

Präparat Nr. II: 0.7275 g Sbst. wurden in Wasser zu 50 ccm aufgelöst, und mit 25 ccm der 10-proz. Ferment-Lösung versetzt. — Präparat Nr. IIa: 0.7270 g Sbst. wie bei Präparat Nr. II aufgelöst.

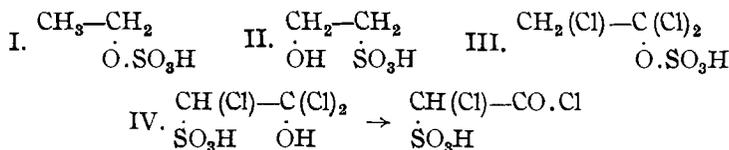
Die in der letzten Kolumne je mit einer Klammer verbundenen Werte zeigen, daß die Spaltung des ursprünglichen (Präp. II) und des aus der Resorcin-Lösung regenerierten (Präp. IIa) Glykogens innerhalb der Fehlergrenzen mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt.

### 77. P. Lipp und Maria Holl: Studie zum Additionsproblem an einem Fall aus der Camphen-Reihe.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 18. Januar 1929.)

Bekanntlich ist man über die Gesetzmäßigkeiten, welche die Additionsvorgänge an Äthylen-Lücken beherrschen, noch recht unvollständig unterrichtet. Die wesentlichsten Faktoren, welche bei solchen Reaktionen eine Rolle spielen, dürften zunächst die chemische Polarität<sup>2)</sup> der Äthylen-Kohlenstoffatome und des Addenden bzw. dessen Dissoziationszustand sein, dann die Additions geschwindigkeit, welche bei den beiden ungesättigten Kohlenstoffen durchaus nicht gleich groß zu sein braucht<sup>3)</sup>, und endlich die räumlichen Verhältnisse, die an den Additionsstellen durch verschiedenartige Substitution der Äthylen-Kohlenstoffe zustande kommen. Bei einem systematischen Studium der fraglichen Erscheinungen nach diesen Gesichtspunkten wird man natürlich ein Übereinanderlagern der genannten drei Faktoren durch Wahl möglichst einfacher Verhältnisse zu vermeiden suchen. Beschränkt man sich zunächst auf die Addition von Sauerstoff-Säuren an Äthylen-Lücken, so fällt hier auf, daß sich diese zum Teil in zwei Formen, wir wollen sie Ionen-Form und Radikal-Form nennen, zu addieren vermögen; die Schwefelsäure z. B. lagert sich als „Monohydrat“ an Äthylen unter Bildung von Äthyl-schwefelsäure (I), als „Oleum“ aber unter primärer Bildung von Isäthionsäure (II) an. Analoge Verhältnisse sind beim Trichlor-äthylen gefunden worden<sup>4)</sup>, das mit konz. Schwefelsäure primär die Verbindung III, mit Oleum dagegen IV liefert. Auch die Essigsäure zeigt Anzeichen der doppelten Additionsform: unter dem Einfluß



<sup>1)</sup> vergl. Vortrags-Handbuch der 90. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg 1928, S. 20 und M. Holl: Über die Addition von Schwefeltrioxyd und von Acylhalogeniden an Camphen, Dissertat., Aachen 1928. Vorläufige Mitteilung P. Lipp und Küppers, B. 60, 1578, Anm. 10 [1927].

<sup>2)</sup> vergl. z. B. Weitz, Ztschr. Elektrochem. 34, 539 [1928].

<sup>3)</sup> vergl. z. B. P. Lipp, Journ. prakt. Chem. [2] 105, 50 [1922].

<sup>4)</sup> Simon und Chavanne, Compt. rend. Acad. Sciences 176, 742 [1923]; C. 1923, III 1212.



zwei stereomere 2-Oxy-camphan- $\omega$ -sulfonsäuren entstanden, eine „Endo“- und wenig „Exo“-Form<sup>8)</sup>, von denen wir die erste in die zweite umlagern konnten; die letztere verlor spontan 1 Mol. Wasser und ging in das uns wohl bekannte Sulton (IX) über, womit dessen Konstitution eindeutig als die des 2-Oxy-camphan- $\omega$ -sulfonsäure-lactons festgelegt war. Daß die Angliederung eines Hetero-Fünfringes an das Camphan-System, und zwar an die Kohlenstoffatome  $\omega$ 1 und -2, sterisch ohne wesentliche Spannung möglich ist, haben P. Lipp und Küppers früher schon betont<sup>9)</sup>.

Die Addition von Essigsäure in Radikalform läßt sich also beim Camphen nicht erzwingen, sondern führt zu einer „Ausweich-Reaktion“.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Oxy-camphan- $\omega$ -sulfonsäure-lacton (IX).

Da nach positiv verlaufenen Vorversuchen mit aktivem Camphen zahlreiche und recht mühsame Versuche mit fast inaktivem Material nicht zum Ziele führten, kehrten wir zunächst zu einem Camphen vom Drehwert  $[\alpha]_D = +82^\circ$  (in Alkohol) zurück. Weitgehende Variation der Versuchsbedingungen führte schließlich zu folgender Arbeitsweise: 30 g Camphen werden unter Feuchtigkeits-Ausschluß mit einer Lösung von 15 g Schwefeltrioxyd in 75 g Eisessig, die unter guter Kühlung vorsichtig herzustellen ist, 10 Stdn. bei  $100^\circ$  digeriert. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, mit Soda alkalisiert und in Äther aufgenommen. Man entsäuert nochmals, wäscht, trocknet und treibt aus dem Äther-Rückstand zunächst im gewöhnlichen Vakuum, dann bei 3 mm Druck alles ab, was bis zu einer Badtemperatur von  $150^\circ$  übergeht. Das Destillat besteht im wesentlichen aus Isobornylacetat. Der zähe, kaum krystalline, dunkel gefärbte Rückstand wird mit Methanol herausgelöst und krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels in dünner Schicht so weit, daß man ihn auf Ton mit Ligroin (Sdp.  $50-70^\circ$ ) durcharbeiten (Rohausbeute rund 38 g aus 60 g Camphen) und schließlich aus Ligroin (Sdp.  $70-90^\circ$ ) und dann wiederholt aus verd. Methanol umkrystallisieren kann: Markasit-ähnliche Aggregate, Schmp.  $133.5^\circ$ , korr. (Reinausbeute rund 3.8 g = 4% d. Th.). Vorteilhafter wird das Rohprodukt im Hochvakuum destilliert (Sdp.<sub>0.8</sub>  $147.5-148^\circ$ , korr.<sup>10)</sup>); es erstarrt zunächst paraffin-artig farblos und wird erst nach einiger Zeit opak; optisch inaktiv; in Benzol spielend löslich, in Alkohol und Ligroin erst in der Wärme.

0.1316, 0.1167 g Sbst.: 0.2682, 0.2380 g CO<sub>2</sub>, 0.0868, 0.0781 g H<sub>2</sub>O. — 0.1969, 0.1942 g Sbst.: 0.2135, 0.2100 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0942, 0.1787 g Sbst. erniedrigten den Gefr.-Pkt. von 20.0845, 20.0845 g Benzol um 0.110<sup>0</sup>, 0.215<sup>0</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 55.51, H 7.46, S 14.83, M 216.19.  
Gef. „ 55.58, 55.62, „ 7.38, 7.49, „ 14.89, 14.85, „ 217.4, 211.0.

<sup>8)</sup> Die Bezeichnungen sind im gleichen Sinne gebraucht, wie es für Isoborneol (Endo) und Borneol (Exo) heute üblich ist.

<sup>9)</sup> B. 60, 1577 [1927]. Vorausgesetzt ist dabei gleicher Abstand der C-Atome, eine Annahme, die allerdings nicht immer zutrifft. Bei den modellmäßigen Betrachtungen über spannungs-theoretische Fragen wird m. E. auf diesen Punkt viel zu wenig Rücksicht genommen. Lipp.

<sup>10)</sup> Höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst Verkohlung eintritt.

Natürlich haben wir uns davon überzeugt, daß das in Hauptmenge entstehende Isobornylacetat keine carbonylischen Beimengungen enthält: Semicarbazid lieferte kein faßbares Kondensationsprodukt.

Optisch nahezu inaktives Camphen ( $[\alpha]_D = -6.64^\circ$ ) ist schwerer in Reaktion zu bringen; es lieferte uns aber nach verschiedenen Fehlversuchen schließlich das gleiche Sulfo-lacton. Die Verwendung von Essigsäure-anhydrid an Stelle von Eisessig führte nicht zum Sulton; ebensowenig gelang es uns,  $\text{SO}_3$  in anderen Lösungsmitteln zur Addition zu bringen.

## 2. Aufspaltung des Sultons zu Salzen der 2-Oxy-camphan- $\omega$ -sulfonsäure.

Beim Kochen von 2 g Sulton mit rund 30 ccm 10-proz. Natronlauge ging es allmählich in Lösung (10 Stdn.). Beim Erkalten schied die klare Reaktionslösung ein Krystallisat aus farblosen, stark glänzenden Blättchen ab, die in Alkohol und Essigester sehr leicht löslich waren. Wir krystallisierten das Natriumsalz aus wenig Wasser oder vorteilhafter aus verd. Natronlauge um.

0.2012, 0.1704 g Sbst.: 0.0551, 0.0463 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{SNa}$  (256.2). Ber. Na 8.98. Gef. Na 8.87, 8.80.

Auf dem gleichen Wege konnte die Aufspaltung mit Bariumhydroxyd bewirkt werden. Zur Isolierung des Bariumsalzes fällten wir den überschüssigen Baryt mit  $\text{CO}_2$  und dampften das Filtrat zur Trockne. Das Bariumsalz war in Wasser und Alkohol spielend löslich; zur Reinigung kochten wir mit Essigester aus, in dem es sich kaum löst, und trockneten im Vakuum.

0.1130, 0.1274 g Sbst.: 0.0435, 0.0496 g  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{S})_2\text{Ba}$  (603.76). Ber. Ba 22.75. Gef. Ba 22.65, 22.91.

Das entsprechende, durch Kochen mit Ammoniak erhaltene Ammoniumsalz ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren; Zers.-Pkt.  $186^\circ$ .

## 3. Reduktion der Reychlerschen Campher-sulfonsäure zu den 2-Oxy-camphan- $\omega$ -sulfonsäuren.

Je 20 g mehrfach aus Eisessig umkrystallisierte, optisch aktive Campher-sulfonsäure wurden, in 500 ccm absol. Alkohol gelöst, im Verlauf mehrerer Stdn. mit 40 g Na (dem rund 10-fachen d. Th.) allmählich in der üblichen Weise reduziert. Nach dem Abtreiben des Alkohols und Spuren flüchtiger neutraler Produkte<sup>11)</sup> neutralisierten wir die Hauptmenge des Alkalis mit Salzsäure, den Rest durch Einleiten von Kohlendioxyd. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft, das Salzgemisch bei  $110^\circ$  scharf getrocknet und im Soxhlet-Apparat mit absol. Alkohol extrahiert. Dieser hinterließ das Natriumsalz der Oxy-sulfonsäure als zunächst paraffin-ähnliche Krystallmasse, die sich aus verd. Natronlauge in Form farbloser Blättchen gewinnen ließ. Zur Isolierung der freien Oxy-sulfonsäure schlämten wir das scharf getrocknete, pulverisierte Natriumsalz in Chloroform auf und zerlegten mit trockenem Chlorwasserstoff. Nach dem Entfernen des Chlor-

<sup>11)</sup> Schmp.  $202^\circ$ , Sdp.  $220^\circ$ ; vermutlich ein Gemenge von Borneol und Isoborneol, von dem es unentschieden ist, ob es seine Entstehung einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials mit Campher verdankt oder durch Eliminierung der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe entstanden ist.

natriums und Abtreiben des Lösungsmittels, schließlich im Vakuum, hinterblieb in sehr guter Ausbeute rohe Oxy-camphan-sulfonsäure als rotbrauner, klarer Sirup, der sich leicht in Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton und Chloroform, fast nicht in Petroläther und Schwefelkohlenstoff löste, sehr hygroskopisch war, allmählich in kugligen Aggregaten krystallisierte, bei weiterem Zutritt von Luft-Feuchtigkeit aber wieder zerfloß. Wir bemühten uns vergebens, die außerordentlich veränderliche und wärme-empfindliche Verbindung in einen analytisch wohl definierten Zustand zu bringen. Eine wiederholt aus Chloroform-Petroläther umkrystallisierte Probe lieferte zwar einen brauchbaren Schwefelwert:

0.1366 g Sbst.: 0.1345 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S (234.2). Ber. S 13.69. Gef. S 13.52,

wir möchten aber dieser Zahl keine entscheidende Bedeutung beimessen, da die gleiche Probe nur annähernd stimmende Resultate bei der Elementaranalyse ergab. Wir führten sie daher in gut krystallisierende Salze über:

a) Ammoniumsalz: Aus 3 g Oxy-sulfonsäure in etwa 100 ccm Äther mit trockenem Ammoniak; in Wasser spielend löslich; aus Methanol-Äther umkrystallisiert: Zers.-Pkt. 232°. Identität mit dem S. 502 erwähnten Ammoniumsalz konnte wegen des sterisch und optisch verschiedenen Ausgangsmaterials nicht erwartet werden.

0.1029, 0.1326 g Sbst.: 0.1799, 0.2326 g CO<sub>2</sub>, 0.0800, 0.1006 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>NS (251.24). Ber. C 47.76, H 8.43. Gef. C 47.68, 47.84, H 8.70, 8.49.

Der abfiltrierte Äther (s. oben) hinterließ beim Verdunsten geringe Mengen eines festen Rückstandes, der nach dem Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser dem Schmp. 132–133° und dem Habitus nach als Sulton erkannt wurde. Eine Mischprobe mit diesem schmolz bei 132.5°.

3.606. 2.924 mg Sbst. verbrauchten bei der S-Bestimmung nach Pregl 3.6, 2.9 ccm Kalilauge (1 ccm = 0.5137 mg KOH).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S (216.2). Ber. S 14.83. Gef. S 14.65, 14.56.

Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß die rohe Oxy-camphan-sulfonsäure im wesentlichen aus der nicht zur Sulton-Bildung befähigten Raumform, — wir nehmen „Endo“-Form an — besteht und nur zum kleinen Teil aus dem Stereomeren, das die spontane Dehydratation erleidet.

Der Versuch, über das Sulfo-chlorid zum Sulfamid zu gelangen, führte nicht zum Ziel. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes im Druckrohr auf 200° trat Abspaltung von Ammoniumsulfat und Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes ein<sup>12)</sup>.

b) *p*-Toluidin-Salz: 4 g Oxy-sulfonsäure, in absol. Äther aufgeschlämmt, gingen auf Zusatz von 4 g *p*-Toluidin (= rund dem Doppelten d. Th.) in Äther momentan in Lösung, um darauf als Toluidin-Salz wieder auszufallen. Aus Methanol-Äther umkrystallisiert: 4.2 g farblose Nadelchen, Schmp. 152–153° unter Gasentwicklung.

0.1086 g Sbst.: 0.2382 g CO<sub>2</sub>, 0.0775 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>NS (341.29). Ber. C 59.77, H 7.98. Gef. C 59.82, H 7.99.

Zum Vergleich stellten wir nach der gleichen Methode das noch unbekannt *p*-Toluidin-Salz der Reychlerschen *d*-Campher-sulfonsäure her: aus Methanol feine weiße Nadeln; Schmp. 161–162°, *korrr.* unter vorhergehendem Sintern; leicht löslich in Wasser.

0.1053 g Sbst.: 0.2329 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>NS (339.27). Ber. C 60.13, H 7.43. Gef. C 60.32, H 7.07.

<sup>12)</sup> vergl. dazu Frèrejacque, Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 706 [1926].

#### 4. Sterische Umlagerung der „Endo“-2-Oxy-camphan- $\omega$ -sulfonsäure.

Je 2 g Oxy-camphan-sulfonsäure, die vollkommen in Wasser löslich war, also keine wesentliche Beimengung von Sulfo-lacton enthalten konnte, erwärmten wir mit 8 g einer Mischung aus gleichen Teilen Eisessig und rauchender Salzsäure im Bombenrohr rund 9 Stdn. auf 70<sup>0</sup> <sup>13)</sup>. Aus der braunroten, homogenen Reaktionslösung entfernten wir Eisessig-Salzsäure durch Vakuum-Destillation und verrieben den sirupösen Rückstand mit wenig Wasser, wobei er leicht zum Erstarren zu bringen war. Die wäßrigen Filtrate wurden eingedampft und ein zweites Mal der gleichen Behandlung unterzogen. Ausbeute an trockenem Rohprodukt bestenfalls je 1.35 g (=73% d. Th.). Nach dem Abpressen auf Ton wurde das Umlagerungsprodukt durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol in Form der uns wohlbekannten, farblosen Aggregate gewonnen; Schmp. 133<sup>0</sup>, korr. Die Mischprobe mit „Sulton“ schmolz ebenso.

### 78. Frank Cortese: Über aliphatische Diolefine, I.: Verhalten von $\Delta^{1,5}$ -Hexadien gegen Schwefelsäure.

[Aus d. Research Laboratory of Organic Chemistry, Mass. Institute of Technology, Cambridge, Mass. U. S. A.]

(Eingegangen am 17. Januar 1929.)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\Delta^{1,5}$ -Hexadien besteht die Hauptreaktion in der Bildung eines krystallinischen, neutralen, cyclischen Mono-esters des Hexandiols-2.5 und eines Di-esters, dessen Ba-Salz isoliert wurde. Beide sind unbeständig und liefern bei der Hydrolyse Hexandiol-2.5. Dieses Glykol ist in Gegenwart von Säuren ebenfalls unbeständig und wird dehydriert unter Bildung von  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-tetrahydrofuran und eines flüchtigen, als Diallyloxyd bekannten Äthers, der ebenfalls leicht angreifbar ist und hochmolekulare Kondensationsprodukte bildet, die sich als Kohlenwasserstoffe erwiesen. Für den Reaktions-Mechanismus der Aufspaltung des Furanringes versuche ich am Schluß der Arbeit eine Erklärung zu geben. Die Ausbeuten an Estern, Äther und Kondensationsprodukten hängen von der Konzentration der Säure und der Temperatur ab. Es muß hervorgehoben werden, daß die polymeren Kohlenwasserstoffe von dem Äther und nicht vom Diallyl selbst herrühren.

Die einzigen wichtigen Arbeiten über die Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\Delta^{1,5}$ -Hexadien sind von Jekyll<sup>1)</sup> und von Béhal<sup>2)</sup> veröffentlicht worden. Jekyll berichtet über die Bildung von Diallyloxyd und von Polymeren des Diallyls und stellt fest, daß keine Ester oder Sulfonsäuren gebildet werden. Béhal fand, daß die Hauptreaktion in der Bildung von Diallyloxyd besteht, daß aber auch Sulfonsäuren erhalten werden. Ebenfalls wurden von ihm kleine Mengen von Polymeren gefunden. Er nahm für das

<sup>13)</sup> Höhere Temperatur führt zu partieller Spaltung der Oxy-sulfonsäure in Schwefelsäure und einen ungesättigten organischen Rest.

<sup>1)</sup> Chem. News **22**, 221 [1870].

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [4] **3**, 155 [1864].