

Die Ergebnisse dieser, sowie unserer früheren Untersuchungen ermächtigen zu folgender Schlußfolgerung: Hexamethylenringe, welche einen integrierenden Bestandteil bicyclischer Kohlenwasserstoffe bilden, können völlig dehydriert werden — das stellt für diese Formen eine normale Erscheinung dar —, wogegen Pentamethylenringe als Bestandteile derselben bicyclischen Systeme einer Dehydrogenisation vollkommen unzugänglich sind.

Während Di-cyclohexyl-methan bei vollständiger Dehydrogenisation unter Verlust von 14 Wasserstoffatomen in Fluoren übergeht, verliert das analog konstituierte System des Cyclohexyl-cyclopentyl-methans nur 6 Atome Wasserstoff; es ist somit nicht befähigt, unter Abspaltung weiterer Wasserstoffatome ein dem Fluoren analoges kondensiertes System zu bilden.

Dieser ausschließlich Hexamethylen-Systemen eigene, mit voller Bestimmtheit zum Ausdruck kommende Mechanismus eines Dehydrogenisations-Prozesses gewinnt somit an allgemeiner Gültigkeit.

27. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über die Oxydation des 5-Oxy-camphers aus Campherol.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1930.)

Vor einiger Zeit haben wir¹⁾ das Campherol von Schmiedeberg und Meyer dadurch als ein Gemisch von 3-Oxy- und 5-Oxy-campher erkannt, daß wir beim Oxydieren Campherchinon (resp. Camphersäure) und das *p*-Diketo-camphan von Bredt und Goeb²⁾ erhielten. Später hat Ishidate³⁾ den 5-Oxy-campher selbst aus Campherol isoliert, der bei 218° schmolz und das $[\alpha]_D^{20} = +41.3^{\circ}$ besaß.

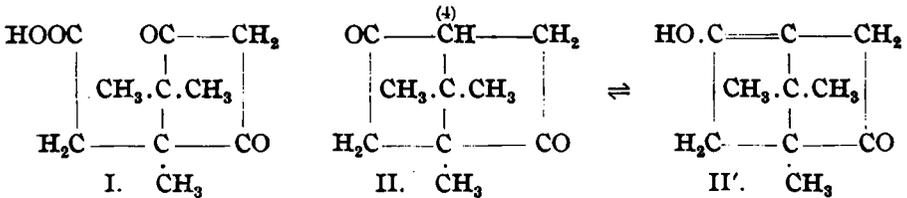
Beim wiederholten Umkrystallisieren des 5-Oxy-camphers aus Ligroin gelang es uns nun, den Schmp. auf 220° und beim Reinigen über das Acetyl-Derivat oder beim Kochen mit Kalilauge sogar auf 222° zu steigern. Beim Verfolgen des Oxydationsvorganges des 5-Oxy-camphers haben wir bald bemerkt, daß das *p*-Diketo-camphan von Bredt und Goeb nur dann entsteht, wenn man bei höherer Temperatur und bei Säure-Überschuß arbeitet. Wird die Oxydation bei niedriger Temperatur und in möglichst säure-ärmer Lösung ausgeführt, so bildet sich ein niedriger schmelzendes Präparat, welches sich als ein Gemisch des *p*-Diketo-camphans von Bredt und Goeb mit einer stereoisomeren Verbindung erweist. Gewöhnlich schmilzt es unscharf gegen 200°, und der Schmelzpunkt steigt umso höher, je mehr *p*-Diketo-camphan (Schmp. 210°) zugegen ist. Im Gegensatz zum *p*-Diketo-camphan (Schmp. 210°) entfärbt das neue Präparat Permanganat in wäßriger oder acetonischer Lösung und Brom in Chloroform. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig wird es aber zu *p*-Diketo-camphan stabilisiert und erscheint dann permanganat-beständig. Nicht nur in Lösungen, sondern auch in festem Zustande ist unser Präparat leicht autoxydabel. Eine wäßrige oder alkoholische Lösung, die längere Zeit gestanden hat, oder ein längere

¹⁾ B. 61, 533 [1928].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 101, 273.

³⁾ Ishidate, Journ. Pharmaceut. Soc. Japan 48, 77; C. 1928, II 654.

Zeit an der Luft aufbewahrtes Präparat reagiert beim Lösen in Wasser oder Alkohol entschieden sauer. Ohne Zweifel ist die ungesättigte Natur des Präparates durch Enolisation bedingt, und es ist das Enol (II'), das Sauerstoff in sich aufnimmt und in eine Säure übergeht. Die Acidität eines Präparates geht mit der Menge des Enols Hand in Hand. In der Tat haben wir aus einem etwa einen Monat alten Präparat eine neue Säure $C_{10}H_{14}O_4$ (Schmp. $250-251^{\circ}$) isoliert. Dieselbe Säure läßt sich auch durch Oxydation mittels Permanganats darstellen, wobei eine nicht unwesentliche Menge *p*-Diketo-camphan vom Schmp. 210° , das der Oxydation entging, zurückbleibt. Da diese Säure ein Disemicarbozon gibt, gegen kaltes Permanganat beständig ist und eine heiße, ammoniakalische Silberlösung nicht reduziert, so kommt für sie vor allem die Konstitution (I) in Betracht; sie wäre demgemäß als Trimethyl-1.5.5-cyclopentandion-(2.4)-essigsäure-(1) zu bezeichnen. Der Bildungsweise dieser Säure entsprechend, ist sehr wahrscheinlich das (4)-Kohlenstoffatom des *p*-Diketo-camphans racemisiert, während die Asymmetrie desselben Kohlenstoffatoms bei unserem Präparat (II) wenigstens teilweise erhalten bleibt:



Beschreibung der Versuche.

5-Oxy-campher.

1. Krystallisiert man Roh-Campherol vom Schmp. $210-215^{\circ}$ mehrere Male aus heißem Ligroin um, so erhält man ein Präparat von 5-Oxy-campher, das bei 220° schmilzt und das $[\alpha]_D^{20} = +42.4^{\circ}$ besitzt.

0.5020 g, in absol. Alkohol zu 15 ccm gelöst: $\alpha = +1.42^{\circ}$ im 1-dm-Rohr.

2. Kocht man 22 g 5-Acetoxy-campher (Sdp.₂₇ $158-160^{\circ}$) 4 Stdn. mit 50 g Kaliumcarbonat und 30 ccm Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol auf dem Wasserbade und krystallisiert das Verseifungsprodukt aus Ligroin um, so erhält man eine krystallinische Substanz vom Schmp. 222° und $[\alpha]_D^{20} = +43.2^{\circ}$.

0.5026 g, in absol. Alkohol zu 15 ccm gelöst: $\alpha = +1.45^{\circ}$ im 1-dm-Rohr.

3. 1 g Roh-5-Oxy-campher vom Schmp. 213° wird in 50 ccm 10-proz. Kalilauge gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin zeigt das Produkt dann den Schmp. 222° und das $[\alpha]_D^{25} = +43.8^{\circ}$.

0.4 g, in absol. Alkohol zu 15 ccm gelöst: $\alpha = +1.17^{\circ}$ im 1-dm-Rohr.

Semicarbazon des 5-Acetoxy-camphers: Man erwärmt 5-Acetoxy-campher mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in verd. alkohol. Lösung und krystallisiert das hierbei ausgeschiedene Produkt aus Alkohol um. Es bildet farblose Prismen vom Schmp. $180-185^{\circ}$.

0.0405 g Subst.: 5.6 ccm N (23° , 763 mm).

$C_{13}H_{21}O_3N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 16.01.

Verseift man dieses Semicarbazon durch Erwärmen mit Sodalösung, so erhält man das schon beschriebene 5-Oxy-campher-Semicarbazon vom Schmp. 233°.

Oxydation von 5-Oxy-campher: Ein labiler 5-Oxo-campher.

5 g gereinigten 5-Oxy-camphers werden in 200 ccm warmem Wasser gelöst, mit 3.2 g Schwefelsäure angesäuert, mit 4 g Natriumbichromat versetzt und bei 50–60° 1 Stde. geschüttelt. Die so erhaltene dunkelbraune Lösung wird dann ausgeäthert und der ätherische Extrakt verdampft. Der Rückstand liefert beim Aufnehmen in Wasser eine gelbe Lösung, die man durch Zusatz von einigen Tropfen Soda- und Wasserstoffsperoxyd-Lösung entfärbt. Extrahiert man nun diese farblose Lösung mit Äther und verdampft den Äther, so erhält man eine rein weiße, krystallinische Substanz (Ausbeute ca. 4 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol schmilzt sie unscharf zwischen 195° und 200°. Auch beim nochmaligen Umlösen aus Pentan wird der unscharfe Schmelzpunkt nicht verbessert.

0.2662 g Subst., in Alkohol zu 15 ccm gelöst, drehen bei 20° im 1-dm-Rohr das polarisierte Natriumlicht um 1.25° nach rechts; mithin $[\alpha]_D^{20} = +70.6^\circ$.

Das Semicarbazon schmilzt bei 295° und erweist sich als identisch mit *p*-Diketo-camphan-Disemicarbazon. Die wäßrige oder acetone Lösung reduziert Permanganat in der Kälte, die Chloroform-Lösung entfärbt Brom. Die alkohol. Lösung wird durch Spuren Eisenchlorid bräunlich gefärbt.

0.0528 g Subst. (Schmp. 200°): 0.1397 g CO₂, 0.0403 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.28, H 8.44. Gef. C 71.93, H 8.54.

Wird die Oxydation unter anderen Bedingungen ausgeführt, so erhält man verschiedene Präparate von 5-Oxo-campher, und zwar kommen die Oxydationsprodukte dem stabilen *p*-Diketo-camphan von Bredt und Goeb um so näher, je höher die Temperatur und je säure-reicher das Reaktionsgemisch ist; z. B.:

Schmp. 201°, $[\alpha]_D^{20} = +76.5^\circ$ (c = 1.33, $\alpha = +1.02^\circ$).

Schmp. 201°, $[\alpha]_D^{20} = +82.7^\circ$ (c = 2.48, $\alpha = +2.05^\circ$).

Schmp. 203°, $[\alpha]_D^{20} = +92.1^\circ$ (c = 0.34, $\alpha = +0.34^\circ$).

Schmp. 205°, $[\alpha]_D^{20} = +92.8^\circ$ (c = 4.0, $\alpha = +3.71^\circ$).

Schmp. 208°, $[\alpha]_D^{20} = +103.0^\circ$ (c = 2.0, $\alpha = +2.06^\circ$).

Oxydiert man Borneol-benzoat mit dem Chromsäure-Gemisch bei tieferer Temperatur, verseift das Produkt vorsichtig und oxydiert dasselbe dann nochmals bei tieferer Temperatur und in einem möglichst säure-armen Medium, so erhält man auch ein tiefer schmelzendes, gegen Permanganat unbeständiges Präparat von 5-Oxo-camphan, das wir später näher zu beschreiben beabsichtigen.

Oxydation des labilen 5-Oxo-camphers: Bildung von Trimethyl-(1.5.5)-cyclopentandion-(2.4)-essigsäure-(1).

5 g des labilen 5-Oxo-camphers (Schmp. 200°) werden in 300 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Eis abgekühlt und mit einer eiskalten Permanganat-Lösung versetzt, bis letztere nicht mehr entfärbt wird. Man sättigt die fil-

trierte Lösung mit Kohlensäure und äthert aus (A); die soda-alkalische Lösung wird dann angesäuert und ausgeäthert (B).

Beim Verdampfen der Äther-Lösung (A) bleibt ein krystallinischer Rückstand zurück, der, aus Alkohol umgelöst, weiße Krystalle vom Schmp. 210° und $[\alpha]_D^{20} = +103^{\circ}$ bildet und sich als identisch mit dem stabilen 5-Oxo-campher erweist.

Die Äther-Lösung (B) hinterläßt beim Verdampfen eine Säure, die, aus heißem Wasser umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 251° darstellt. Ausbeute 12—18% des Ausgangsmaterials. Sie ist in Alkohol, Benzol und heißem Wasser löslich, in kaltem Wasser schwer löslich. In der 4-proz. Lösung im 1-dm-Rohr ist keine Drehung des polarisierten Lichtes zu beobachten; es ist aber noch nicht ganz sicher zu entscheiden, ob es sich hier um eine racemische Verbindung handelt.

0.0608 g Sbst.: 0.1353 g CO_2 , 0.0389 g H_2O . — 0.0702 g Sbst. neutralisierten 3.67 ccm n_{10} -KOH.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 60.60, H 7.07, Mol.-Gew. 198. Gef. C 60.71, H 7.15, Mol.-Gew. 192.

Disemicarbazon: 1 g Säure, 1.6 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 1.2 g Natriumacetat werden in Wasser gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Umlösen des ausgeschiedenen Produktes aus heißem Wasser bildet sich ein sandig-krystallinisches Pulver (Schmp. 251°), das in den meisten organischen Solvenzien schwer löslich ist.

0.0390 g Sbst.: 9.1 ccm N (23° , 761.6 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. N 27.28. Gef. N 27.15.

Autoxydation des labilen 5-Oxo-camphers: 3 g eines etwa 1 Monat alten Präparates von labilem 5-Oxo-campher werden mit Sodalösung stark geschüttelt und dann filtriert. Der in Soda unlösliche Bestandteil (ca. 2.5 g) erwies sich als identisch mit dem Ausgangsmaterial, da er bei $205-207^{\circ}$ schmolz und das $[\alpha]_D^{20} = +84.2^{\circ}$ besaß. Beim Ansäuern schied sich aus der soda-alkalischen Lösung eine Substanz ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Prismen (0.3 g) vom Schmp. 251° bildete und in der Mischprobe mit der oben erhaltenen Säure bei derselben Temperatur schmolz.

Bestimmung des Enol-Gehalts in dem 5-Oxo-campher-Präparat: 0.2—0.3 g Sbst. wurden nach K. H. Meyer⁴⁾ in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und mit einer alkohol. Bromlösung versetzt; dann beseitigte man den Überschuß an Brom durch Hinzufügen von 5-proz. β -Naphthol-Lösung und titrierte nach Zusatz von 5 ccm 10-proz. Jodkalium-Lösung und einigen Tropfen Salzsäure mit n_{10} -Thiosulfat-Lösung, wobei man den Verbrauch an letzterer Lösung jedesmal durch Kontrollversuche korrigierte.

Die folgende Tabelle veranschaulicht den Stand der Enolisation von verschiedenen 5-Oxo-campher-Präparaten. In einigen Fällen haben wir den Alkali-Verbrauch derselben bestimmt und den entsprechenden Prozentgehalt an der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ angegeben.

⁴⁾ K. H. Meyer, A. 880, 212 [1911]; B. 45, 2843 [1912].

Nr.	Präparate	Gewicht der Probe	n_{10} -Thio- sulfat ccm	Enol- Gehalt in %	n_{10} - KOH ccm	Säure $C_{10}H_{14}O_4$ in %
1	Schmp. 200 ⁰ } frisch dargestellt	0.2 g	0.20	0.83	—	—
2	Schmp. 200 ⁰ }	0.3 g	0.25	0.70	—	—
3	Schmp. 200 ⁰ , nach 1 Monat .	0.3 g	2.05	5.70	2.84	18.4
4	Schmp. 203 ⁰ , frisch dargestellt	0.2 g	0.20	0.83	—	—
5	Schmp. 203 ⁰ , nach 1 Monat .	0.2 g	0.80	3.40	0.85	8.4
6	Schmp. 205—206 ⁰ , 3 Tage nach der Darstellung	0.2 g	0.30	1.30	0.05	0.4
7	Schmp. 210 ⁰	0.2 g	0.15	0.65	—	—
8	Schmp. 210 ⁰	0.3 g	0.20	0.50	—	—

Berichtigung.

Jahrg. 63 [1930], Heft 10, S. 2763, 182 mm v. o. lies „ $\Delta = 0.0585^0$ “ statt „ $\Delta = 0.085^0$ “.

Jahrg. 63 [1930], Heft 11, S. 3106 lies „XXV. $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(:N_2) \\ S \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ “ statt „XXV. $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(:N_2) \\ O \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ “.