

durch die die Cyangruppe verändert wird; jedenfalls hängt aber diese Tatsache, wie unsere Bestimmungen zeigen, nicht vom Übergang in kompliziertere kondensierte Moleküle ab.

Das Ergebnis der beschriebenen Versuche ist also, daß sich Acylcyanide durch Einwirkung von Acylbromiden auf Cyankupfer recht gut darstellen lassen, und daß aus ihnen dann durch Verseifung mit Salzsäure — wenigstens bei den niedrigeren Homologen — die  $\alpha$ -Ketonsäuren leicht gewonnen werden können.

**357. Julius Bredt und Maria Bredt-Savelsberg:  
Über die Konstitution des Manasseschen  $\beta$ -Oxy-camphers und  
über eine neue Darstellungsweise des Epi-camphers (Dritte Mit-  
teilung)<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]<sup>2)</sup>  
(Eingegangen am 14. August 1929.)

Bei der Reduktion des Campherchinons (I) in saurer oder neutraler Lösung erhält man ein Gemenge zweier Oxy-campher, die der eine von uns (J. Bredt) in reinem Zustand hat isolieren können und als *ortho-exo-* und *ortho-endo-*Oxy-campher bezeichnet hat. Der  $\alpha$ -Oxy-campher (*ortho-exo-*Oxy-campher) entsteht außer bei dieser Reduktion auch aus Campher durch biologische Oxydation im Organismus neben dem 5-Oxy-campher, wie Asahina und Ishidate<sup>3)</sup> unlängst gezeigt haben. Für den  $\alpha$ -Oxy-campher ist damit die bisher allgemein angenommene Konstitution eines 3-Oxy-2-oxo-camphans sehr wahrscheinlich gemacht worden. Den  $\beta$ -Oxy-campher hat man ganz allgemein als Isomeres des  $\alpha$ -Oxy-camphers aufgefaßt, das sich von diesem durch die Stellung der Hydroxylgruppe am 3-C-Atom zum ganzen Ringsystem unterscheidet (Borneol-Isoborneol-Isomerie). Man ist bei dieser Auffassung von der Annahme ausgegangen, daß die in 3-Stellung befindliche Carbonylgruppe als die reaktionsfähigere<sup>4)</sup> auch leichter reduzierbar sei. Seit längerer Zeit hat der andere von uns (M. Bredt-Savelsberg) versucht, den stellungs-isomeren Oxy-campher: 2-Oxy-3-oxo-camphan, aus dem Campherchinon-acetal herzustellen<sup>5)</sup>. Bei diesen Versuchen ist der Manassesche  $\beta$ -Oxy-campher in einer Ausbeute entstanden, die Zweifel an der bisher angenommenen Konstitution dieser Verbindung erweckt hat. Wir haben daher versucht, den  $\beta$ -Oxy-campher durch Eliminierung der Hydroxylgruppe in das zugrunde liegende Keton überzuführen und dieses durch Derivate eindeutig zu charakterisieren.

<sup>1)</sup> II. Mitteil. Journ. prakt. Chem. [2] **121**, 153 [1929]; I. Mitteil. ebenda **112**, 273 [1926].

<sup>2)</sup> Für die Durchführung der Arbeit hat die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule mir Mittel zur Verfügung gestellt; ich danke ihr auch an dieser Stelle bestens für ihr Entgegenkommen. M. Bredt-Savelsberg.

<sup>3)</sup> B. **61**, 533 [1928].

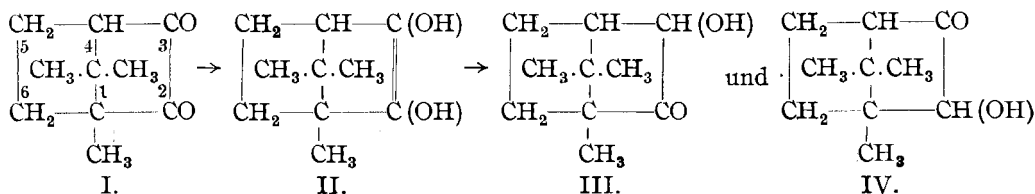
<sup>4)</sup> z. B. bei der Phenyl-hydrizon- und Oxim-Bildung, bei der Blausäure-Anlagerung usw.

<sup>5)</sup> vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 244 [1927]. Über die Ergebnisse wird später ausführlich berichtet werden.

Als Reduktionsmittel haben wir das Natrium-amalgam gewählt, das verschiedentlich zur Umwandlung von  $\alpha$ -Ketolen in Ketone verwandt worden ist<sup>6)</sup>. Schon Manasse hat den ( $\alpha + \beta$ )-Oxy-campher und den reinen  $\beta$ -Oxy-campher mit Natrium-amalgam reduziert<sup>7)</sup>; er behauptet, dabei ausschließlich den gewöhnlichen Campher erhalten zu haben. Ishidate hat diese Reduktion mit reinem, nach der Methode von Bredt und Ahrens dargestellten  $\alpha$ -Oxy-campher wiederholt und dabei fast quantitativ den gewöhnlichen Campher erhalten<sup>8)</sup>. Er hat die Reduktion auch mit dem Campherol (Gemisch von 3-Oxy-campher und 5-Oxy-campher) durchgeführt und den gebildeten Campher durch Mischschmelzpunkts-Probe der Oxime nachgewiesen<sup>9)</sup>. Damit ist also endgültig bestätigt, daß  $\alpha$ -Oxy-campher die Carbonylgruppe in 2-Stellung trägt und 3-Oxy-2-oxo-camphan ist.

Bei der Anwendung dieser Reduktionsmethode auf reinen  $\beta$ -Oxy-campher haben wir fast quantitativ ein dem gewöhnlichen Campher sehr ähnliches Produkt erhalten, das aber den Schmp. 182° besitzt (Japan-Campher: Schmp. 176°), und dessen Semicarbazon mit Campher-semicarbazon eine deutliche Depression gibt. Wir haben dieses Keton aus  $\beta$ -Oxy-campher dann durch Bromieren in das Monobromderivat übergeführt, das schon als Rohprodukt den hohen Schmp. von 131° zeigt, der nach dem Umkristallisieren auf 133° ansteigt. Japan-Campher-monobromid<sup>9a)</sup> hat den Schmp. 76°. Durch dieses Verhalten der Derivate, besonders durch den Schmp. des Monobromides, ist das erhaltene Keton als Epi-campher<sup>10)</sup> charakterisiert, und der Manasseche  $\beta$ -Oxy-campher ist hiernach als 2-Oxy-3-oxo-camphan oder *ortho*-Oxo-borneol zu formulieren. Da die Reduktion sehr glatt verläuft, kann man aus dem leicht über den Methyläther rein zu gewinnenden  $\beta$ -Oxy-campher auf einfache Weise zu dem sonst nur schwer zugänglichen Epi-campher gelangen<sup>11)</sup>.

Die Entstehung der beiden Körper: 3-Oxy-2-oxo-camphan ( $\alpha$ -Oxy-campher, III) und 2-Oxy-3-oxo-camphan (Manassescher  $\beta$ -Oxy-campher, IV) aus Campherchinon (I) bei der Reduktion kann am besten so erklärt werden, daß die Wasserstoff-Addition in 1,4-Stellung der Konjugation -CO-CO- erfolgt und das intermediär entstehende Dioxy-bornylen (II) sich nach zwei Richtungen zum stabilen Oxy-keton umlagert:



<sup>6)</sup> vergl. z. B. Kling, Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1457 [1905]; C. **1905**, II 117; aus Dimethylketol wird neben Butanon-2 noch Butandiol-2,3 und Butanol-2 erhalten.

<sup>7)</sup> B. **35**, 3820 [1902].

<sup>8)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan **48**, Nr. 5, 77 [1928]; C. **1928**, II 654.

<sup>9)</sup> B. **61**, 535 [1929].

<sup>9a)</sup> in analoger Weise zum Vergleich aus  $\alpha$ -Oxy-campher dargestellt.

<sup>10)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **89**, 240 [1914].

<sup>11)</sup> ebenda, S. 209.

Durch geeignete Wahl der Reduktionsmittel kann man zwar das Überwiegen des einen Reduktionsproduktes (III) bewirken, nicht aber die Entstehung des andern (IV) ganz zurückdrängen.

Auf die sterischen Verhältnisse bei den beiden Oxy-camphern soll vorläufig noch nicht näher eingegangen werden.

### Beschreibung der Versuche.

(mitbearbeitet von Fräulein Elisabeth Bund).

Epi-campher aus  $\beta$ -Oxy-campher.

$\beta$ -Oxy-campher wurde nach den Angaben der Literatur<sup>12)</sup> aus aktivem Campherchinon dargestellt. 8 g  $\beta$ -Oxy-campher wurden in 300 ccm warmem Wasser gelöst und mit 400–500 g elektrolytisch dargestelltem Natriumamalgam versetzt. Mit der Wasserstoff-Entwicklung setzte die Abscheidung des Epi-camphers ein. Energisches Rühren beschleunigte die Reaktion, in deren Verlauf noch ungefähr 200 ccm Wasser zur Reaktionslösung zugefügt wurden. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei Zimmer-Temperatur wurde der Epi-campher aus der Reaktionsmischung mit Wasserdampf ausgetrieben, vom Destillat abfiltriert (ca. 5 g), in Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Äthers in der üblichen Weise in das Semicarbazon übergeführt. Das wäßrige Destillat wurde nach Sättigen mit Kochsalz ausgeäthert und lieferte eine weitere geringe Menge Epi-campher.

Das Semicarbazon zeigte, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 230° (Japan-campher-Semicarbazon am gleichen Thermometer: Schmp. 240°), Mischmelzpunkt der beiden Semicarbazone 234°, Epi-campher-Semicarbazon (Vergleichspräparat nach Bredt und Perkin hergestellt): Schmp. 230°, Mischmelzpunkt mit dem Epi-campher-Semicarbazon aus  $\beta$ -Oxy-campher 230° (alle Schmp. unkorrt., im Anschütz-schen Apparat bestimmt).

Nach der Zersetzung des Semicarbazons mit Salzsäure wurde Epi-campher erhalten, der nochmals durch Wasserdampf-Destillation und Sublimation gereinigt wurde; Schmp. des sublimierten Produktes 182°.

### Brom-epicampher.

Die Bromierung wurde nach Bredt und Perkin vorgenommen; angewandt 1.6 g Epi-campher und 1.6 g Brom (theoret. 1.67 g). Es wurde absichtlich etwas zu wenig Brom zugegeben, um die Bildung höher bromierter Produkte zu vermeiden. Ausbeute an Brom-epicampher fast quantitativ. Schmp. des Rohproduktes 131°, des aus Ligroin (Sdp. 50–75°) umkrystallisierten Produktes 133°.

0.5 g Brom-epicampher, in  $C_2H_5.OH$  zu 25 ccm gelöst, drehten im 0.5-dcm-Rohr  $-0.68^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{24} = -68^\circ$ .

<sup>12)</sup> siehe Fußnote 1.