

nach dem Umkrystallisieren aus Methanol durch Schmp. und Chlor-Gehalt als 4-Chlor-benzoesäure erweisen:

0.1042 g Sbst.: 0.0941 g AgCl. — $C_7H_5O_2Cl$. Ber. Cl 22.66. Gef. Cl 22.34.

Ebenso liefert das Öl, das zurückbleibt, wenn man 3 g 4-Chlor-isonitroso-acetophenon mit 3 g Thionylchlorid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und dann den Rest des Thionylchlorids im Vakuum abdestilliert, beim Zersetzen mit Wasser ausschließlich 4-Chlor-benzoesäure.

4-Brom-isonitroso-acetophenon, $C_8H_6O_2NBr$ (IV) und 4-Brom-benzoesäure, $Br.C_6H_4.CO_2H$: Wir haben es zweckmäßig gefunden, das Gemisch aus 4-Brom-acetophenon (100 g), Isoamylnitrit (60 g) und Natriumäthylat-Lösung (11.5 g Na in 230 ccm Alkohol) etwa 2 Wochen im Eisschrank sich selbst zu überlassen, ehe wir es weiterverarbeiteten. Die Ausbeute an Isonitroso-keton beträgt dann über 70% der theoretischen. Es krystallisiert aus Methanol oder Chloroform in feinen Nadeln und schmilzt bei 161^0 .

0.0750 g Sbst.: 0.1158 g CO_2 , 0.0185 g H_2O .

$C_8H_6O_2NBr$. Ber. C 42.10, H 2.65. Gef. C 42.13, H 2.76.

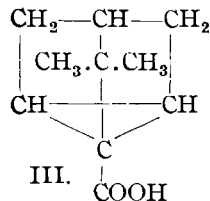
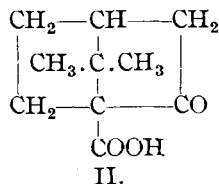
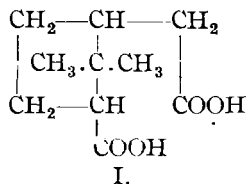
Die 4-Brom-benzoesäure daraus hatte den richtigen Schmelzpunkt und die richtige Zusammensetzung.

209. Gust. Komppa: Studien in der Tricyclen-Reihe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule in Helsinki, Finnland.]

(Eingegangen am 5. April 1929.)

Schon vor geraumer Zeit habe ich¹⁾ gezeigt, daß die von Jagelki²⁾ entdeckte sog. Dehydro-camphenylsäure eine gesättigte und aller Wahrscheinlichkeit nach tricyclische Konstitution besitzt. Ich nannte die Säure deshalb auch Tricyclensäure. Etwas später habe ich³⁾ dann durch die Totalsynthese der Pinophansäure (= Homo-apocampfersäure, I), welche aus der Ketopinsäure (II) durch Säure-Spaltung entsteht, die Strukturformel der Säure II als einer beständigen, cyclischen β -Ketosäure festgelegt. Da nun aber die Tricyclensäure, wie Bredt und May⁴⁾ gezeigt haben, quantitativ in Ketopinsäure überführbar ist, so folgt daraus nach meiner Ansicht die Richtigkeit der von mir bevorzugten tricyclischen Formel der Tricyclensäure (III) statt der tetracyclischen Formulierung nach Bredt und May.



Um nun die Konstitution der Tricyclensäure außer allen Zweifel zu stellen, hatte ich schon damals in Aussicht gestellt, die genannte Säure durch

¹⁾ Komppa und Hintikka, B. 41, 2788 [1908].

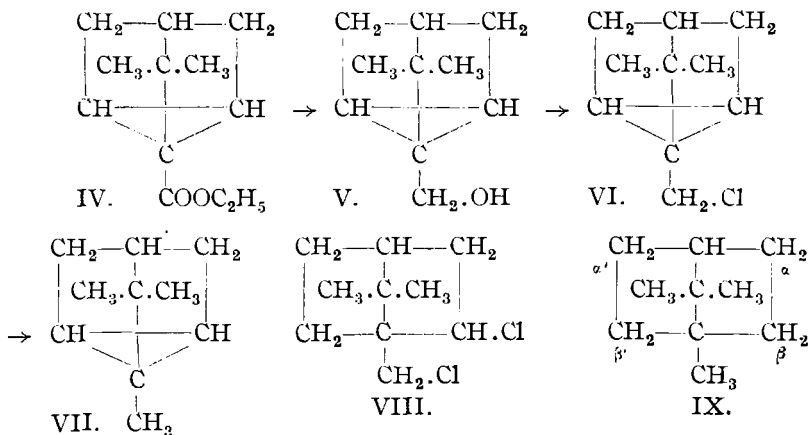
²⁾ B. 32, 1498 [1899].

³⁾ B. 44, 1536 [1911].

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1910, 65 und May, Dissertat.: Beziehungen des Camphens zur Apocampfersäure [1910].

vorsichtige Reduktion in den schon bekannten, entsprechenden Kohlenwasserstoff, das Tricyclen, überzuführen. Dies ist mir bereits vor 8 Jahren gelungen; ich habe aber die Resultate dieser Arbeit bis jetzt nur in Form einer kurzen Mitteilung in der „Nordischen Chemiker-Versammlung“ in Helsinki 1926 veröffentlicht⁵⁾.

Ich ging dabei von dem Äthylester der Tricyclensäure (IV) aus, reduzierte diesen mit Natrium und Alkohol zu dem entsprechenden Alkohol, Tricyclenol (V), behandelte diesen vorsichtig mit Phosphortrichlorid und bekam hierdurch das entsprechende Tricyclenylchlorid (VI), welches schließlich bei der nochmaligen Reduktion mit Natrium und Alkohol den entsprechenden Kohlenwasserstoff Tricyclen (VII) ergab:



Hierdurch ist also die Strukturformel der Tricyclensäure endgültig festgelegt.

Aus dieser Untersuchung geht nun auch hervor, daß — obgleich die Schmelzpunkte der beiden Säuren und auch die ihrer Derivate ziemlich nahe beieinander liegen — die Teresantalssäure mit der Tricyclensäure doch nicht identisch sein kann, wie dies Semmler für möglich hielt. Denn erstens sind die spez. Gewichte der beiden Chloride sehr verschieden (Semmlers Teresantylchlorid: 1.0656 und unser Tricyclenylchlorid: 1.0348), und zweitens konnte Semmler auch aus einer ziemlich großen Menge seines Chlorids mit Hilfe eines dem von uns angewandten ähnlichen Verfahrens kein festes Tricyclen bekommen^{5a)}, wogegen wir aus nur 2 g Chlorid beinahe die theoretische Menge festes, reines Tricyclen erhielten. Ferner ist das Verhalten des Tricyclenols (V) gegen Chlorwasserstoff ein ganz anderes, als dasjenige des Teresantalols; denn das letztgenannte gibt nach Semmler mit HCl nur Teresantanol-hydrochlorid, wogegen unser Alkohol damit ein Dichlorid, das β, ω -Dichlor-camphan (VIII), bildet.

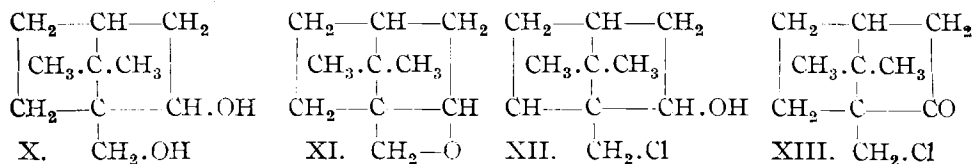
Bei der Reduktion des Dichlorids VIII mit Natrium und Alkohol kam ich nicht, wie man vielleicht erwarten konnte, zum Camphan (IX), sondern zum Tricyclen (VII). Man ersieht also auch hieraus, wie sterisch nahe sich

⁵⁾ Nordiska Kemistmötet i Helsingfors 1926, Förhandlingar.

^{5a)} vergl. hierzu Ruziçka, Helv. chim. Acta 9, 140 [1926].

die beiden β -Stellungen⁶⁾ des Camphans stehen, und wie leicht die in diesen Stellungen haftenden Radikale miteinander reagieren.

Kocht man das Dichlor-camphan (VIII) in alkoholisch-wässriger Lösung mit Silberoxyd, so geht es teilweise in das entsprechende Glykol (X) über; der größere Teil des Reaktionsproduktes bildet aber ein mit Wasserdämpfen leichtflüchtiges Öl, welches weder mit Semicarbazid noch mit Phenylisocyanat reagiert und daher wohl aus dem dem Glykol entsprechenden inneren Äther XI bestehen dürfte. Ich habe diesen Körper noch nicht ganz chlorfrei erhalten; er soll später genauer untersucht werden.



Es wurde auch versucht, von dem Tricyclenylchlorid (VI) ausgehend, mit Hilfe der Bertram-Walbaumschen Reaktion zu dem höchst interessanten ω -Chlor-borneol (= „ β -Chlor-borneol“?) (XII) und dann durch Oxydation weiter zu dem entsprechenden ω -Chlor-campher (= „ β -Chlor-campher“?) (XIII) zu gelangen, um zu sehen, ob dieser ω -Chlor-campher wirklich mit dem sog. β -Chlor-campher identisch ist oder nicht. Die Durchführung dieser so einfach erscheinenden Reaktion gelang bis jetzt noch nicht, sie soll aber noch mit anderen Mitteln angestrebt werden. Ich behalte mir die weitere Bearbeitung dieses experimentell sehr schwierigen Gebietes hiermit ausdrücklich vor.

Beschreibung der Versuche.

Tricyclenol (V).

Zuerst versuchte ich, den tricyclischen Alkohol, das Tricyclenol, durch Erhitzen des Silbersalzes der Tricyclensäure mit Jod nach der Methode von Demjanow-Dojarenko⁷⁾ darzustellen, was mir jedoch nicht gelang; denn beim Erhitzen bis auf 165⁰ trat noch keine Reaktion ein. Dagegen gelang die Reduktion des Äthylesters der Tricyclensäure mit Natrium und absol. Alkohol sehr gut auf folgende Weise:

10 g reiner, im Vakuum destillierter Ester⁸⁾ wurden in 40 g absol. Äthylalkohol gelöst und dann allmählich in einen auf dem Wasserbade erhitzten Rundkolben, in den auch gleichzeitig in kleinen Portionen 8 g Natrium eingeführt wurden, getropft. Gegen Ende der Reaktion wurde noch etwas absol. Alkohol hinzugefügt, um die letzten Reste des Metalls zu lösen. Dem warmen Reaktionsgemisch wurde noch Wasser zugesetzt und dann die Mischung noch kürzere Zeit erwärmt, um den nicht reduzierten Ester zu versetzen. Hiernach wurde das entstandene Tricyclenol mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung einige Male mit etwas Wasser gewaschen und der Äther

⁶⁾ Ich bezeichne das Kohlenstoffatom, welches das sekundär gebundene Chlor in obiger Dichlorverbindung trägt, mit β und das symmetrisch dazu gelegene mit β' , um der Analogie mit dem wirklichen β -Brom-campher Rechnung zu tragen.

⁷⁾ B. 40, 2594 [1907].

⁸⁾ Komppa und Hintikka, B. 41, 2748 [1908].

abdestilliert. Der zurückgebliebene feste Alkohol wurde auf Tonplatten gestrichen und aus Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 110 bis 111°; die Ausbeute an nicht umkrystallisiertem Tricyclenol war 70–80% der theoretischen Menge.

0.0572 g Sbst.: 0.1646 g CO₂, 0.0536 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.95, H 10.53. Gef. C 78.50, H 10.49.

Urethan des Tricyclenols: 0.4 g Tricyclenol wurden mit der gleichen Menge Phenylisocyanat in etwas absol. Benzol einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurde das Benzol im Vakuum abgedunstet und das zurückgebliebene feste Produkt aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man schöne, seidenglänzende, sehr dünne Täfelchen, die bei 86° schmelzen.

0.2000 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 763 mm).

C₁₇H₂₁NO₂. Ber. N 5.17. Gef. N 5.60.

Tricyclenylchlorid (VI).

3 g Tricyclenol wurden in absol. Chloroform etwa 3 Stdn. mit 0.9 g Phosphortrichlorid allmählich erwärmt, dann wurde die Chloroform-Lösung von der abgeschiedenen phosphorigen Säure abgossen und im Vakuum destilliert. Nach dem Abdampfen des Chloroforms siedete das entstandene Chlorid bei 75–76° (6 mm). Ausbeute 86% der Theorie.

$d_4^{20} = 1.0348$, $n_D^{20} = 1.49336$; Mol.-Refrakt. ber. 47.11, gef. 47.91.

0.2000 g Sbst.: 12.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

C₁₀H₁₅Cl. Ber. Cl 20.82. Gef. Cl 21.30.

Tricyclen (VII).

2 g Tricyclenylchlorid wurden in 15 g absol. Alkohol gelöst und mit 4 g Natrium ganz wie oben reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit Hilfe eines kleinen Dephlegmators — um die Verflüchtigung des Tricyclens zu verhüten — im Vakuum destilliert. Das entstandene Tricyclen verflüchtigte sich schon bei 40° (6 mm) in festem Zustande; bei 74–75° (6 mm) siedete noch eine ölige Fraktion über, die sehr wahrscheinlich aus dem als Nebenprodukt entstandenen Tricyclenyl-äthyl-äther, C₁₀H₁₅.O.C₂H₅, bestand. Unter gewöhnl. Druck destillierte das so erhaltene Tricyclen bei 152–153° und schmolz nach dem Trocknen auf einer Tonplatte bei 62–64°. Es hatte einen charakteristischen Terpen-Geruch und war sehr leicht flüchtig. Für das schon seit langem bekannte Tricyclen findet man gewöhnlich den Sdp. 152–152.8° und den Schmp. 67.5–68° angegeben.

Der bei 174–175° siedende Äther gab bei der Analyse:

0.1238 g Sbst.: 0.3643 g CO₂, 0.1218 g H₂O.

C₁₂H₂₀O. Ber. C 80.00, H 11.11. Gef. C 80.28, H 11.01.

Einwirkung von HCl auf Tricyclenol.

Zuerst wurde in absol.-alkohol. Lösung gearbeitet, ganz wie Semmler es für sein Teresantalol angegeben hat, doch bildete sich dabei ein dunkles Öl, aus welchem durch starkes Abkühlen nur etwa 40% der theoretischen Menge festes Dichlorid erhalten wurden. Beinahe quantitativ erhält man dagegen dasselbe Dichlorid, wenn man in absol.-ätherischer Lösung in folgender Weise arbeitet:

4 g Tricyclenol wurden in 15 g absol. Äther gelöst und diese Lösung unter Eiskühlung mit ganz trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Erst nach 24-stdg. Stehen wurde auf Eis gegossen und mehrmals mit Eiswasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in einer Kältemischung abgekühlt, wobei er zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde auf eine Fayenceplatte gestrichen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Der Schmelzpunkt lag dann bei 53–55°, und die Ausbeute betrug 89% der Theorie.

0.2000 g Sbst.: 0.2775 g AgCl. — 0.2000 g Sbst.: 0.2755 g AgCl.

$C_{10}H_{16}Cl_2$. Ber. Cl 34.20. Gef. Cl 34.35, 34.10.

Das erhaltene β , ω -Dichlor-camphan war sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Petroläther, so daß eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren nicht möglich war.

Reduktion des Dichlor-camphans mit Natrium und Alkohol.

Etwa 2 g obiger Dichlorverbindung wurden in absol.-alkohol. Lösung mit Natrium auf die gewöhnliche Weise in der Wärme reduziert. Dann wurde Wasser zugefügt und mit Wasserdampf destilliert. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigte sich sehr leicht und schnell ein fester Körper, der, auf eine Fayenceplatte gestrichen und umsublimiert, bei 68° schmolz. Er bestand also aus ganz reinem Tricyclen und gab auch mit dem obigen Tricyclen keine Schmelzpunkts-Depression.

β , ω -Dioxy-camphan (X).

3.5 g β , ω -Dichlor-camphan wurden in wäßrig-alkohol. Lösung mit der aus 8.5 g Silbernitrat dargestellten Menge Silberoxyd (etwa $1\frac{1}{2}$ -mal die theoretische Menge) 8 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurde filtriert und das Filtrat mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging der größte Teil des Reaktionsproduktes als Öl über. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Anteil wurde aus dem Destillations-Rückstand erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus dem mit Natriumsulfat getrockneten Extrakt hinterblieb das Glykol als ein dickes Öl, welches nicht krystallisierte. Nach längerem Stehen im Vakuum-Exsiccator wurde es analysiert.

0.2000 g Sbst.: 0.5124 g CO_2 , 0.1830 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.58, H 10.58. Gef. C 69.90, H 10.23.

Zu weiteren Untersuchungen reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Der mit Wasserdämpfen flüchtige Teil (2.2 g) wurde 3-mal im Vakuum destilliert und siedete dann bei 80–83° (9 mm). Das negative Verhalten gegen Semicarbazid und Phenylisocyanat zeigte, daß der Stoff weder Aldehyd- bzw. Keto-, noch Oxygruppen enthält. Er ist wohl ein tricyclischer Äther von der Formel XI, wie schon im theoretischen Teil angeführt wurde. Da der Äther noch nicht ganz chlor-frei war, gaben die Analysen keine mit der Theorie gut übereinstimmenden Werte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Meinem damaligen Assistenten, Dipl.-Ing. N. Kanto, sage ich für die geschickte Hilfe auch hier meinen besten Dank.

*) B. 40, 3105 [1907].