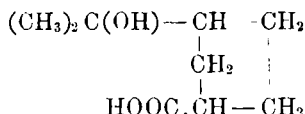


**228. C. Harries und Baron John Palmén:  
Über die Oxydation des Camphens mit Ozon.**

(Eingegangen am 3. Mai 1910.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

In seiner Publikation: »Über die Konstitution des Camphens: seine Oxydation mit Ozon« hat Semmler<sup>1)</sup> festgestellt, daß Camphenozonid sowohl durch Spaltung mit Wasserdampf, wie durch Vakuumdestillation nicht nur Camphenilon, sondern auch  $\delta$ -Oxycamphenilonsäure liefert. Dieser Säure erteilt er folgende Konstitution:



Über ihre Bildung äußert er sich dahin, daß sie nur durch eine ganz eigentümliche Ozonidspaltung entstanden sein könnte. Da nach einer D. R.-P.-Anmeldung<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Ozon auf Camphen glatt Camphenilon gewonnen werden sollte und Semmler angibt, daß er zu seinen Versuchen das Rohcamphen benutzt hat, so schien hier noch eine Unklarheit obzuwalten, insofern nämlich die  $\delta$ -Oxycamphenilonsäure gar nicht vom eigentlichen Camphen, sondern von einer dem Rohcamphen beigemengten Verbindung herrühren konnte.

Für unsere Versuche versuchten wir nun ein möglichst reines inaktives Camphen zu benutzen, welches uns auch in einem Präparat von Kahlbaum zur Verfügung gestellt wurde. Es besaß den Schmp. 48—49° (korr.) und den Sdp. 158—159° (760 mm). Ferner wandten wir eine andere Methode zur Spaltung des Ozonids an, die sich neuerdings als sehr zweckmäßig gezeigt hat, wenn es gilt die primären Zersetzungsprodukte festzuhalten. Hierzu wurde das Camphen in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und so lange mit starkem Ozon behandelt, bis eine Probe Brom-Eisessig nicht mehr entfärbte. In dieser Weise wurden 80 g Camphen bei einer Temperatur von 10° ozonisiert. Die Lösung erwärmten wir dann auf dem Wasserbade, ohne das Ozonid selbst zu isolieren, solange als Gasentwicklung stattfand. Darauf wurde das Lösungsmittel unter 10 mm Druck soweit abdestilliert, bis die Temperatur im Siedekolben auf 60° stieg. Es ließ sich indessen nicht vermeiden, daß hierbei eine erhebliche Menge Camphenilon mit dem Eisessig überging.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 246 [1909].    <sup>2)</sup> Kl. 12 C 12692.

Der farblose Kolbenrückstand betrug 85 g und erstarrte beim Abkühlen krystallinisch. Durch Abpressen ließen sich daraus 32 g einer krystallinischen weißen Substanz gewinnen, der flüssige Anteil wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 8 mm Druck gingen unter 80° ca. 5 g über, welche mit dem früher abdestillierten Lösungsmittel vereinigt wurden, da sie noch etwas Eisessig und Camphenilol enthielten. Von 80—100° siedeten 8 g über, die in der Hauptsache aus Camphenilol bestanden. Von 120—140° destillierten unter geringer Zersetzung 15 g eines Öls, aus welchem noch 10 g von der oben erwähnten festen Substanz abgeschieden werden konnten. Der harzige Kolbenrückstand betrug 10 g.

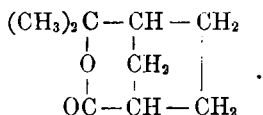
Die feste Substanz, im ganzen 42 g, wurde viermal aus Äther umkrystallisiert, schmolz dann bei 96—96.5° (korr.) und war optisch inaktiv. Nach der Elementaranalyse besitzt sie die Formel C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>.

0.1533 g Sbst.: 0.3929 g CO<sub>2</sub>, 0.1258 g H<sub>2</sub>O.

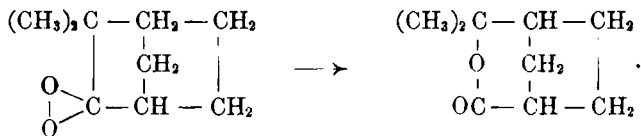
C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.07, H 9.17.

Gef. » 69.91, » 9.18.

Das Produkt ist identisch mit dem Semmlerschen δ-Oxycamphenilonsäurelacton, welches er aus der δ-Oxycamphenilonsäure durch Destillation erhielt, und weiter mit dem von Komppa und Hintikka<sup>1)</sup> synthetisch bereiteten Dimethylnorcampholid von folgender Konstitution:



Dieses Lacton wird somit in einer Ausbeute von 50% bei der Spaltung des Camphen-ozonids gebildet. Wir glauben, daß es das direkte Zersetzungsprodukt derselben ist und nicht die δ-Oxycamphenilonsäure, denn nur in dieser Annahme läßt sich die eigentümliche Ringaufspaltung des Camphens in natürlicher Weise erklären. Bei der Zersetzung des Camphen-ozonids findet nämlich, wie in vielen anderen Fällen<sup>2)</sup>, die sogenannte Peroxydspaltung statt, und das primär entstehende Camphenilolperoxyd lagert sich sofort in das Dimethylnorcampholid um:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 898 [1909].

<sup>2)</sup> Vergl. Harries und Franck, diese Berichte **42**, 454 [1909].

Mit dieser Umlagerung steht ersichtlich die von Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Caros Reagens auf gesättigte Ketone entdeckte Reaktion in nahen Beziehungen. Sie nehmen ebenfalls die primäre Bildung eines Superoxyds an, welches sich sofort in ein Lacton umlagert.

Das zweite Spaltungsprodukt des Camphen-ozonids ist Camphenilon. Wegen ihrer großen Flüchtigkeit gelang es uns nicht, diese Substanz in einwandfreier Weise quantitativ zu bestimmen. Nach ungefährender Schätzung betrug die Ausbeute daran aber mindestens 30%. Wir wiesen es vermittels des Semicarbazons vom Schmp. 222—223° nach.

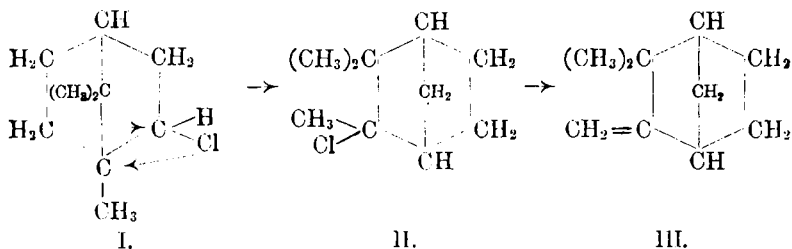
0.150 g Sbst.: 0.3361 g CO<sub>2</sub>, 0.1204 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 61.47, H 8.79.

Gef. » 61.11, » 8.98.

Außer wenig Formaldehyd konnten wir andere Spaltungsprodukte in greifbaren Mengen bei der Zersetzung des Camphen-ozonids mit Eisessig nicht auffinden.

Aus dem Mitgeteilten geht klar hervor, daß die Konstitution des Camphens durch Formel III wiedergeben wird, seine Bildung aus Bornylchlorid (I) erklärt sich nach der Pinakolin-Umlagerung, d. h. Chlor und die Gruppe —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—R wechseln ihre Plätze:



Dies hat Wagner<sup>2)</sup> schon vor 10 Jahren mit bewunderungswürdiger Schärfe erkannt, aber auch die alte Tiemannsche Camphen-Formel kommt in gewisser Weise wieder zu Ehren.

Kiel und Helsingfors.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 858 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 2124 [1900].