Pseudotropin (diese Berichte 29, 936 [1896]).

2) Ich möchte bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass ich bei den Reductionen des Campherchinons einmal als Nebenproduct einen sehr flüchtigen, bei 38° schmelzenden, wie Campher ausschenden und süsslich campherartig riechenden Körper erhielt, der die Zusammensetzung eines Camphers hatte

amalgam ein geeignetes Mittel, denselben in Campher überzuführen. Die Reaction vollzieht sich leicht und quantitativ in verdünnter wässriger Lösung.

10 g Oxycampher werden in 500 ccm warmen Wassers gelöst und allmählich unter gelegentlichem Schütteln mit 200 g 4-procentigem Natriumamalgam (nicht ganz der dreifachen theoretischen Menge) versetzt. Die Campher-Ausscheidung beginnt augenblicklich mit der Wasserstoffentwicklung und ist nach etwa eintägigem Stehen beendet. Die Reaction vollzieht sich ebenso gut in der Kälte, wenn auch ein wenig träger und mit etwas mehr Verbrauch an Natriumamalgam. Der Schmelzpunkt des sublimirten oder aus Alkohol und Wasser umkrystallisirten Productes liegt bei 175—176°.

0.205 g Sbst.: 0.5907 g CO₂, 0.1956 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.94, H 10.53.

Gef. » 78.60, » 10.59.

4.8327 g Sbst. (sublimirtes Material) in 50 ccm Alkohol gelöst ergaben im Saccharimeter (2 dem Halbschattenapparat) + 6.4°. Hieraus berechnet sich $\alpha_D = +11.5^\circ$.

2.269 g Sbst. (umkrystallisirtes Material) in 50 ccm Alkohol gelöst + 3°. Hieraus ergiebt sich $\alpha_D = +11.4^\circ$.

Das Oxim

wurde wie das bekannte Campheroxim durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung dargestellt. Mit einer Probe des Letzteren verglichen, schmolzen beide Präparate am gleichen Thermometer bei 116—117°.

0.1287 g Sbst.: 10.28 ccm N (22°, 726.6 mm).

C₁₀H₁₇ON. Ber. N 8.38. Gef. N 8.63.

Das Semicarbazon

wurde nach der Vorschrift von Tiemann¹⁾ dargestellt. Aus Alkohol zweimal umkrystallisirt, schmolz die Verbindung bei 237—238° (nach Tiemann bei 236—238°).

0.1495 g Sbst.: 27.11 ccm N (17.4°, 741.3 mm).

C₁₁H₁₉ON₃. Ber. N 20.1. Gef. N 20.36.

und Permanganat in alkoholischer Lösung langsam, in Eisessiglösung ziemlich rasch entfärbte.

0.1827 g Sbst.: 0.5277 g CO₂, 0.1831 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.94, H 10.53.

Gef. » 78.80, » 11.11.

Eine nähere Untersuchung des Körpers, dessen Schmelzpunkt mit demjenigen des Camphenilons (Wagner, Centralbl. 1897, I, 1056; Bredt und Jagelski, Ann. d. Chem. 310, 132) übereinstimmt, liess sich wegen Mangels an Material nicht ausführen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2192 (1895).

Um den letzten Zweifel an der Identität der beiden Campher auszuschliessen, habe ich eine Probe des Oxims in α -Campholensäurenitril und α -Campholensäureamid umgewandelt¹⁾.

1.5 g Oxim ergaben, mit Acetylchlorid behandelt, 1 g α -Nitril und dieses durch Verseifen mit alkoholischem Kali die glänzenden Blättchen des α -Amids, die den richtigen Schmelzpunkt 130° zeigten.

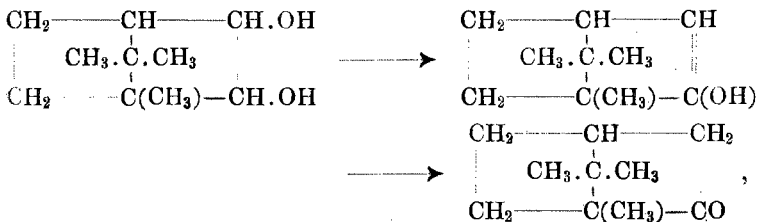
Der durch Reduction des Oxycamphers erhaltene Campher ist demnach mit dem gewöhnlichen Campher zweifellos identisch.

Mit dem Campher aus β -Oxycampher habe ich den gleichen Abbau nicht mehr vornehmen können. Es liegt indessen nach den bisherigen Beobachtungen nicht der geringste Grund vor, daran zu zweifeln, dass sein chemisches Verhalten auch nach dieser Richtung hin dem anderen Campher sich völlig gleich erweisen würde.

Die leichte Reducirbarkeit des Oxycamphers unter Eliminirung eines Sauerstoffatoms durch ein so gelindes Reductionsmittel wie Natriumamalgam in 2-procentiger wässriger Lösung, ist bemerkenswerth.

Benzoin verhält sich bekanntlich anders: es giebt mit Natriumamalgam Hydrobenzoin, dagegen mit Zink und Salzsäure Desoxybenzoin, neben geringen Mengen von Hydrobenzoin²⁾. Die fetten Ketole liefern nach v. Pechmann mit Natriumamalgam gleichfalls Glykole³⁾, während durch Reduction der 1.2 Diketone nach einer kurzen Bemerkung dieses Forschers als Nebenproducte einfache Ketone auftreten können.

In welcher Weise die Reaction hier verläuft, lässt sich schwer entscheiden. Es ist wenig wahrscheinlich, dass erst Campherglykol gebildet und dieses dann weiter durch Wasserabspaltung und Umlagerung in Campher verwandelt wird:



denn das durch stärkere Reduction von Oxycampher mit Natrium und Alkohol erhaltene Campherglykol ist ein äusserst alkalibeständiger Körper, der nur mit Mineralsäure Neigung zur Wasserabspaltung zeigt.

1) Diese Berichte 16, 2982 [1883]; 17, 1806 [1884].

2) V. Meyer und L. Oelkers, diese Berichte 21, 1296 [1888].

3) v. Pechmann, diese Berichte 23, 2421 [1890].

schon jetzt destillirt, denn die letzten Mengen des übergehenden Alkohols scheiden beim Verdünnen mit Wasser schon Glykol ab. Nach Unterbrechung der Destillation wird der braune Rückstand unter Kühlung mit der äquivalenten Menge Eisessig neutralisirt, zur Lösung etwa gebildeter Säuren mit etwas Natronlauge wieder schwach alkalisch gemacht, abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Zur Reinigung löst man das Glykol am besten in heissem Ligroïn (Sdp. 105—140°) und setzt Petroläther hinzu: es scheiden sich glänzende Blättchen ab, die in ganz reinem Zustande bei 230—231° schmelzen.

0.1794 g Sbst.: 0.464 g CO₂, 0.1723 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.51, » 10.65.

Eine Lösung von 1.9942 g Glykol zu 20 cem Alkohol ergab im Saccharimeter (2 cem-Halbschattenapparat) + 7.1°, daraus berechnet sich $\alpha_D = + 12.3^\circ$.

Durch die Einwirkung des Wasserstoffs in der energischen Form von Natrium und Alkohol ist also die Drehung beim Uebergang von Oxycampher ($\alpha_D = + 12.8^\circ$) in Glykol kaum verändert worden. — In Alkohol, Aether, Chloroform ist Campherglykol spielend leicht, in Benzol etwas weniger, in höher siedendem Ligroïn ziemlich schwer und in Petroläther sehr wenig löslich. Durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung fällt es aus, geht jedoch durch weiteren Zusatz von Wasser wieder in Lösung. In kaltem Wasser löst es sich etwa im Verhältniss 1:200, während heisses Wasser ungefähr die doppelte Menge aufnimmt. Durch Zusatz von Petroläther wird es aus concentrirten Lösungen von Aether, Benzol und Chloroform in Blättchen wieder abgeschieden. Aus einer Ligroïn-Lösung von genügender Concentration fällt es durch Zusatz von Petroläther fast quantitativ aus.

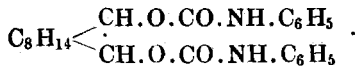
Der Schmelzpunkt des Glykols ist schon bei geringer Verunreinigung beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Es sublimirt leicht und ist mit Wasserdampf äusserst flüchtig, sodass bei Vornahme dieser Operationen ohne Vorsichtsmaassregeln leicht grosse Verluste entstehen. Es schmeckt erfrischend campherartig und gleichzeitig etwas bitter. Natrium reagirt in der Kälte nur träge auf die trockne Benzol-Lösung des Glykols. Mit Mineralsäuren giebt es das charakteristische Bild einer Glykolreaction: erst Lösung, dann Trübung unter Wasserabspaltung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser tritt süsslicher Mentholgeruch auf. Durch die berechnete Menge Chromsäure in Eisessig und etwas Wasser wird es, mit allerdings nicht guter Ausbeute, in Campherchinon verwandelt; gleichzeitig entsteht eine farblose Verbindung, die zum Theil aus Oxycampher zu bestehen scheint. Durch 2-proc. Permanganatlösung wird es (bei 50°) in einer Ausbeute von 65 pCt. der theo-

retisch verlangten Menge zu Camphersäure oxydirt, die durch Schmp. (182—183°) und durch Ueberführung in das charakteristische Anhydrid (Schmp. 218—219°) identificirt wurde.

In der Kälte ist das Glykol dagegen ziemlich beständig gegen Permanganat, und eine Spritlösung desselben bleibt auf Zusatz von Permanganat noch nach zehn Minuten weinroth.

Ueber die physiologischen Eigenschaften des Campherglykols hat mir Hr. Privatdozent Dr. Hans Neumayer, dem ich auch an dieser Stelle für seine Liebenswürdigkeit danke, mitgetheilt, dass dasselbe nach den bisher vorliegenden Versuchen an Thier und Mensch die gleiche Wirkung wie Oxycampher zu besitzen scheine.

Phenylurethan des Campherglykols,



1.7 g feingepulverten Glykols wurden in einem gut getrockneten Brühl'schen Vacuumröhrchen mit 2.4 g Phenylcyanat versetzt, evacuirt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das anfangs gallertartige, etwas opalisirende Gemisch löste sich bald klar und fast farblos. Nach weiterem, etwa zehn Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade blieb die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen und begann bald fest zu werden, bis sie nach zwei Tagen völlig zu einer harten Masse von glasig-blättriger Structur erstarrt war. Die Verbindung löste sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und fiel aus concentrirter Lösung durch Petroläther wieder aus. Aus Benzol und Petroläther schied sie sich als schweres, krystallinisches Pulver ab, das bei 161—163° schmolz. Mit Natronlauge trat Geruch nach Isonitril auf.

0.1236 g Sbst.: 8.2 ccm N (23°, 740 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 6.86. Gef. N 7.26.

Einwirkung von Mineralsäuren auf Campherglykol.

Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird Campherglykol in ein Product verwandelt, das die Zusammensetzung des Camphers hat. Wendet man eine genügende Menge Säure an, so löst sich das Glykol beim Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen trübt und das Umwandlungsproduct in öliger Form abscheidet. Das Resultat bleibt gleich, ob Glykol mit Schwefelsäure gekocht oder unter Druck im Einschlussrohr erhitzt wird. Wasser wirkt selbst durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr bei 200° nicht ein; die Veränderungen sind so minimal, dass nach dem Erkalten das Rohr mit dem krystallinischen Blättchen des Glykols angefüllt ist, die bei 230—231° schmelzen.

10 g Campherglykol wurden mit 500 g verdünnter Schwefelsäure unter häufigem Schütteln 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Trübung begann schon vor dem Sieden, und das sich abscheidende Oel nahm allmählich eine gelbbraune Färbung an. Das Product wurde mit Wasserdampf destillirt und ging als schwach gelblich gefärbtes, neutrales Oel von campherartigem und gleichzeitig angenehm ätherischem Geruch über. Im Rückstand befand sich ziemlich viel braunes, harziges Oel. Das destillirte Oel wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt. Annähernd die Hälfte der etwa 6 g betragenden Gesamtmenge ging bei 724 mm zwischen 206° und 211° über. Der Rest bestand in etwas Vorlauf und in einem bräunlichen Rückstande.

Die Fraction 206—211° wurde analysirt.

0.2203 g Sbst.: 0.6355 g CO₂, 0.2144 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.94, H 10.53.

Gef. » 78.67, » 10.80.

Die Verbindung machte keinen einheitlichen Eindruck. Durch Kochen mit Bisulfit ging ein Theil derselben in eine Bisulfit-Verbindung über, die durch Erhitzen mit Sodalösung in ein Oel von pfefferminzartigem Geruch verwandelt wurde. Mit fuchsinschwefliger Säure trat deutliche Violetfärbung ein, bei einfachem Schütteln ohne Lösungsmittel allerdings ziemlich langsam.

Mit Salzsäure (spec. Gew. 1.19) entstand eine braunrothe Färbung. Eine Lösung in Amylnitrit erwärmte sich auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure und wurde grün, ein Zeichen für die Anwesenheit eines leicht nitrosirbaren Körpers. Permanganat liess sich durch Schütteln mit etwas Oel langsam entfärben.

Das durch Erhitzen von Glykol mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 100° erhaltene Product liess sich durch einfache Destillation im luftverdünnten Raum (bei 11 mm Druck) gleichfalls nicht als einheitliche Verbindung gewinnen. Bei constant steigendem Thermometer bestand das Destillat aus einem wasserhellen, allmählich sich dunkler färbenden Oel, das mit Krystallen durchsetzt war, während als beträchtlicher Rückstand (über 180°) ein schwärzlich brauner Syrup hinterblieb.

Eine genauere Untersuchung war unter diesen Umständen nicht rathsam.

Ich konnte indessen einige Thatsachen feststellen, die einen gewissen Rückschluss auf den Verlauf der Reaction zwischen Glykol und verdünnter Schwefelsäure gestatten.

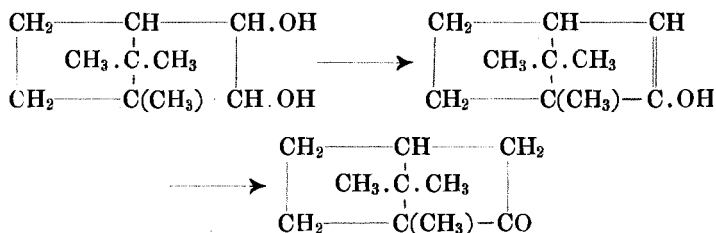
Der weitaus grösste Theil des Destillates entfärbte Permanganat und liess sich damit zu Camphersäure (durch Schmelzpunkt der Säure und des Anhydrids identificirt) oxydiren. Auf dem Sandbade sublimirten

bei etwa 100° mit Oel durchtränkte Krystalle, die in reinem Zustande permanganatbeständig waren und bei 175 – 176° schmolzen, also offenbar aus Campher bestanden; das mitsublimirte Oel dagegen entfärbte Permanganat. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass schon die bei der Destillation beobachteten Krystalle aus Campher bestanden.

Gegen Salzsäure (spec. Gew. 1.19) verhielt sich Campherglykol anders als gegen Schwefelsäure. Durch Schütteln in der Kälte trat erst klare Lösung und dann Abscheidung eines krystallinischen Productes vom Schmp. 110—113° ein, dessen Chlorgehalt annähernd dem des erwarteten Chlorhydrins entsprach. Mit Alkalien spaltete die Verbindung reichlich Salzsäure ab, indessen liess sich bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht entscheiden, ob das entstehende Product mit der beschriebenen öligen Verbindung identisch oder ob ein äthylenoxydartiger Körper entstanden war.

Aus dem Verhalten der öligen Verbindung geht hervor, dass sie wenigstens aus zwei Substanzen besteht, dass also die Wasserabspaltung aus Glykol wahrscheinlich nicht nach einer Richtung allein verlaufen war.

Aus dem Nachweis des Camphers ergibt sich, dass die Wasserabspaltung theilweise offenbar im Sinne der bekannten Ketonumwandlung der Glykole¹⁾ vor sich gegangen ist:



Ueber den anderweitigen Verlauf der Reaction lässt der Mangel an experimentellem Material ein begründetes Urtheil nicht zu. Durch Oxydation des erwähnten Destillates ist es zwar wahrscheinlich gemacht, dass Umlagerungen unter Aufrichtung der Isopropylengruppe in erheblichem Maasse nicht stattgefunden haben, aber auch die Wasserabspaltung unter Erhaltung des Camphoceanrings lässt immer noch mehrere Verbindungen als möglich erscheinen.

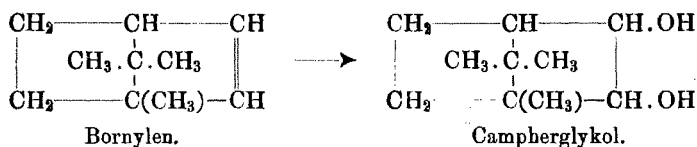
Die Entscheidung dieser Frage muss also weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Was das Campherglykol betrifft, so lassen Entstehung und Eigenschaften keinen Zweifel, dass es das dem Campherchinon bezw. Oxy-

¹⁾ Lieben, Monatsh. für Chem. 23, I, 60 [1902].

campher entsprechende Glykol und von dem Wagner'schen Camphen-glykol¹⁾ verschieden ist. Diese Verschiedenheit ist ein weiterer Beweis dafür, dass dem Camphen, wie Wagner²⁾ und Semmler³⁾ ausgeführt haben, nicht das Ringsystem des Camphers zu Grunde liegt.

Ein mit dem hier beschriebenen identisches Glykol müsste jedoch aus dem von Wagner und Brykner aufgefundenen Bornylen⁴⁾, dem wahren Camphen, erhalten werden, falls es gelingen sollte, bei der Oxydation nur zwei Hydroxyle an die doppelte Bindung anzulagern:



Durch diesen Uebergang würde auch die Bornylenformel eine weitere Stütze erhalten. Auf Grund der glatten Oxydation des Bornylens mit Permanganat zu Camphersäure darf die Formel freilich schon jetzt als bewiesen angesehen werden, — so lange sich nicht auch hier Umlagerungen nachweisen lassen⁵⁾, wie sie sonst in der Campher- und Terpen-Gruppe so häufig sind.

Die Frage nach der Constitution des anderen Camphens scheint dagegen noch nicht abgeschlossen zu sein⁶⁾.

Es bleibt also noch zu entscheiden, ob die von Bredt den Körpern der Camphenilareihe gegebene Formulierung richtig ist oder nicht.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2312 [1890].

²⁾ Diese Berichte 33, 2124 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 3420 ff. [1900]; 35, 1016 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 2124 [1900].

⁵⁾ Vergl. Kondakow, Chem. Centralbl. 1902, I, 1219. — Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 201 ff. — Blaise und Blanc, Chem. Centralbl. 1902, I, 585.

⁶⁾ Semmler, diese Berichte 33, 3420 [1900]; 35, 1016 [1902]. — Dodge, Chem. Centralbl. 1902, II, 592.