

109. Yasuhiko Asahina und Tyotaro Tukamoto: Über die Reduktions-Produkte des 2.6-Dioxy-camphans.

[Aus d. Pharmaceut. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 18. Februar 1937.)

Erst in neuerer Zeit wurde das 2.6-Dioxy-camphan (6-Oxy-campher) (I) von Miyake¹⁾ dargestellt, welches im Gegensatz zu den schon längst bekannten Stoffen Campherchinon und *p*-Diketo-camphan gegen Säuren und Alkalien viel empfindlicher ist. Um daraus 6-Oxy-2-oxo-camphan bzw. 2.6-Dioxy-camphan zu gewinnen, haben wir die Reduktion des 2.6-Dioxy-camphans bzw. seines Dioxims in Angriff genommen. Reduziert man das Diketone in eiskalter konz. Jodwasserstoffsäure mit Zinkstaub, so erhält man nur 6-Oxy-campher, der sich über das Dinitro-benzoat reinigen läßt. Ein Dioxy-camphan konnten wir nicht isolieren. Wird das 2.6-Dioxy-camphan-dioxim katalytisch reduziert, so entsteht 2.6-Dioxy-camphan-monoxim, das wohl dadurch zustande kam, daß eine Oxim-Gruppe zunächst zum Ketimin reduziert und dann hydrolytisch abgespalten wurde. Wird dagegen das 2.6-Dioxy-camphan-dioxim mit kalter Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub behandelt, so entsteht 2.6-Diimino-camphan-dihydrojodid; beim Alkalisieren scheidet sich die freie Base ölig aus. Diese wurde nicht rein erhalten, sondern durch Erwärmen mit Salzsäure in die 2.3.3-Trimethylcyclopentanon-(1)-essigsäure-(4) (α -Campholonsäure) übergeführt. Ohne Zweifel ist die letztere aus dem zunächst gebildeten 2.6-Dioxy-camphan durch Hydrolyse entstanden.

Durch die geschilderten Versuche konnten wir 2.6-Dioxy-camphan nur in das zugehörige Oxy-oxo-camphan (Oxy-campher), nicht aber in 2.6-Dioxy-camphan überführen. Um das 6-Oxy-2-oxo-camphan bzw. 2.6-Dioxy-camphan besser kennen zu lernen, haben wir versucht, das sog. α -Camphenon von Nametkin und Zabrodina²⁾, dem die Konstitution II zugeschrieben wird, durch Hydratation in den 6-Oxy-campher überzuführen. Zur Darstellung des α -Camphenons empfahlen die genannten Forscher, das flüssige α -Nitro-camphen (VI)³⁾ in alkalischer Lösung mit Permanganat zu oxydieren. Sie haben auch die Alkalilöslichkeit des α -Nitro-camphens als Beweis seiner sekundären Natur angeführt. Tatsächlich haben wir den Isonitro-Körper (VI) isoliert, dessen Bildung in der Campher-Gruppe⁴⁾ nicht selten ist. Beim Reduzieren nach Wolff liefert α -Camphenon fast quantitativ Camphen, wodurch die Konstitution des α -Camphenons weiter gesichert wurde.

Das α -Camphenon erleidet nach der ursprünglichen Bertram-Walbaumschen Methode keine Hydratation. Dagegen wird es beim Kochen mit konz. Ameisensäure in das Oxy-dihydro- β -campholen-lacton (V) übergeführt. Diese Umwandlung läßt sich entweder durch die Reihenfolge (II, III, IV, V) oder (II, III', IV, V) ausdrücken. Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß das α -Nitro-camphen nach der Bertram-Walbaumschen Hydratations-Methode keine Ring-Isomerisation erfährt, ist der zweite Gang wahrscheinlicher.

Andererseits haben wir das α -Camphenon durch Natrium-Alkohol-Reduktion in 6-Oxy-camphen umgewandelt, das durch Hydratation nach Bertram-Walbaum das gesuchte 2.6-Dioxy-camphan liefern sollte. Das dabei erhaltene

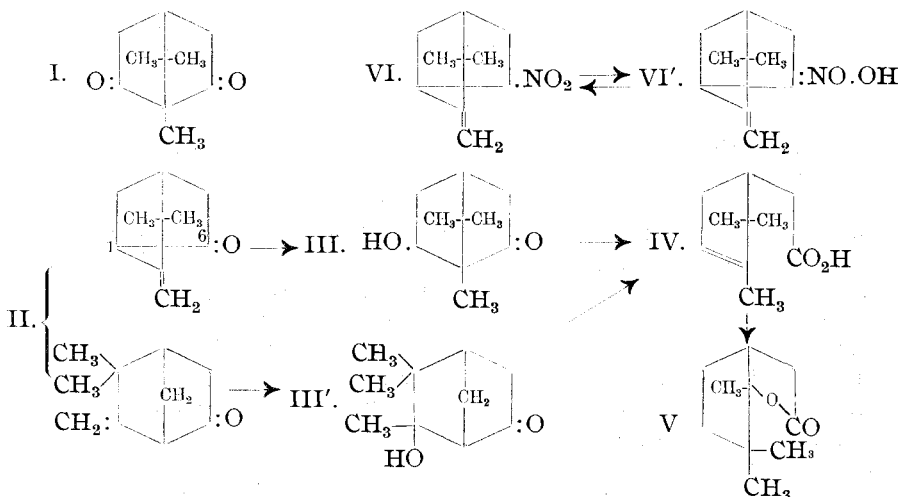
¹⁾ Proc. Imp. Acad. Tokyo, XI, 106 u. 322 [1935]; (C. 1935 II, 700; 1936 II, 799).

²⁾ B. 59, 368 [1926]; 69, 1789 [1936].

³⁾ A. 441, 181 [1925].

⁴⁾ Forster, Journ. chem. Soc. London 75, 1144 [1899]; 77, 263 [1900]; Lowry, ebenda 75, 223 [1899]; 83, 965 [1903]; Lapworth u. Kipping, ebenda 69, 309 [1896]

Reaktionsprodukt lieferte zwei Fraktionen, von denen die niedriger siedende 6-Acetoxy-camphan und die höher siedende wohl ein Polymerisationsprodukt des α -Oxy-camphan war.



Beschreibung der Versuche.

Reduktion von 2,6-Dioxo-camphan.

2 g 2,6-Dioxo-camphan werden in 20 ccm eiskalter Jodwasserstoffsäure gelöst und unter starkem Rühren bei -10° mit 5 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen wird die Lösung nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser ausgeäthert, der Äther-Auszug nacheinander mit Bisulfit- und Soda-Lösung (A) gewaschen und verdampft. Der Rückstand wird mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert, der Äther-Rest in 5 ccm Toluol gelöst und unter Zusatz von 1 g 3,5-Dinitro-benzoylchlorid und 0,5 g Pyridin 1 Stde. auf 120° erhitzt. Nach Entfernung des Pyridins und saurer Produkte wird das Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation von den flüchtigen Verunreinigungen befreit und das Nichtflüchtige (0,2 g) aus Ligroin umgelöst, wobei weiße Nadeln vom Schmp. 146° erhalten werden.

3,775 mg Dinitrobenzoat: 7,835 mg CO_2 , 1,750 mg H_2O . — 4,930 mg Dinitrobenzoat: 3,55 ccm N (27° , 755 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_2$. Ber. C 56,35, H 4,97, N 7,73. Gef. C 56,60, H 5,19, N 7,98.

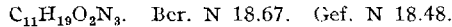
Die oben erwähnte Wasch-Sodalösung (A) liefert beim Ansäuern α -Campholonsäure, die zweifellos aus dem unangegriffenen 2,6-Dioxo-camphan durch Hydrolyse entstanden ist.

racem.-6-Oxy-2-oxo-camphan: 0,3 g des Dinitrobenzoats werden mit 15 ccm 10-proz. Soda-Lösung 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Dieses Verseifungsprodukt bildet beim Sublimieren im Vak. farblose, sich campherartig klebrig anfühlende Krystalle vom Schmp. 130° . In verschiedenen Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich, in kaltem Wasser ziemlich löslich. Eine 1-proz., alkohol. Lösung dreht das polarisierte Licht nicht.

3,733 mg Subst.: 9,745 mg CO_2 , 3,120 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 71,43, H 9,53. Gef. C 71,20, H 9,35.

Das Semicarbazon bildet farblose Nadeln vom Schmp. 200° (aus Alkohol).
1.695 mg Sbst.: 0.263 ccm N (16°, 766 mm).

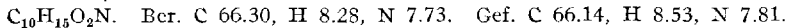


Beim Oxydieren mit Chromsäure in Eisessig lieferte 0.1 g des Oxyoxo-camphans die α -Campholonsäure, deren Semicarbazon etwa 0.1 g wog.

Reduktion von 2.6-Dioxo-camphan-dioxim.

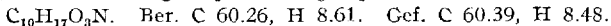
1) 2.6-Dioxo-camphan-monoxim: Nach Miyake¹⁾ schmilzt das 2.6-Dioxo-camphan-dioxim bei 241—242°, nach Komppa und Beckmann⁵⁾ bei 244—245°. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol konnten wir seinen Schmp. bis auf 250° steigern. Beim Schütteln in Wasserstoff-Atmosphäre in der Wärme in Ggw. von Palladium-Kohle absorbieren 2 g dieses Oxims 280 ccm Wasserstoff (ber. 228 ccm). Die Eisessig-Lösung wird verdampft, mit Wasser verdünnt und das Ausgeschiedene aus Ligroin und dann aus Wasser umgelöst. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmp. 170°. Ausb. 1 g. Sie ist in Soda-Lösung unlöslich, löst sich aber in kalter Kalilauge und wird daraus beim Ansäuern unverändert ausgeschieden.

3.810 mg Sbst.: 9.240 mg CO₂, 2.905 mg H₂O. — 3.078 mg Sbst.: 0.206 ccm N (17°, 753.5 mm).



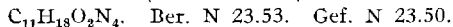
Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge wandelt sich das Monoxim in das Oxim der α -Campholonsäure um (Schmp. 185°).

3.780 mg Sbst.: 8.370 mg CO₂, 2.865 mg H₂O.



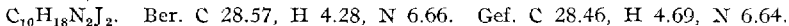
Durch 1-stdg. Erwärmen mit Semicarbazid-Lösung liefert das Monoxim das noch unbekannte Oxim-semicarbazon des 2.6-Dioxo-camphans. Aus verd. Methanol umgelöst, bildet es farblose Krystalle vom Schmp. 219°.

1.905 mg Sbst.: 0.385 ccm N (20.5°, 760 mm).



2) Ketimin-hydrojodid des 2.6-Dioxo-camphans: 3 g 2.6-Dioxo-camphan-dioxim werden in 30 g Jodwasserstoffsäure gelöst und unter Eiskühlung 5 g Zinkstaub in kleinen Portionen zugesetzt. Bald beginnt die Krystall-Ausscheidung und das Gemisch wird breiartig. Das scharf abgesaugte Produkt bildet beim Lösen in wenig Alkohol und Fällen durch Äther-Zusatz farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 232—235°. Ausb. 3 g.

3.560 mg Sbst.: 3.715 mg CO₂, 1.495 mg H₂O. — 6.670 mg Sbst.: 0.397 ccm N (27°, 761 mm).



Beim Alkalisieren scheidet sich die freie Base ölig aus, die beim Erwärmen mit verd. Salzsäure quantitativ in die α -Campholonsäure übergeht.

6-Isonitro-camphen.

4 g öliges α -Nitro-camphen werden in 50 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge gelöst, 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und nach Verdünnen mit Wasser mit Äther gewaschen. Bei vorsichtigem Ansäuern der alkalisch-wäßr. Lösung scheidet sich eine krystalline Substanz (3.2 g) aus, die, aus 50-proz.

⁵⁾ B. 69, 2788 [1936].

Methanol umgelöst, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 114° bildet. Sie reduziert augenblicklich Permanganat und wandelt sich beim Schmelzen wieder in das ölige α -Nitro-camphen um.

3.515 mg Sbst.: 8.535 mg CO_2 , 2.605 mg H_2O . — 4.155 mg Sbst.: 0.277 ccm N (18° , 761 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 66.24, H 8.35, N 7.75. Gef. C 66.22, H 8.29, N 7.83.

Pseudo-nitrol (6,6'-Nitro-nitroso-camphen): 1 g 6-Isonitro-camphen wird in wenig Natronlauge gelöst und die Lösung unter Zusatz von 0.5 g Natriumnitrit und starkem Abkühlen angesäuert. Das Ausgeschiedene bildet beim Umlösen aus Ligroin farblose, körnige Krystalle vom Schmp. 112° bis 113° .

2.670 mg Sbst.: 0.292 ccm N (17° , 758 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 12.82.

α -Camphenon.

Das nach Nametkin und Zabrodina²⁾ durch Oxydation von α -Nitro-camphen dargestellte α -Camphenon bildet, aus dem Semicarbazon regeneriert und dann sublimiert, farblose Krystalle, die übereinstimmend mit den Angaben der genannten Forscher bei 77 — 78° schmelzen. Das daraus nach der üblichen Methode dargestellte Semicarbazon bildet farblose, glänzende Schuppen, die bei 213.5° schmelzen (nach Nametkin und Zabrodina 205°).

3.615 mg Sbst.: 8.445 mg CO_2 , 2.605 mg H_2O . — 1.690 mg Sbst.: 0.301 ccm N (21.5° , 759 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Ber. C 63.77, H 8.21, N 20.29. Gef. C 63.71, H 8.06, N 20.62.

Reduktion von α -Camphenon zu Camphen.

1.5 g α -Camphenon-semicarbazon (Schmp. 213.5°) werden mit Natriumäthylat-Lösung (aus 1.3 g Na) im Rohr 16 Stdn. auf 160° erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich daraus reichlich farblose Krystalle ab (Schmp. 45° , Sdp. 160°).

Daß es sich hier um Camphen handelt, ist dadurch bewiesen, daß eine Probe davon nach Bertram-Walbaum hydratisiert, verseift und in das Dinitrobenzoat übergeführt wurde, das bei 131° schmolz (Isobornyl-dinitrobenzoat!).

Einwirkung von Ameisensäure auf α -Camphenon: Bildung des Oxy-dihydro- β -campholen-lactons.

2 g Camphenon werden mit 4 g 95-proz. Ameisensäure 4 Stdn. im Ölbad auf 120 — 125° erhitzt und nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Beim Verdampfen der vorher entsäuerten Äther-Lösung verbleibt ein Öl (1.5 g), das beim Destillieren zu einer krystallinen Masse vom Schmp. etwa 35° erstarrt, sich aber bei längerem Liegen wieder verflüssigt.

4.030 mg Sbst.: 10.550 mg CO_2 , 3.500 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 71.43, H 9.52. Gef. C 71.40, H 9.71.

Daß es sich hier um das Oxy-dihydro- β -campholen-lacton handelt, zeigt die Bildung von Oxy-dihydro- β -campholensäure (Schmp. 105°) und deren basischem Natriumsalz (Schmp. 89°)⁶⁾.

⁶⁾ Tiemann, B. **30**, 404, 408 [1897].

Reduktion von α -Camphenon: Bildung des 6-Oxy-camphen.

2 g α -Camphenon werden in alkohol. Lösung mit 12 g Natrium in der Wärme reduziert. Zur Reinigung wird das Produkt im Vak. von Alkohol befreit und sublimiert. Das so erhaltene 6-Oxy-camphen bildet farblose, campherartige Krystalle vom Schmp. 114°. Es ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und entfärbt Permanganat sowie Brom.

3.755 mg Stbst.: 10.845 mg CO₂, 3.540 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.95, H 10.48. Gef. C 78.77, H 10.55.

Hydratisierungsversuch mit 6-Oxy-camphen.

4 g 6-Oxy-camphen werden in 10 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von 0.5 g 50-proz. Schwefelsäure 3 Stdn. auf 60° erwärmt. Dann wird die Lösung mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die entsäuerte Äther-Lösung verdampft. Der rotbraune Rückstand (etwa 4 g) liefert beim Destillieren 2 Fraktionen in fast gleichen Mengen.

Die Fraktion, Sdp.₁₄ 70—72°, bildet eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die sowohl Permanganat als auch Brom entfärbt.

3.825 mg Stbst.: 10.425 mg CO₂, 3.205 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.23, H 9.27. Gef. C 74.33, H 9.37.

Mit Acetylchlorid in Pyridin liefert 6-Oxy-camphen ein Acetyl-Derivat, das die gleichen Eigenschaften wie die oben erhaltene Substanz aufweist.

Die Fraktion, Sdp.₁₄ 180°, bildet eine gelbliche, geruchlose, dicke, mit Wasserdampf nicht flüchtige Flüssigkeit. Sie ist gegen Permanganat beständig, entfärbt aber Brom in Chloroform-Lösung.

3.625 mg Stbst.: 10.495 mg CO₂, 3.335 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.95, H 10.48. Gef. C 78.96, H 10.28.

110. B. Helferich und R. Hiltmann: Die Spaltung von Cyclopentan-*trans*-diol-(1.2) in optisch aktive Komponenten (Berichtigung).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 16. Februar 1937.)

Die Spaltung des Cyclopentan-*trans*-diols-(1.2) in optisch aktive Komponenten¹⁾ ist auf anderem Wege schon von den HERN. M. Godchot, M. Mousseron und R. Richaud²⁾ durchgeführt worden. Das Ergebnis deckt sich mit unseren Resultaten.

¹⁾ B. 70, 308 [1937].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 199, 1233—1235 [1934] (C. 1935 II, 3235).

Berichtigungen.

Jahrg. 70 [1937], Heft 2, S. 262, 21. Zeile v. o. lies „C₁₈H₂₀O₆“ statt „C₁₈H₁₀O₆“; ebenda S. 386, 6. Zeile v. o. lies „Dehydro-thymol“ statt „Dihydro-thymol“.