

49. Maria Lipp, geb. Bredt-Savelsberg, und Elisabeth Bund: Über Epi-isoborneol (I. Mittel).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen¹⁾.]
(Eingegangen am 21. Dezember 1934.)

Aus Campher, 2-Oxo-camphan, erhält man bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nebeneinander zwei stereoisomere Alkohole, Borneol und Iso-borneol, deren Mengen-Verhältnis mit den Versuchs-Bedingungen wechselt. Aus Epi-campher, 3-Oxo-camphan, hingegen hat man auf diese Weise nur einen Alkohol, das Epi-borneol vom Schmp. 181—182.5°, erhalten²⁾, das, obwohl es aus optisch aktivem Epi-campher gewonnen und in optisch aktives Bornylen überführbar war, sich ohne Einwirkung auf die Ebene des polarisierten Lichtes zeigte. Theoretisch mußte die Bildung eines zweiten Alkohols aus dem Epi-campher erwartet werden, und eine Reihe von Beobachtungen deutete daraufhin, daß er einen höheren Schmelzpunkt besitzen müsse als Epi-borneol; z. B. ist der Schmp. des über das epibornyl-xanthogensaure Natrium gereinigten Epi-borneols 176—176.50°³⁾; ferner erhält man bei der Darstellung der Epi-camphocarbonsäure, 3-Oxo-camphan-2-carbonsäure, aus Epi-campher-natrium und CO₂ in Äther neben Epi-borneol und Epi-campherpinakon zwischen 187—195° schmelzende Krystall-Fractionen, die ein isomeres Epi-borneol enthalten könnten³⁾. Ganz sicher ist dieses zweite Epi-borneol ein Bestandteil des Epi-borneols vom Schmp. 188°, das Asahina durch Zersetzung des 5-Oxy-campher-Semicarbazons dargestellt hat⁴⁾.

Nachdem Vavon⁵⁾ gezeigt hat, daß man aus Campher bei der katalytischen Hydrierung mit Pt-Mohr in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur vornehmlich Iso-borneol erhält, das man so verhältnismäßig einfach in der sonst schwer zugänglichen, optisch aktiven Form darstellen kann, haben wir das Studium der katalytischen Hydrierung des Epi-camphers unternommen, um das noch unbekannte Isomere des Epi-borneols aufzusuchen. Wir haben dabei einen sekundären, wieder in Epi-campher mit annähernd der gleichen Drehung wie der Ausgangs-Epi-campher zurückverwandelnbaren Alkohol C₁₀H₁₈O, Schmp. 194.5°, erhalten, den wir als Phenyl-urethan und als 3.5-Dinitro-benzoat charakterisieren konnten. Bemerkenswert für diesen Alkohol ist seine Umwandlung in Epi-borneol in alkalischem Medium, die beim Erhitzen seiner Natriumverbindung in Xylol bei 230° vollständig verläuft. Da man auf die gleiche Weise Iso-borneol in Borneol verwandeln kann, da ferner die Darstellungsweise des isomeren Epi-borneols der des Iso-borneols entspricht, bezeichnen wir diese Verbindung vom Schmp. 194.5° als Epi-isoborneol.

Es verläuft die Umwandlung des Epi-isoborneols in Epi-borneol leichter als die des Iso-borneols in Borneol. Dies ist wohl ein Grund für die Tatsache, daß bei der Reduktion des Epi-camphers mit Natrium und Alkohol das Epi-isoborneol nicht gefaßt werden kann. In diesem Zusammenhang ist es eigenartig, daß dasselbe α -Nor-borneol,

¹⁾ Für die Durchführung dieser Arbeit hat die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule in großzügiger Weise Mittel zur Verfügung gestellt; auch an dieser Stelle danke ich ihr dafür herzlich.
M. Lipp.

²⁾ Bredt u. Perkin, Journ. prakt. Chem. [2] **89**, 254 [1914].

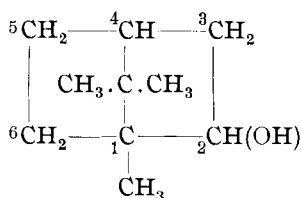
³⁾ Hilbing, Dissertat., Aachen 1912, S. 42.

⁴⁾ B. **67**, 74 [1934].

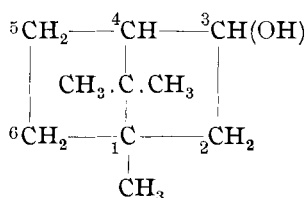
⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 924 [1926].

das Komppa bei der katalytischen Hydrierung des Nor-camphers erhalten hat, bei der Reduktion des Nor-camphers mit Natrium und Alkohol in Hauptmenge gebildet wird⁶⁾.

Zur weiteren Stütze der Zuordnung des neuen Epi-borneols zum Iso-borneol haben wir die beiden Isomeren-Paare: Epi-borneol, Epi-isoborneol und Borneol, Iso-borneol in Bezug auf die Molekularrefraktion und auf ihr Verhalten beim Verseifen ihrer Acetate miteinander verglichen. Aus nachstehender Zusammenstellung der Molekularrefraktionen ergeben sich ganz geringe Unterschiede zwischen den berechneten und den gefundenen Werten; aber es zeigt sich die Gesetzmäßigkeit, daß die Abweichungen beim Borneol und beim Epi-borneol größer sind als bei den entsprechenden Isoverbindungen. Weiterhin ersieht man, daß die Unterschiede zwischen Borneol und Iso-borneol größer sind als zwischen Epi-borneol und Epi-isoborneol. Diese Erscheinung wird man darauf zurückführen müssen, daß sich nur beim ersten Isomeren-Paar der Einfluß der Methylgruppe in 1-Stellung geltend machen kann.



Borneol und Iso-borneol



Epi-borneol und Epi-isoborneol

Tabelle I.

Substanz	MR _α	MR _D	MR _{β-α}	MR _{γ-α}
C ₁₂ H ₂₀ O''O' ber. ⁷⁾	54.632	54.868	0.820	1.332
gef. für				
Epi-bornylacetat	54.692	54.940	0.802	1.320
Epi-isobornylacetat	54.673	54.924	0.825	1.322
Bornylacetat	54.703	55.018	0.911	1.245
Iso-bornylacetat	54.666	54.913	0.828	1.293
	EM _α	EM _D	EM _{β-α}	EM _{γ-α}
Epi-bornylacetat	+0.06	+0.08	-0.018	-0.012
Epi-isobornylacetat	+0.041	+0.056	+0.005	-0.010
Bornylacetat	+0.071	+0.150	+0.091	-0.087
Iso-bornylacetat	+0.034	+0.045	+0.008	-0.033

Ein ähnliches Bild ergibt sich aus den Verseifungsversuchen: Bornyl- und Epi-bornylacetat werden leichter verseift als die Isoverbindungen; dabei ist der Unterschied beim Isomeren-Paar Borneol-Iso-borneol erheblich größer

⁶⁾ A. 512, 177 [1934].

⁷⁾ Bonichon (Bull. Institut du Pin [2] Nr. 49, S. 6 [1934]) zählt seinen berechneten Werten 0.4 zu, „um der Exaltation des bicyclischen Systems Rechnung zu tragen“. Die Untersuchungen anderer Forscher (vergl. z. B. Journ. prakt. Chem. [2] 95, 154 [1917]) und unsere eigenen geben keine Anhaltspunkte für eine derartige Erhöhung der Molekularrefraktion im Camphan-System.

als bei Epi-borneol—Epi-isoborneol. Die bei 22° erhaltenen Werte sind in ein Diagramm (Fig. 1) eingezeichnet, auf dessen Abszisse die Zeit in Stunden, auf dessen Ordinate die zur Verseifung verbrauchten $\text{cm}^3/10\text{-NaOH}$ eingetragen sind. Zur Berechnung der Konstanten K sind die erhaltenen Werte nicht zu verwenden; wir hätten dann bei niedrigerer Temperatur oder mit schwerer verseifbaren Estern arbeiten müssen. Es kam uns zunächst auf den qualitativen Vergleich der beiden Isomeren-Paare bzw. auf die Zuordnung des Epiborneols zum Borneol und des Epi-isoborneols zum Iso-borneol an.

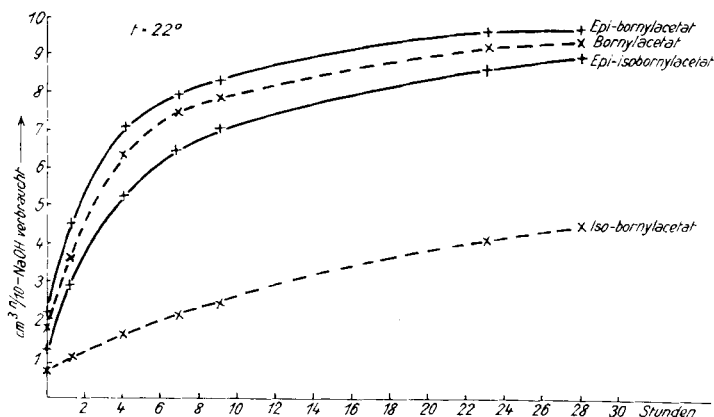


Fig. 1.

Die Darstellung des Epi-isoborneols haben wir nun nicht aus rein präparativen Gründen unternommen; wir hoffen vielmehr, durch den weiteren Vergleich der beiden Paare: Borneol—Iso-borneol und Epi-borneol—Epi-isoborneol einen Beitrag zur Stereochemie der sekundären Alkohole des Camphan-Systems zu liefern. Bekanntlich hat Bredt⁸⁾ das Borneol als *exo*- und das Iso-borneol als *endo*-Verbindung formuliert: beim Borneol soll also die OH-Gruppe nach der Außenseite, beim Iso-borneol nach der Innenseite des bicyclischen Systems gerichtet sein. Vavon⁹⁾ hat hingegen auf Grund von Veresterungs- und Verseifungs-Versuchen an den verschiedensten Cyclohexanolen, sowie an Borneol und Iso-borneol die umgekehrte Zuordnung vorgenommen und bezieht dabei die Hydroxylgruppe auf die *meso*-Methylenbrücke, die er als Substituent des Cyclohexan-Ringes und nicht als gemeinsamen Bestandteil der beiden Cyclopentan-Ringe betrachtet: was Bredt als *exo*-Stellung bezeichnet, nennt er daher *cis*-Stellung und nimmt sie für das OH des Iso-borneols in Anspruch; Borneol wäre demnach nach Vavon die *endo*- bzw. *trans*-Verbindung. Aus den bisher vorliegenden chemischen Untersuchungen kann aber eine einwandfreie Ortsbestimmung der OH-Gruppe im Borneol und im Iso-borneol noch nicht vorgenommen werden.

Die Lösung dieses Problems ist auch mit physikalischen Methoden versucht worden. Spreitungs-Versuche, die Hr. Dr. Stamberger in freundlicher Weise übernehmen wollte, scheiterten an der Flüchtigkeit von Borneol und Iso-borneol. Bezüglich der

⁸⁾ Wüllner-Festschrift, Leipzig 1905; A. 480, 298 [1930].

⁹⁾ l. c.

Raman-Spektren der beiden Verbindungen hat Hr. Prof. Kohlrausch vor längerer Zeit der einen von uns mitgeteilt, daß nach Aufnahme der Spektren man nicht wissen würde, „welches Spektrum der einen und welches der andern Form zugehört, da der spektrale Unterschied theoretisch derzeit nicht zu deuten ist. Fehlt doch noch das theoretische Verständnis für Spektren viel einfacherer Strukturen.“ Inzwischen hat Bonichon¹⁰⁾ die Raman-Spektren von Estern des Borneols und des Iso-borneols aufgenommen und charakteristische Unterschiede gefunden. Bei der Zuordnung zur *endo*- oder *exo*-Form (*trans*- oder *cis*-Form nach Vavon) stützt er sich jedoch auf die Raman-Spektren der Menthol-Reihe, also ebenso wie Vavon auf Versuchsergebnisse an monocyclischen Substanzen, die, wie schon P. Lipp hervorgehoben und stereochemisch begründet hat¹¹⁾, mit Brückenring-Substanzen nicht ohne weiteres verglichen werden können. Dagegen scheint uns die röntgenographische Untersuchung von Bornyl- und Iso-bornylestern mit langkettigem Säure-Rest für eine absolute Ortsbestimmung der OH-Gruppe geeigneter.

Wir sind zur Zeit mit dem Studium der Abspaltung von Wasser aus Epi-borneol und Epi-isorneol beschäftigt und hoffen, dadurch zur Aufklärung der Borneol-Isorneol-Isomerie beizutragen.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten möchten wir auf die soeben erschienene Abhandlung von Alder und Stein¹²⁾ über *endo-exo*-Isomerie hinweisen, in der die Forscher in sehr interessanter Weise auf rein chemischem Wege zur Festlegung der Konfiguration der beiden Nor-borneole gelangen und diese in Beziehung zum Borneol und zum Iso-borneol setzen.

Beschreibung der Versuche.

Epi-isorneol.

3.5 g Epi-campher¹³⁾, dargestellt aus Bornylen-carbonsäure-chlorid und Natriumazid durch Zersetzung des Bornylen-carbonsäure-azids mit HCl, werden in 35 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 3.5 g Platinmohr unter Schütteln mit Wasserstoff hydriert. Bei gut arbeitendem Katalysator ist die berechnete Menge H₂ in 2 Stdn. aufgenommen.

Das nach Feulgen dargestellte Platinschwarz¹⁴⁾ ist in frischem Zustand auf Epi-campher ebenso unwirksam wie auf Campher und muß daher aktiviert werden¹⁵⁾, was durch Hydrierung von 3.5 g Diphenyl-äthylen mit 3.5 g Pt-Schwarz in 35 ccm Eisessig erreicht wird.

Man trennt durch Filtration vom Pt-Schwarz, das nach gründlichem Auswaschen mit absol. Äther sogleich oder nach kurzem Stehen im Vakuum wieder verwendet werden kann.

Bei längerem Stehen des Filtrates scheiden sich in geringer Menge weiße Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther den Schmp. 163° zeigen. Es handelt sich nach der Analyse um einen Epi-bornyläther, dessen Zuordnung zu Epi-borneol bzw. Epi-isorneol noch nicht erfolgt ist.

5.268 mg Sbst.: 15.960 mg CO₂, 5.570 mg H₂O¹⁶⁾. — 4.643 mg Sbst.: 14.055 mg CO₂, 4.940 mg H₂O.

C₂₀H₃₄O (290.27). Ber. C 82.68, H 11.81.
Gef. „ 82.67, 82.61, „ 11.83, 11.91.

¹⁰⁾ C. 1934, II 2386. ¹¹⁾ A. 480, 298 [1930]. ¹²⁾ A. 514, 211 [1934].

¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 131, 46 [1931]. ¹⁴⁾ B. 54, 360 [1921].

¹⁵⁾ Vavon u. Peignier, Bull. Soc. chim. France [4] 39, 924 [1926].

¹⁶⁾ Diese beiden Analysen sind von Hrn. Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin, ausgeführt worden.

Die Eisessig-Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Natriumcarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand enthält Spuren unangegriffenen Epi-camphers, ferner Epi-isoborneol und Epi-isobornylacetat. Zur Abtrennung des Epi-isoborneols aus diesem Gemenge bedient man sich zweckmäßig des 3.5-Dinitro-benzoates:

3 g des Hydrierungsproduktes werden in 20 ccm Toluol gelöst und nach Zugabe von 4.5 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und 1 g Pyridin 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man verdünnt die Lösung nach dem Erkalten mit Äther, wäscht sie gründlich mit verd. Schwefelsäure und mit Natronlauge, trennt die ätherische Schicht ab und trocknet sie. Durch den Äther-Rückstand bläst man Wasserdampf zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile (s. u.). Aus dem Destillations-Rückstand gewinnt man das Epi-isobornyl-3.5-Dinitro-benzoat. Aus Ligroin (Sdp. 65—95°) ganz schwach grünlich-gelbe Blättchen vom Schmp. 120°.

$\alpha_D = +1.75^\circ$ ($t = 31^\circ$), $+1.73^\circ$ ($t = 25^\circ$), $+1.72^\circ$ ($t = 22^\circ$) (0.5 g, zu 10 ccm in Toluol gelöst; $l = 1$ dcm).

$[\alpha]_D = +35^\circ$, $+34.6^\circ$, $+34.4^\circ$ ($t = 31^\circ$, 25° , 22°).

6.400 mg Sbst.: 0.460 ccm N (21° , 745 mm)¹⁷⁾.

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ (348.18). Ber. N 8.05. Gef. N 8.18.

Aus dem Wasserdampf-Destillat gewinnt man geringe Mengen unangegriffenen Epi-campher als Semicarbazon, sowie eine kleine Menge Epi-isobornylacetat, Sdp.₁₃ 99° bis 100° (s. u.).

Zur Verseifung wird das Epi-isobornyl-Dinitro-benzoat in wenig Toluol gelöst und mit wenig mehr als der berechneten Menge KOH in alkohol. Lösung etwa $1\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abgedampft und aus dem Rückstand das Epi-isoborneol mit Wasserdampf abgeblasen. Dem Destillat entzieht man das Epi-isoborneol mit Äther, dessen Verdampfungs-Rückstand aus Ligroin (Sdp. 30—50°) umkrystallisiert wird. Schmp. 194.5°.

1 g, zu 10 ccm in Toluol gelöst (1-dcm-Rohr): $\alpha_D^{20} = +1.32^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +13.2^\circ$.

Das in der üblichen Weise gewonnene Phenyl-urethan des Epi-isoborneols wird aus Ligroin (Sdp. 65—95°) in feinen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 94—98° erhalten.

0.5 g, zu 10 ccm in Toluol gelöst (1-dcm-Rohr): $\alpha_D^{20} = +1.65^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +33^\circ$.

4.500 mg Sbst.: 0.202 ccm N (20° , 742 mm).

$C_{17}H_{22}O_2N$ (273.19). Ber. N 5.13. Gef. N 5.10.

Die mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Eisessig durchgeführte Rück-oxydation des Epi-isoborneols liefert Epi-campher vom Schmp. 181°, den wir mit Brom in Brom-epicampher, Schmp. 133° (aus Ligroin, Sdp. 30—50°), verwandelt haben¹⁸⁾.

0.2 g, zu 10 ccm in Äthanol gelöst (1-dcm-Rohr): $\alpha_D^{19} = -1.47^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = -71^\circ$.

Der aus dem zur Hydrierung dienenden Epi-campher gewonnene Brom-epi-campher zeigte $\alpha_D^{16} = -1.54^\circ$ (0.2 g, zu 10 ccm in Äthanol gelöst, 1-dcm-Rohr); $[\alpha]_D^{16} = -77^\circ$.

Umlagerung des Epi-isoborneols in Epi-borneol.

Man füllt in ein Bombenrohr 2 g Epi-isoborneol, in Toluol gelöst, versetzt mit 0.3 g Natrium-Draht und schmilzt nach Aufhören der Gasentwicklung zu. Man erhitzt 7 Stdn. auf 230°, gießt das Reaktionsgemisch nach dem

¹⁷⁾ Ausgeführt von Fr. Dipl.-Ing. L. Laurs.

¹⁸⁾ vergl. hierzu B. 62, 2216 [1929].

Erkalten auf Eis und bläst die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf ab. Aus dem Destillat gewinnt man das Epi-borneol durch Ausäthern und Umwandeln in das 3.5-Dinitro-benzoat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 103° zeigt.

0.2 g, zu 10 ccm in Toluol gelöst (1-dcm-Rohr): $\alpha_D^{15} = +0.60^\circ$; $[\alpha]_D^{15} = +30^\circ$.

Das 3.5-Dinitro-benzoat aus Epi-borneol, das durch Reduktion des Epi-camphers mit Na und Alkohol erhalten worden ist, hat Schmp. 103° und $[\alpha]_D^{15} = +28.37^\circ$ in Toluol ($c = 5.076$). Daraus Epi-borneol, Schmp. 177°, das in Toluol inaktiv ist¹⁹⁾.

Bestimmung der Molekularrefraktion an den Acetaten von Epi-isoborneol, Epi-borneol, Iso-borneol und Borneol.

Das hierfür verwendete Epi-isobornylacetat ist aus Epi-isoborneol durch 2-stdg. Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid auf 145° hergestellt und in der üblichen Weise besonders sorgfältig gereinigt worden.

α_D^{15} im 0.25-dcm-Rohr = $+6.89^\circ$; $[\alpha]_D^{15} = +27.93^\circ$.

4.920 mg Sbst.: 13.385 mg CO₂, 4.470 mg H₂O¹⁶⁾. — 4.923 mg Sbst.: 13.285 mg CO₂, 4.500 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₂ (196.16). Ber. C 73.35, H 10.28.

Gef. „ 73.65, 73.62, „ 10.17, 10.24.

Nach der gleichen Methode sind die Acetate des Epi-borneols, des Iso-borneols und des Borneols gewonnen worden. Die Konstanten finden sich in Tabelle II.

Tabelle II.

Acetat von	Schmp.	Sdp.	Spez. Gew.	Drehung
Epi-isoborneol	fl.	100—101° (15 mm)	$d_4^{14.4}$ 0.98714	$[\alpha]_D^{15} = +27.93^\circ$
Epi-borneol	fl.	104—105° (15 mm)	$d_4^{14.4}$ 0.9872	$[\alpha]_D^{17} = +19.09^\circ$
Iso-borneol	fl.	102—103° (15 mm)	$d_4^{14.4}$ 0.98918	0° ²⁰⁾ <i>d, l</i> -Verb.
Borneol ²¹⁾	27.4°	105° (13 mm)	$d_4^{36.4}$ 0.9708	$[\alpha]_D^{20} = -44.79^\circ$ $c = 5.225$ in Äthanol

Tabelle III enthält die Brechungsindices.

Tabelle III.

Acetat von	t	n_a	n_D	n_β	n_γ
Epi-isoborneol	14.4°	1.46243	1.46489	1.47055	1.47548
Epi-borneol	14.4°	1.46268	1.46509	1.47075	1.47568
Iso-borneol	14.4°	1.46347	1.46589	1.47164	1.47626
Borneol	36.4°	1.45385	1.45689	1.46262	1.46585

Die nach der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ erhaltenen Werte befinden sich in der Tabelle I im theoretischen Teil.

¹⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 131, 46, 48 [1931].

²⁰⁾ Streng genommen, hätten wir zum Vergleich optisch aktives Iso-bornylacetat verwenden müssen, das uns aber damals nicht zur Verfügung stand.

²¹⁾ Der Schmp. wurde mit dem in die Substanz eingetauchten Thermometer bestimmt.

Vergleichende Verseifungs-Versuche an den Acetaten von Epi-borneol, Epi-isoborneol, Borneol und Iso-borneol.

Wir haben je $\frac{1}{100}$ Mol der 4 Acetate (1.9616 g) in 75-proz. Alkohol gelöst, mit 10 ccm 1-n. alkohol. Natronlauge versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Die Lösungen sind dann in verschlossenen Gefäßen bei 22° in einen Thermostaten eingesetzt worden und, sobald sie selbst samt der Lösung eine Temperatur von 22° erreicht hatten, herausgenommen und schnell auf 11° (Raumtemperatur) abgekühlt worden. Wir haben je 10 ccm zur Titration entnommen, die Lösungen in den Thermostaten zurückgegeben und in bestimmten Zeit-Abständen in gleicher Weise weitere je 10 ccm abpipettiert. Für die erste Titration ist die Zeit 0 angesetzt worden. Zur Titration haben wir wäßrige $n/_{10}$ -Salzsäure verwandt. Tabelle IV enthält die Zahl der verbrauchten ccm $n/_{10}$ -HCl. Die sich aus ihnen durch Subtraktion von 10 ergebenden ccm NaOH, die also jeweils zur Verseifung verbraucht worden sind, haben zur Aufstellung der Kurven im theoretischen Teil gedient. Der letzte Wert (nach 48 Stdn.) ist bei diesen Kurven nicht verwendet worden. Er zeigt, daß beim leichtest verseifbaren Acetat, beim Epi-bornylacetat, die Reaktion praktisch vollständig verlaufen ist, während beim Iso-bornylacetat erst wenig mehr als die Hälfte verseift worden ist.

Tabelle IV. ccm $n/_{10}$ -HCl:

Zeit in Stdn.	0	1 $\frac{1}{4}$	4	6 $\frac{3}{4}$	9	23	28	48
Epi-bornylacetat	7.8	5.6	2.95	2.15	1.8	0.45	0.4	0.05
Epi-isobornylacetat	8.7	7.1	4.75	3.6	3.0	1.4	1.1	0.6
Bornylacetat	8.3	6.35	3.65	2.55	2.2	0.85	0.7	0.4
Iso-bornylacetat	9.3	9.0	8.35	7.9	7.6	5.9	5.55	4.2

50. Otto Neunhoeffer und Herbert Kölbel: Über Ringsprengung an *o*-Nitro-phenolen durch Schwefelsäure (I. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1934.)

Schultz¹⁾ fand, daß bei der Einwirkung von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf 2-Nitro-4-methyl-phenol (*o*-Nitro-*p*-kresol) nicht eine Nitro-phenol-sulfonsäure entsteht, sondern eine Carbonsäure, die weder Schwefel noch Stickstoff enthält. Er glaubte, daß Acetylacrylsäure vorliege, deren Bildung auf Oxydation beruhe. In einer eingehenden Untersuchung wies Pauly²⁾ nach, daß Reduktionsprodukte der Schwefelsäure bei dieser Reaktion nicht in nennenswerter Menge entstehen, so daß eine Oxydation des Nitro-kresols nicht in Frage kommt. Er bewies, daß die entstehende Carbonsäure nicht Acetylacrylsäure, sondern ein Lacton der β -Methyl-muconsäure ist. Der Stickstoff der Nitrogruppe ließ sich im Reaktionsprodukt als Hydroxylamin nachweisen. Die Reaktion verläuft also nach folgendem Schema: $C_7H_7NO_3 + 2 H_2O = C_7H_8O_4 + NH_2.OH$. Ein kleiner Teil des Hydroxylamins ist an die β -Methyl-muconsäure gebunden,

¹⁾ B. 40, 4324 [1908].

²⁾ A. 403, 119 [1914], 416, 1 [1918].