

Flüssigkeit entsprach in Eigenschaften und Zusammensetzung dem auch aus dem „Tri-Nachlauf“ gewonnenen 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3).

0.3030 g Sbst.: 0.2774 g CO₂, 0.0279 g H₂O. — 0.4624 g Sbst.: 0.4173 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.3686 g Sbst.: 1.1068 g AgCl. — 0.1757 g Sbst.: 0.5285 g AgCl.

C₄H₂Cl₄. Ber. C 25.05, H 1.07, Cl 73.95.

Gef. „ 24.72, 24.62, „ 1.03, 1.09, „ 74.29, 74.41.

Auch durch Kochen mit Kalkmilch konnten wir 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien aus Hexachlor-butan gewinnen, jedoch nur in der flüssigen Form.

Zusammenfassung.

Symm. Tetrachlor-äthan bildet bei längerem Kochen unter Austritt von Chlor 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan, Schmp. 107°. Diese Verbindung tritt im Destillations-Nachlauf des rohen Tetrachlor-äthans enthalten. — Wird reines Tetrachlor-äthan mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so spaltet sich nicht Chlor, sondern Chlorwasserstoff ab. Es entsteht 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2), Schmp. 80°. — Durch Abspaltung von 2 Mol. Chlorwasserstoff aus dem oben erwähnten 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan mit Calciumhydroxyd erhält man zwei stereoisomere Formen des 1.2.3.4-Tetrachlor-butadiens-(1.3), eine flüssige vom Sdp. 188° und eine feste vom Schmp. 50°. Diese beiden Verbindungen waren in einem Nachlauf des technischen rohen Trichlor-äthylens enthalten, der den Ausgangsstoff zu der vorstehenden Arbeit bildete. — 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien-(1.3) lagert Halogen und Nitrogruppen in 1.4-Stellung nach der Thieleschen Regel an. — Durch Anlagerung von Chlor entsteht aus dem festen Tetrachlor-butadien das 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten-(2) vom Schmp. 80°. Die flüssige Form des 1.2.3.4-Tetrachlor-butadiens-(1.3) liefert ein flüssiges 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-buten vom Sdp.₁₀ 97—98°. — Die Anlagerung von Brom führt zum 1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2), Schmp. 105°. Die flüssige Form dieser Verbindung ist auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillierbar. — Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder Stickstoffdioxid entsteht 1.4-Dinitro-1.2.3.4-tetrachlor-buten-(2), Schmp. 131°. — Aus den so gewonnenen Verbindungen des Butens kann das jeweils angelagerte Chlor bzw. Brom unter Rückbildung von 1.2.3.4-Tetrachlor-butadien wieder abgespalten werden.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität.

86. Maria Bredt-Savelsberg und Josef Buchkremer: Über den Abbau des 4-Methyl-camphers zu Methyl-isocamphoronsäure¹⁾.

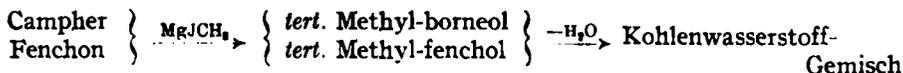
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]¹⁾

(Eingegangen am 12. Januar 1931.)

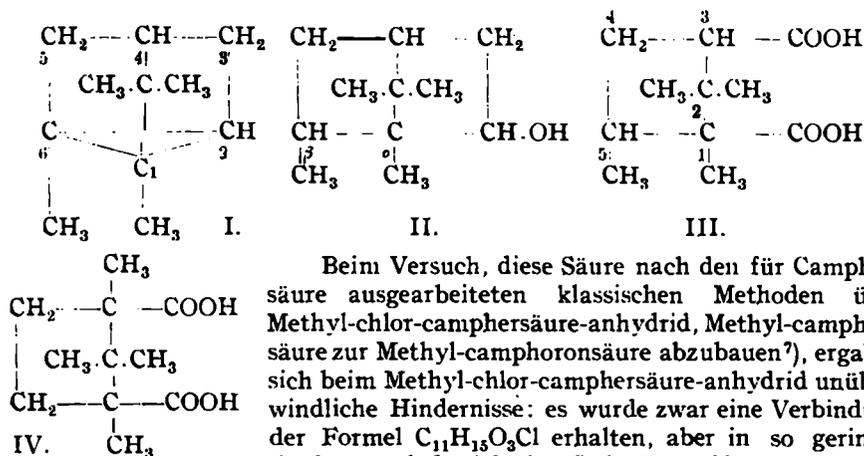
Im Jahre 1918 berichtete M. Bredt-Savelsberg gemeinsam mit J. Bredt²⁾ über ein Keton C₁₁H₁₈O, das sowohl aus Fenchon, wie aus Campher zu gewinnen ist, sich um ein CH₂ von der Bruttoformel der Ausgangsverbindungen C₁₀H₁₆O unterscheidet und wie diese einen Sechsring mit *p-meso*-Methylen-Brücke enthält. Die Darstellung des Ketons C₁₁H₁₈O geht nach folgendem Schema vor sich:

¹⁾ Die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule hat diese Arbeit in großzügiger Weise unterstützt, indem sie nicht nur Geld für Materialien und Apparate, sondern auch dem einen von uns (J. Buchkremer) für die Annahme einer Assistenten-Stelle zur Verfügung stellte. Es sei ihr auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 98, 96 [1918].



Die sowohl aus Campher wie aus Fenchon mit Hilfe der Grignardschen Reaktion erhaltenen tertiären Alkohole: Methyl-borneol und Methyl-fenchol, ergaben bei der Wasser-Abspaltung ein Kohlenwasserstoff-Gemisch $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$, für dessen Haupt-Bestandteil damals die Formel eines homologen Tricyclens (I) vermutet wurde, das ohne weitgehende Umlagerung aus beiden tertiären Alkoholen entstehen kann³⁾. Seine Umwandlung in das Acetat eines sekundären Alkohols $\text{C}_{11}\text{H}_{18} \cdot \text{OH}$ mit Hilfe der Bertram-Walbaumschen Reaktion⁴⁾ konnte sowohl zu einem homologen Isofenchylalkohol wie zu einem homologen Isoborneol führen. Es wurde, obwohl der Kohlenwasserstoff ein Gemenge darstellte, stets der gleiche Alkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{18} \cdot \text{OH}$ erhalten, der auf Grund des näheren Studiums seiner Eigenschaften als ein Methyl-isoborneol erkannt wurde. Es wurde ihm die Formel eines *sek.* β -Methyl-isoborneols oder 6-Methyl-isoborneols (II) zuerteilt. Unabhängig von den Arbeiten im Aachener Laboratorium ist auf Grund ähnlicher Überlegungen Nametkin⁵⁾ zu der gleichen Konstitutionsformel (II) geführt worden. Für das Keton $\text{C}_{11}\text{H}_{18} \cdot \text{O}$ leitete sich hieraus die Formel eines 6-Methyl-camphers (V) ab und für die aus ihm erhaltliche zwei-basische Säure Formel III einer 5-Methyl-camphersäure⁶⁾.



Beim Versuch, diese Säure nach den für Camphersäure ausgearbeiteten klassischen Methoden über Methyl-chlor-camphersäure-anhydrid, Methyl-camphansäure zur Methyl-camphoronsäure abzubauen⁷⁾, ergaben sich beim Methyl-chlor-camphersäure-anhydrid unüberwindliche Hindernisse: es wurde zwar eine Verbindung der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$ erhalten, aber in so geringer Ausbeute, daß sich der Gedanke aufdrängte, in der

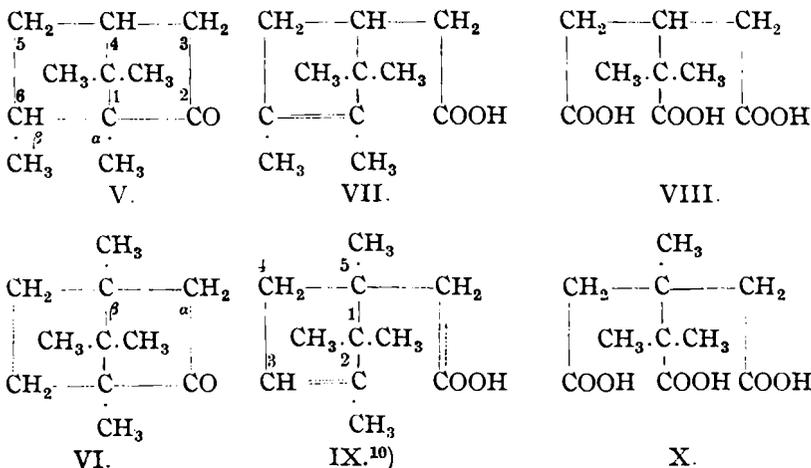
³⁾ Der tricyclische Kohlenwasserstoff ist, wie auch Untersuchungen Nametkins gezeigt haben (Journ. prakt. Chem. [2] 112, 173 [1926]), nur in ganz untergeordneten Mengen, die mit der Darstellungsweise variieren dürften, in dem Kohlenwasserstoff-Gemisch $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ enthalten. Der Haupt-Bestandteil ist α -Methyl-camphen, daneben findet sich β -Methyl-camphen und wahrscheinlich auch etwas α -Methyl-fenchon. Mit dem Kohlenwasserstoff I, dessen Formulierung als 6-Methyl-tricyclen zunächst als Arbeits-Hypothese dienen sollte, kann, wie jetzt selbstverständlich, das 4-Methyl-tricyclen (Formel I, CH_3 statt in 6- in 4-Stellung) nicht übereinstimmen, das Nametkin aus dem Hydrazon des 4-Methyl-camphers gewonnen hat (B. 57, 1258 [1924]), der damals noch als 6-Methyl-campher (V) aufgefaßt wurde.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 49, 1 [1894]. ⁵⁾ A. 482, 207 [1923]; C. 1923, III 1013.

⁶⁾ Bezifferung nach Beilstein, IV. Aufl., Bd. IX, S. 745. ⁷⁾ A. 292, 55 [1896].

Methyl-camphersäure sei kein α -ständiges Wasserstoffatom neben den Carboxylgruppen enthalten. Auch die leicht erfolgende Anhydrid-Bildung, das Verhalten bei der Veresterung und bei der Verseifung, die ergebnislosen Versuche, die Säure in eine *trans*-Verbindung umzulagern und in optische Antipoden zu zerlegen, ließen sich viel besser durch die symmetrische Formel IV erklären⁸⁾. Der Methyl-campher wäre dann nicht 6-Methylcampher (V), sondern 4-Methylcampher (VI).

Um die Frage nach der Stellung der Methylgruppe zur Entscheidung zu bringen, erschien der Abbau des Methyl-camphers über die Methyl- α -campholensäure aussichtsreich: im Falle der Gültigkeit von Formel V für den Methyl-campher würde die Methylgruppe in 6-Stellung bei der Weiteroxydation der Methyl- α -campholensäure (VII) zur 3-basischen Säure aus dem Molekül entfernt werden, und man erhielte Iso-camphoronsäure (VIII). Käme dem Methyl-campher dagegen Formel VI zu, so müßte auf dem Wege über die Methyl- α -campholensäure (IX) eine homologe Iso-camphoronsäure, die *symm.* Methyl-isocamphoronsäure (X), entstehen⁹⁾.



Die auf diese Weise erhaltene dreibasische Säure war nun nicht Iso-camphoronsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$, sondern $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$, also um eine Methylgruppe reicher entsprechend der Formel X. Damit ist die Formel des Methyl-camphers aus *tert.* Methyl-borneol und *tert.* Methyl-fenchol auch durch den oxydativen Abbau als die eines 4-Methyl-camphers sichergestellt. Nametkin war auf Grund der Nitrierung des Methyl-camphans und des Abbaus von β -Methyl-camphenilon zur gleichen Formel gelangt¹¹⁾, gab aber für die *cis*-Methyl-camphersäure optische Aktivität an¹²⁾. Da die von ihm aus dem 4-Methyl-campher durch Oxydation erhaltene Säure ihren Eigenschaften nach *cis*-Säure sein mußte, durfte sie trotz ihrer Bildung aus optisch

⁸⁾ Mit der Synthese einer solchen Säure befassen sich weitere Arbeiten im Aachener Laboratorium.

⁹⁾ vergl. auch die Beweisführung von Bredt u. Holz, Journ. prakt. Chem. [2] 95, 133 [1917], für das Vorhandensein des Dreirings im Cyclocamphanon.

¹⁰⁾ Bezifferung nach Beilstein, IV. Aufl., Bd. IX, S. 71.

¹¹⁾ A. 459, 144 [1927].

¹²⁾ A. 432, 221 [1923].

aktivem Material nicht optisch aktiv und nicht in optische Antipoden spaltbar sein, da die *cis*-Säure der Formel IV dem Typus der Meso-weinsäure entspricht¹³⁾. Dieser Widerspruch, daß Nametkin trotzdem eine schwache Rechtsdrehung fand, sowie ferner die Beobachtung, daß eine geringe Menge des oben erwähnten gechlorten Anhydrids $C_{11}H_{15}O_3Cl$ entstand¹⁴⁾, waren die Veranlassung für die Durchführung des stufenweisen Abbaus des Methylcamphers zur 3-basischen Säure $C_{10}H_{16}O_6$, welche die mit Hilfe der Grignardschen Reaktion in den Campher bzw. das Fenchon eingeführte Methylgruppe noch enthält. Für das Auftreten dieser Methylgruppe als Substituent des einzigen tertiären Wasserstoffatoms im Campher ist der Umlagerungsmechanismus bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion verantwortlich zu machen, für dessen komplizierten Verlauf Nametkin eine elegante Erklärung gibt¹⁵⁾.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Methylcamphers diente Fenchon, da es bei der Grignardschen Reaktion infolge der fehlenden Fähigkeit zur Enolisierung bessere Ausbeuten gibt als Campher¹⁶⁾ und so gestattet, in kurzer Zeit größere Mengen Methylcampher zu gewinnen. Um die Wasser-Abspaltung aus dem *tert.* Methylfenchol durchzuführen, erwies sich Essigsäureanhydrid als geeignet. Das Kohlenwasserstoffgemisch¹⁷⁾ ging bei wiederholter Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäure vollständig in das Acetat des Methylisoborneols über, das auch in einer Operation aus *tert.* Methylfenchol gewonnen werden konnte, wenn die Einwirkungsdauer der Reagenzien entsprechend verlängert wurde. Die

¹³⁾ Die Methylcamphersäure hat die gleiche Symmetrie wie die Apocamphersäure, bei der neben beiden Carboxylgruppen H-Atome stehen. In seinen „Eigenen Beiträgen zur Chemie der alicyclischen Verbindungen“ (Berlin 1929), S. 69 sagt O. Aschan irrtümlich bezüglich der Camphopyrsäure von Marsh und Gardner, welche von J. Bredt, Chem.-Ztg. 20, 842 [1896], als Apocamphersäure angesprochen wurde, „in dieser Arbeit sei angegeben, daß optisch aktive Komponenten bei der Apocamphersäure nicht auftreten können“. In der betreffenden Veröffentlichung von J. Bredt heißt es aber: „Während Camphersäure und Homocamphersäure die Ebene des polarisierten Lichtes ablenken, verhält sich nach des Verfassers Beobachtung eine 10-proz. alkohol. Lösung der *cis*-Apocamphersäure, sowie deren neutrale Äther inaktiv. Nach der vom Verfasser angenommenen Formulierung muß dies so sein, da die *cis*-Apocamphersäure der inaktiven (Meso-)Weinsäure-Modifikation entspricht“. Ebenso heißt es in den „Studien über die räumliche Konfiguration des Camphers und einiger seiner wichtigsten Derivate“ von J. Bredt (Teubner, Leipzig 1905), S. 125: „Wie die Camphersäure, so tritt auch die Apocamphersäure in zwei sterisch verschiedenen Modifikationen, in einer *cis*- und einer *cis-trans*-Form auf. Auch hier ist nur die *cis*-Form zur Anhydrid-Bildung befähigt. Die *cis*-Form entspricht der inaktiven Weinsäure (Meso-Weinsäure). Sie muß sich durch das Fehlen der optischen Aktivität von der *cis*-Camphersäure und der *cis*-Homocamphersäure unterscheiden“. Die Angabe der optischen Inaktivität ist also ausdrücklich auf die *cis*-Apocamphersäure beschränkt, und der Vergleich mit der Weinsäure besagt, daß die *cis-trans*-Apocamphersäure den optisch aktiven bzw. racemischen Weinsäuren entsprechen müsse.

¹⁴⁾ Man könnte vermuten, daß neben 4-Methylcampher in geringer Menge 6-Methylcampher (V) gebildet wird und dieser Veranlassung zu den beiden anomalen Erscheinungen gegeben hat.

¹⁵⁾ A. 459, 156 [1927].

¹⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 107, 65 [1924].

¹⁷⁾ Darüber soll in anderm Zusammenhang berichtet werden. Auch mit $KHSO_4$, dessen sich Nametkin zur Wasser-Abspaltung bedient, entsteht kein einheitliches Methyl- α -camphen, besonders nicht, wenn man vom *tert.* Methylborneol ausgeht.

Oxydation des 4-Methyl-isoborneols zu 4-Methyl-campher bot keine Schwierigkeit; ebenso verliefen die Bildung des Methyl-campher-oxims und seine Verwandlung in Methyl- α -campholensäurenitril (IX, CN statt COOH) in normaler Weise. Bei der Verseifung des Methyl- α -campholensäurenitrils mit alkohol. Kali mußten energische Bedingungen angewandt werden, da sonst neben der Methyl- α -campholensäure größere Mengen der Zwischenstufe der Reaktion, des zugehörigen Säureamids, $C_{10}H_{17}.CO.NH_2$ (IX, $CO.NH_2$ statt COOH) entstanden. Das Arbeiten im Silbergefäß unter Druck bei 150° ergab die besten Ausbeuten an Methyl- α -campholensäure. Als die Verseifung des Nitrils mit Schwefelsäure vorgenommen wurde, bildete sich eine Substanz, die dem Tiemannschen Isoaminocampher¹⁸⁾ homolog zu sein scheint und die noch weiter untersucht werden soll.

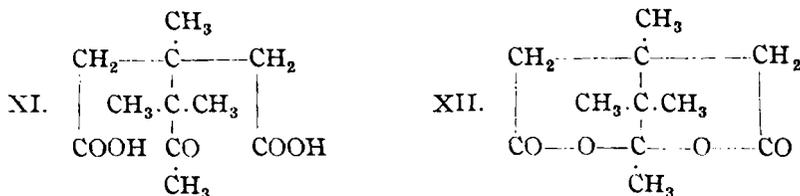
Die Methyl- α -campholensäure zeichnet sich durch geringe Krystallisations-Geschwindigkeit aus. Ihre refraktometrische Untersuchung, die wegen des Schmp. von $36.5-37^{\circ}$ bei 40° unternommen wurde, ergab, ebenso wie die ihres Nitrils¹⁹⁾, für die Refraktions- und Dispersionswerte ganz schwache Depressionen (wahrscheinlich infolge der Häufung von Methylgruppen), während für α -Campholensäure selbst nahezu die berechneten Werte gefunden wurden¹⁹⁾. Beim Abbau der Methyl- α -campholensäure wurde versucht, alle Verbindungen zwischen ihr und der Methyl-isocamphoronsäure herauszuarbeiten. Die zunächst bei der Behandlung mit $KMnO_4$ zu erwartende Methyl-dioxy-dihydro-campholensäure (Absättigung der Doppelbindung in Formel IX durch je eine OH-Gruppe in 2 und 3) konnte jedoch nicht in reinem Zustande isoliert werden; sie wurde daher gleich mit Chromsäure weiteroxydiert²⁰⁾ und dabei in Methyl-isoketocamphersäure und Methyl-isocamphoronsäure (X) verwandelt. Für die Methyl-isoketocamphersäure sollte Formel XI gültig sein, also $C_{11}H_{18}O_5$; die Analyse ergab jedoch eine um $1H_2O$ geringere Bruttoformel, nämlich $C_{11}H_{16}O_4$. Bei der Titration der Verbindung, die in der Kälte in Wasser gelöst worden war und saure Reaktion zeigte, trat schon bei geringem Zusatz von Alkali (Indicator Phenol-phthalein) intensive Rotfärbung auf, die in der Kälte nach kurzer Zeit, schneller beim Kochen, wieder verschwand. Erst nach Zusatz der für eine 2-basische Säure berechneten Menge Alkali konnte man die für das Ende einer Titration organischer Säuren unter diesen Bedingungen charakteristische Rosafärbung beobachten. Wurde die Verbindung dagegen einige Zeit in der wäßrigen Lösung gekocht, so erfolgte quantitativ Umwandlung in die freie Säure, und diese konnte ohne Unregelmäßigkeit wie eine zweibasische Säure titriert werden. Die Umsetzung des so gewonnenen neutralen Natriumsalzes

¹⁸⁾ B. **28**, 1085 [1895].

¹⁹⁾ siehe die Tabellen im experimentellen Teil. Wallach gibt für MR_D der α -Campholensäure an: gef. 47.36, ber. 47.34 (A. **269**, 338 [1892]); s. a. Tiemann, B. **29**, 3013 [1896]. β -Campholensäure, die ein ganz anderes Kohlenstoffgerüst besitzt, zeigt eine spez. Exaltation von +0.36, berechnet nach Eijkman, Chem. Weekbl. **4**, 51 [1907] u. C. **1907**, II 1211.

²⁰⁾ Auch beim Abbau der Cyclo-campholensäure zu Cyclo-isocamphoronsäure konnte die entsprechende Dioxy-dihydrosäure nicht rein gewonnen werden; vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **95**, 159 [1917].

mit AgNO_3 ergab ein normales Silber Salz der Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}(\text{COOAg})_2$. Versuche, die freie Säure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}(\text{COOH})_2$ darzustellen, waren ohne Erfolg.



Von den zwei Möglichkeiten für die Konstitution einer um $1\text{H}_2\text{O}$ ärmeren Verbindung aus der Säure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}(\text{COOH})_2$, nämlich: 1) Anhydrierung der beiden Carboxylgruppen unter Erhaltung der Carbonylgruppe $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O} < \text{CO} > \text{O}$, und 2) Anhydrierung der Carboxylgruppen mit der hydratisierten Carbonylgruppe unter Dilacton-Bildung (XII), läßt sich die zweite mit den Eigenschaften der Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$: große Beständigkeit, hoher Schmelzpunkt (242°), Fähigkeit, mit 2 Mol. Semicarbazid zu $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_6$ zusammenzutreten, besser in Einklang bringen, und diese soll ihr daher auch zuerteilt werden. Das niedere Homologe, die Iso-ketocamphersäure²¹⁾, die zum Vergleich hergestellt wurde, erwies sich als freie Säure recht beständig, konnte aber mit Acetylchlorid in eine um $1\text{H}_2\text{O}$ ärmere Verbindung übergeführt werden, für die ebenfalls die Dilacton-Form anzunehmen wäre, wie sie für eine ganze Reihe von Anhydriden β -acylierter Glutarsäuren²²⁾, von Hydro-chelidonsäure²³⁾, Phoronsäure²⁴⁾, Phoron-diessigsäure²⁵⁾ u. a. m., vorgeschlagen worden ist.

Das Dilacton $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ konnte mit Brom und Alkali zur Methyl-isocamphoronsäure abgebaut werden. Über den weiteren Abbau der Methyl-isocamphoronsäure, der zu Camphoronsäure und Trimethyl-bernsteinsäure führen müßte, wird noch gearbeitet.

Beschreibung der Versuche.

tert. Methyl-fenchol.

Durch Destillation über Natrium sorgfältig gereinigtes Fenchon²⁶⁾ mit folgenden Konstanten: Sdp. 190° ; $d_4^{18.5} = 0.9473$; $[\alpha]_D^{25} = +62.07^\circ$ ²⁷⁾, wurde mit einem geringen Überschuß an Methyl-magnesiumjodid (z. B. 80 g Fenchon, 16 g Magnesium und 100 g Jodmethyl) in der üblichen Weise grignardiert²⁸⁾. Nach Beendigung der Reaktion wurde unter Eiskühlung durch Zutropfenlassen von Wasser die Zersetzung der Grignard-Verbindung durchgeführt, also unter möglichst schonenden Bedingungen, um Dehydratation und andere Nebenreaktionen zu vermeiden. In der ätherischen Schicht befanden sich etwas unangegriffenes Fenchon und das tert. Methyl-fenchol, die nur durch sorgfältige Vakuum-Destillation von einander getrennt werden

²¹⁾ B. **29**, 3017 [1896].

²²⁾ A. **314**, 89 [1900].

²³⁾ A. **267**, 96 [1892].

²⁴⁾ A. **247**, 110 [1888].

²⁵⁾ A. **304**, 12 [1899].

²⁶⁾ Die Firma Schimmel & Co. in Miltitz stellte vor einiger Zeit 1 kg reines Fenchon zur Verfügung, wofür hiermit bestens gedankt sei.

²⁷⁾ vergl. Semmler, B. **40**, 4591 [1907] u. Wallach, A. **362**, 195, Anmerk. [1908].

²⁸⁾ vergl. Wallach u. Wienhaus, A. **353**, 219 [1907]; Wienhaus, B. **47**, 325 [1914]; Nametkin, A. **482**, 215 [1923].

konnten. Letzteres besitzt Sdp.₁₂ 88–89°; Schmp. 61°; $[\alpha]_D^{21} = +5.14^{\circ}$ (in absolutem Äthylalkohol, $c = 8.8468$). Geringe Mengen Fenchon erniedrigen stark den Schmelzpunkt und erhöhen die Drehungswerte. In festem Zustand besitzt *tert.* Methyl-fenchol einen süßlichen, nicht unangenehmen Geruch, in großer Verdünnung dagegen einen sehr unangenehmen, anhaftenden Schimmelgeruch. Bei dem Versuch, ein Phenyl-urethan darzustellen, entstanden Diphenyl-harnstoff und ein Kohlenwasserstoff-Gemisch C₁₁H₁₈. Das zur Acetylierung verwandte C₁₁H₁₈ wurde aus *tert.* Methyl-fenchol durch 1-stdg. Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid auf 150° dargestellt. Siedegrenzen 170–175°.

4-Methyl-isoborneol.

Das Acetat wurde erhalten beim Behandeln des Kohlenwasserstoff-Gemisches mit Eisessig und Schwefelsäure; z. B. 5 g C₁₁H₁₈, 8 g Eisessig, 1 Tropfen Schwefelsäure ($d = 1.4$) wurden unter Umschütteln 2 Stdn. auf 60–70° erwärmt, wobei die anfänglich vorhandenen zwei Schichten verschwanden und schwache Rosafärbung eintrat. Nach dem Gießen auf Eis und Alkalisieren wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen durch Vakuum-Destillation zerlegt in einen aus C₁₁H₁₈ bestehenden Vorlauf und 4-Methyl-isobornylacetat vom Sdp.₁₂ 106–107°, Sdp.₁₅ 112–113°. Klares Öl von angenehmem Tannenduft, ähnlich dem Isobornylacetat. Optisch inaktiv. Bei erneuter Behandlung des Vorlaufs in gleicher Weise wurde der Kohlenwasserstoff vollständig in Acetat übergeführt. Durch Verseifen mit der berechneten Menge Kali in Methanol (1:17) entstand 4-Methyl-isoborneol, das durch Wasserdampf-Destillation gereinigt wurde. Schmp. 192–193°.

Phenyl-urethan: Schmp. 102–103° (aus Pentan).

0.2802 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 753 mm). — 0.5043 g Sbst.: 20.2 ccm N (11°, 733 mm)²⁰⁾.

C₁₈H₂₈O₂N (287.21). Ber. N 4.88. Gef. N 4.93, 4.64.

4-Methyl-campher (VI).

20 g Methyl-isoborneol wurden in 50 g Eisessig gelöst und in ein Gemisch von 460 g Wasser, 20 g Kaliumbichromat und 25 g konz. Schwefelsäure gegeben und unter heftigem Rühren 12 Stdn. auf 95° erhitzt. Das Heraussublimieren des Methyl-isoborneols verhinderte die Zugabe einiger Tropfen Benzol. Nach Beendigung der Oxydation wurde das Keton mit Wasser-Dämpfen abgeblasen, in Äther aufgenommen und mit Soda von der Essigsäure befreit. Nach dem Abdunsten des Äthers blieben 17 g Rohprodukt. Der Methyl-campher ist sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln; er kann, allerdings mit großem Verlust, aus Äthanol umkrystallisiert werden. Schmp. 168°, den auch das über das Semicarbazon gereinigte Produkt zeigt.

0.2121 g Sbst.: 0.6167 g CO₂, 0.2072 g H₂O.

C₁₁H₁₈O (166.14). Ber. C 79.51, H 10.84. Gef. C 79.30, H 10.93.

Eine benzolische Lösung des Ketons war inaktiv.

Semicarbazon: Glänzende Blättchen aus Äthanol, Zers.-Pkt. 255–257° (im Thieschen Apparat).

0.2461 g Sbst.: 37.8 ccm N (5°, 751 mm).

C₁₂H₂₁ON₃ (223.2). Ber. N 18.83. Gef. N 18.64.

²⁰⁾ Ausgeführt von Hrn. cand. chem. Wilking im Jahre 1914.

Oxim: Durch 8-stdg. Erhitzen mit der berechneten Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natrium-äthylat in Äthanol gewonnen. Nadelchen aus verd. Methanol. Schmp. 132—133°. Sehr flüchtig.

5-Methyl- α -campholensäure (IX).

Es wurde aus dem 4-Methyl-campher-oxim, das aus sorgfältig über das Semicarbazon gereinigtem 4-Methyl-campher gewonnen war, zunächst das 5-Methyl- α -campholensäurenitril dargestellt, indem z. B. 9 g Oxim mit 35 g verd. Schwefelsäure ($d = 1.18$) übergossen und 20 Min. zum Sieden erhitzt wurden. Die Lösung wurde ausgeäthert und mit verd. Schwefelsäure von geringen Mengen unverändertem Oxim befreit. Nach Trocknen und Verdunsten des Äthers wurde das Nitril durch Vakuum-Destillation gereinigt; es ging bei 18 mm zwischen 115° und 119° über. Ausbeute: 90% d. Th. Farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

0.1028 g Sbst.: 0.3051 g CO₂, 0.0797 g H₂O. — 0.1327 g Sbst.: 10.2 ccm N (19.5°, 728.5 mm).

C₁₁H₁₇N (163.15). Ber. C 80.91, H 10.51, N 8.59. Gef. C 80.94, H 10.66, N 8.60.

$d_4^{20} = 0.9217$; $n_D^{20} = 1.47221$; $n_D^{25} = 1.46949$; $n_D^{30} = 1.47886$; $n_D^{35} = 1.48454$.

	MR _{α}	MR _D	MR _{β}	MR _{γ}	MR _{β} -MR _{α}	MR _{γ} -MR _{α}
Ber. für C ₁₁ H ₁₇ N =	49.85	50.10	50.71	51.22	0.85	1.37
Gef.	49.34	49.58	50.18	50.69	0.84	1.35
EMR	-0.51	-0.52	-0.53	-0.53	-0.01	-0.02
EΣ	-0.31	-0.32	-0.32	-0.32	-1.17%	-1.46%

Bei der Verseifung des Methyl- α -campholensäurenitrils wurden die besten Ausbeuten an Säure erhalten, wenn 10 g mit der entsprechenden Menge alkohol. Kalilauge im Autoklaven mit Silber-Einsatz 20—24 Stdn. auf 150° erhitzt wurden. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde die Methyl- α -campholensäure unter Eiskühlung durch vorsichtiges Ansäuern mit verd. Schwefelsäure aus ihrem Kaliumsalz in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Aus der scharf getrockneten ätherischen Lösung fiel beim Einleiten von trockenem Ammoniak das Ammoniumsalz der Säure aus, das abfiltriert und aus dem die Säure regeneriert wurde. Die ätherische Lösung enthielt das Amid. Ausbeute: 9.2 g Säure, 0.6 g Amid. Methyl- α -campholensäure siedet unter 12 mm bei 150—151.5° und schmilzt bei 36.5—37°.

0.1452 g Sbst.: 0.3851 g CO₂, 0.1264 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₂ (182.14). Ber. C 72.50, H 9.89. Gef. C 72.33, H 9.74.

Je 0.14452 g Methyl- α -campholensäure verbrauchten 8.00 und 8.05 ccm n_{10} -KOH; ber. für eine einbasische Säure C₁₁H₁₈O₂: 7.96 ccm.

$d_4^{20} = 0.9841$; $n_D^{20} = 1.46982$; $n_D^{25} = 1.46700$; $n_D^{30} = 1.47638$; $n_D^{35} = 1.48202$.

	MR _{α}	MR _D	MR _{β}	MR _{γ}	MR _{β} -MR _{α}	MR _{γ} -MR _{α}
Ber. für C ₁₁ H ₁₈ O ₂	51.60	51.87	52.49	53.03	0.89	1.43
Gef.	51.36	51.62	52.23	52.77	0.87	1.41
EMR	-0.24	-0.25	-0.26	-0.26	-0.02	-0.02
EΣ	-0.13	-0.14	-0.14	-0.14	-1.12%	-1.4%

Methyl- α -campholensäure-amid krystallisiert aus Ligroin (Sdp. 65—95°) in feinen, weißen, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 99—100°.

0.1042 g Sbst.: 0.2792 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.0974 g Sbst.: 6.8 ccm N (23.5°, 729.4 mm).

C₁₁H₁₉ON (181.16). Ber. C 72.92, H 10.50, N 7.73. Gef. C 73.07, H 10.61, N 7.71.

Oxydation der Methyl- α -campholensäure zum Dilacton der Methyl-isoketocamphersäure (XII) und zu Methyl-isocamphoronsäure (X).

10 g Methyl- α -campholensäure wurden mit verd. Natronlauge neutralisiert und unter kräftigem Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 8.6 g Kaliumpermanganat (das 1.5-fache der theoretischen Menge) in 2-proz. Lösung versetzt. Die Oxydation dauerte 2 Stdn. Nach Erhitzen der Reaktionslösung und Abfiltrieren des MnO₂ wurde CO₂ bis zur Sättigung in die Lösung eingeleitet und diese dann bis auf ein kleines Volumen eingengt. Nach Ansäuern und Ausäthern wurde die zu erwartende Dioxy-dihydro-säure als ein nicht krystallisierender Sirup erhalten. Durch Reinigung über ein sehr hygroskopisches Ammoniumsalz konnte eine geringe Menge einer krystallinen, neutralen Substanz gewonnen werden, deren Untersuchung wegen Materialmangels zurückgestellt wurde. Da die aus dem Ammoniumsalz in Menge von rund 13 g erhaltene Säure, wahrscheinlich infolge Beimengung weiterer Abbauprodukte, wieder nur in Sirupform vorlag, wurde sie in Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 8 g CrO₃ (theoretische Menge für 13 g reine Dioxy-dihydro-säure), 13 ccm konz. Schwefelsäure und 130 ccm Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung blieb zunächst einige Zeit sich selbst überlassen und wurde dann unter öfterem Umschütteln 2 Tage auf 95—100° erhitzt, wobei die Oxydationslösung rein grün gefärbt wurde. Der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung entzog 12-maliges Ausäthern die Oxydationsprodukte. Nach dem Trocknen und Absieden des Äthers blieben 11 g einer krystallinen, in Äther nicht leicht löslichen Masse zurück, die durch Umkrystallisieren aus Essigester-Ligroin (50—75°) in zwei verschiedene Verbindungen zerlegt werden konnte. Zuerst schied sich in Menge von 3 g die in dem angewandten Lösungsmittel-Gemisch schwer löslichen, kleinen, glänzenden Nadelchen der Methyl-isocamphoronsäure (X) aus, die nach Reinigung durch Umkrystallisieren bei 180—182° unt. Zers. schmolz (reine Isocamphoronsäure, deren Schmp. gleichzeitig mitbestimmt wurde, um vom Erhitzungs-Tempo unabhängige Vergleichswerte zu erhalten, zeigte Schmp. 169—171° ohne Zersetzung). Methyl-isocamphoronsäure bildet ein in kaltem Wasser lösliches, in heißem Wasser sehr schwer lösliches Bariumsalz (s. unt.). Sie ist inaktiv.

0.1301 g Sbst.: 0.2586 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — 0.1463 g Sbst.: 0.2792 g CO₂, 0.0927 g H₂O. α

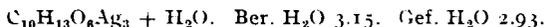
C₁₀H₁₆O₆ (232.13). Ber. C 51.70, H 6.95. Gef. C 51.82, 52.00, H 7.13, 7.09.

0.1039 g Säure verbrauchten 13.3 bzw. 13.2 ccm n/10-KOH gegenüber dem für diese Menge C₁₀H₁₆O₆ berechneten Wert von 13.43 ccm.

Aus den durch Titration gewonnenen Lösungen des neutralen Natriumsalzes wurde durch die berechnete Menge Silbernitrat-Lösung das Silbersalz gefällt: weißes, feinstiebiges Pulver, das am Licht allmählich dunkler wird.

5.721 mg Sbst.: 3.217 mg Ag. — 5.677 mg Sbst.: 3.206 mg Ag.
C₁₀H₁₃O₆Ag₃ (552.74). Ber. Ag 58.55. — C₁₀H₁₃O₆Ag₃ + H₂O (570.76). Ber. Ag 56.70.
Gef. Ag 56.23, 56.47.

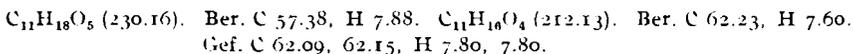
0.3868 g Silbersalz verloren, im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0.0113 g H₂O.



Die getrocknete Substanz nimmt beim Liegen an der Luft wieder begierig Wasser auf.

Beim Einengen der Essigester-Ligroin-Mutterlauge der Methyl-isocamphoronsäure fielen 3.5 g derbe, glänzende, prismatische Krystalle aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 240—242° schmolzen.

0.1027 g Sbst.: 0.2338 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1262 g Sbst.: 0.2876 g CO₂, 0.0880 g H₂O.



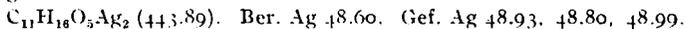
0.10376 g Sbst., unter Kochen in H₂O gelöst, verbrauchten 9.9 ccm n/10-KOH. 0.05188 g Sbst., unter Kochen in H₂O gelöst, verbrauchten 4.9 ccm n/10-KOH.

Berechnet für C₁₁H₁₆O₄ 9.78 bzw. 4.89 ccm, für C₁₁H₁₈O₅ dagegen 9.02 bzw. 4.01 ccm.

Die Substanz hat also die Formel C₁₁H₁₆O₄ und wird als das Dilacton XII der hydratisierten Ketosäure (XI + H₂O) aufgefaßt. Beim Behandeln mit Alkali bilden sich die Salze der Ketosäure XI.

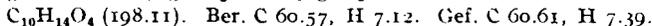
Silbersalz, aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge AgNO₃-Lösung gewonnen.

10.804 mg Sbst.: 5.286 mg Ag. — 5.012 mg Sbst.: 2.446 mg Ag. — 12.827 mg Sbst.: 6.284 mg Ag.



0.5 g Iso-ketocamphersäure, C₁₀H₁₆O₅, aus Campher wurden zuerst 6 Stdn. und dann 5 Stdn. mit je 5 g Acetylchlorid gekocht. Der Rückstand nach Abdunsten des Acetylchlorids ließ sich aus Essigester-Ligroin umkrystallisieren: glänzende, konzentrisch gruppierte Nadelchen. Schmp. 180—185°, nicht ganz scharf. Nach der Analyse handelt es sich um das dem Dilacton XII entsprechende niedere Homologe C₁₀H₁₄O₄.

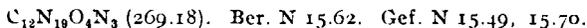
0.0931 g Sbst.: 0.2069 g CO₂, 0.0615 g H₂O.



Das Verhalten bei der Titration ist analog dem S. 605 beschriebenen des Dilactons XII 0.0206 g Sbst. verbrauchten die für eine Verbindung C₁₀H₁₄O₄ berechnete Menge von 2.1 ccm einer n/10-KOH-Lösung.

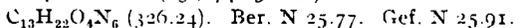
Das Dilacton XII bildete mit 1 Mol. Semicarbazid, in der üblichen Weise umgesetzt, die Verbindung C₁₂H₁₉O₄N₃, die aus viel Äthanol in weißen Blättchen vom Zers.-Pkt. 224—225° krystallisierte.

0.0952 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 726 mm). — 0.0915 g Sbst.: 12.6 ccm N (19.5°, 742.5 mm).



Als das Dilacton in der gleichen Weise mit 2 Mol. Semicarbazid zur Reaktion gebracht wurde, trat mit beiden eine Umsetzung ein zur Verbindung C₁₃H₂₂O₄N₆ vom Schmp. 244—245° unt. Zers., sehr schwer löslich in Äthanol. Die zur Analyse verwandte Substanz wurde mit Wasser und Äthanol mehrere Male ausgekocht.

0.0649 g Sbst.: 14.8 ccm N (23°, 748.5 mm).



Nach der Abscheidung von Methyl-isocamphoronsäure und Dilacton aus der Essigester-Ligroin-Lösung wurde die Mutterlauge verdampft. Sie hinterließ rund 4 g eines ester-artig riechenden Sirups. Um die Produkte einer etwaigen Umesterung bei der Behandlung mit Essigester zu zerstören, wurde dieser Sirup mit methylalkohol. Kalilauge gekocht und dann das nicht

krystallisierende Säure-Gemisch einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. Eine geringe Menge einer flüchtigen Substanz ging hierbei über. Ihre Untersuchung wurde zurückgestellt. Zu der etwas eingedampften Lösung, die als Rückstand der Wasserdampf-Destillation blieb, wurde Barytlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion gegeben. Die Lösung blieb klar; beim Kochen jedoch schied sich ein schweres, sandiges, schwach gelblich gefärbtes Pulver aus, das in der Hitze abfiltriert wurde; erhalten 0.9 g. Beim Schütteln mit viel kaltem Wasser ging dieses Pulver größtenteils wieder in Lösung und schied sich beim Kochen wieder aus, ein Verhalten, wie es für das Bariumsalz der Camphoronsäure charakteristisch ist³⁰⁾. Es handelte sich aber nicht um dieses, sondern um das Bariumsalz der Methyl-isocamphoronsäure, die ja zugleich eine Homo-camphoronsäure ist und beim Bariumsalz ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse zeigt wie Camphoronsäure.

7.719 mg Sbst.: 6.218 mg BaSO₄. — 4.589 mg Sbst.: 3.691 mg BaSO₄. — 3.801 mg Sbst.: 3.054 mg BaSO₄.

C₁₀H₁₈O₈Ba_{3/2} (435.15). Ber. Ba 47.35. Gef. Ba 47.40, 47.33, 47.28.

Die Mutterlauge des methyl-isocamphoronsauren Bariums schied auf Zusatz von Methanol 2.2 g eines schwach gelblichen Bariumsalzes aus, das nach der Barium-Bestimmung das Bariumsalz der Methyl-isoketocamphorsäure zu sein schien.

3.814 mg Sbst.: 2.415 mg BaSO₄. — 3.113 mg Sbst.: 2.003 mg BaSO₄. — 3.824 mg Sbst.: 2.422 mg BaSO₄.

C₁₁H₁₈O₈Ba (365.50). Ber. Ba 37.59. Gef. Ba 37.26, 37.87, 37.27.

Es verloren aber, im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0.3392 g Sbst.: 0.0326 g, also 9.61% H₂O. Demnach ist der Bariumgehalt des Salzes, 41.27%, ein Wert, der auf ein Gemisch von methyl-terpenylsaurem Barium, C₉H₁₄O₈Ba (40.46% Ba), und methyl-terebinsäurem Barium, C₈H₁₂O₈Ba (42.21% Ba), liegt.

Es sind also bei der Oxydation der Methyl-α-campholensäure in der Hauptmenge zwei Produkte entstanden: Methyl-isocamphoronsäure und Methyl-isoketocamphorsäure bzw. ihr Dilacton.

Abbau des Dilactons (XII) zu Methyl-isocamphoronsäure (X).

1 g Dilacton wurde in Natronlauge gelöst und unter Schütteln und guter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 3 g NaOH in 60 ccm H₂O, die mit 2 g Brom versetzt worden war, hinzugefügt (das 1.5-fache der theoret. Menge). Es schied sich sogleich ein weißer Niederschlag von Kohlenstoff-tetrabromid aus. Nachdem das Gemisch mehrere Stunden gestanden hatte und sich über dem Niederschlag eine klare Lösung befand, zeigte sich auf weiteren Zusatz von alkalischer Brom-Lösung keine Trübung mehr. Auch deutete das Ausbleichen von Lackmus-Papier beim Betupfen mit einem Tropfen der Reaktionslösung auf das Vorhandensein eines Überschusses von Hypobromit hin. Dieses wurde nach dem Abfiltrieren des Kohlenstofftetrabromids unter guter Kühlung durch Zusatz einer kalten Lösung von Bisulfit und Schwefelsäure zerstört. Die Reaktionslösung wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und gab an Äther eine Säure ab, die nach dem Abdunsten des Äthers und Umkrystallisieren aus Essigester-Ligroin feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 181–182° darstellte und, mit der oben beschriebenen Methyl-isocamphoronsäure gemischt, bei 180–182° schmolz. Ausbeute 0.9 g = 82.6% der Theorie.

³⁰⁾ A. 226, 252 [1884], 292, 75 [1896].