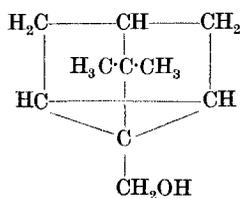
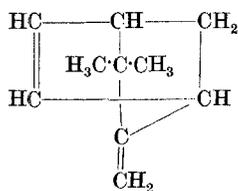




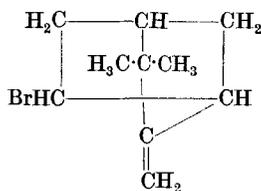
Ringsystem dieses Alkohols sich seinem Spannungszustand unter geeignetem Kontakteinfluß entziehen würde, ähnlich wie sich Apotricyclol glatt in Camphenilon umlagert<sup>4)</sup>. Wir schickten deshalb Tricyclol in Dampfphase über Bimsstein bei verschiedenen hohen Temperaturen; eine Ringisomerisation konnten wir jedoch nicht beobachten. Wohl aber gelingt eine Dehydratation mit Kaliumhydrogensulfat. Bei dem nur in kleinem Maßstab angestellten Versuch



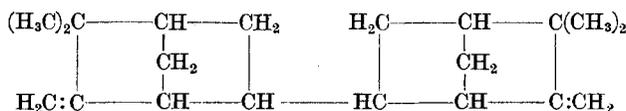
I.



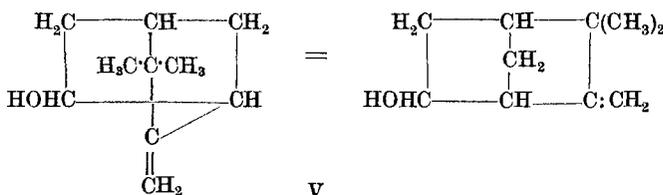
II.



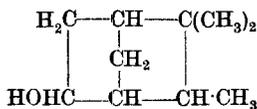
III.



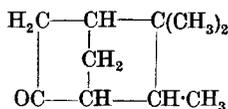
IV.



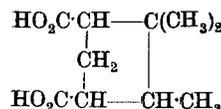
V.



VI.



VII.



VIII.

konnte qualitativ die Bildung des Isocamphodiens (II) von S. S. Nametkin<sup>5)</sup> nachgewiesen werden. Während nun Tricyclol mit Phosphorpentachlorid das zu erwartende Tricyclolchlorid liefert<sup>6)</sup>, entsteht mit Phosphortribromid ein anomales ungesättigtes Reaktionsprodukt, dem wir die Formel eines 6-Bromcamphens (III) zuschreiben.

<sup>4)</sup> P. Lipp u. C. Padberg, B. 54, 1316 [1921].

<sup>5)</sup> S. S. Nametkin u. A. A. Sabrodina, B. 61, 1491 [1928].

<sup>6)</sup> B. 53, 777 [1920].

Es ist ziemlich labil und läßt sich ohne Schwierigkeit „grignardieren“<sup>7)</sup>. Wir haben ursprünglich versucht, die erhaltene Magnesiumverbindung mit Sauerstoff zu oxydieren und durch Hydrolyse zum entsprechenden Alkohol zu gelangen, jedoch ohne Erfolg. Die direkte Hydrolyse führte aber glatt zu Camphen, das wir quantitativ zum Isoborneol hydratisieren konnten; dieses haben wir als 3.5-Dinitro-benzoat identifiziert. Damit war das Skelett des Bromcamphens erkannt, seine Entstehung aus Tricyclol mußte von einer Ringisomerisation begleitet sein. Als Nebenprodukt wurde bei der Hydrolyse 6.6'-Dehydro-dicamphen (IV) erhalten. Der Austausch von Brom in III gegen Hydroxyl gelang am besten über das Acetat durch Verseifung; es entstand ein 6-Oxy-camphen (V), das durch verschiedene Derivate charakterisiert wurde. Die semicyclische Stellung seiner Äthylenbindung konnte dadurch festgestellt werden, daß die Exaltation der Molekularrefraktion seines Acetats durch Kontakthydrierung verschwindet, genau so wie bei der Hydrierung von Camphen zu Isocamphan<sup>8)</sup>. Eine direkte Oxydation von 6-Oxy-camphen zum wahren Camphenon<sup>9)</sup> war wegen der Oxydationsempfindlichkeit der semicyclischen Doppelbindung nicht möglich. Hier dürfte nur ein Oxydationsstufen-Austausch zum Ziele führen; diesbezügliche Versuche behalten wir uns vor. Die sekundäre Natur des Hydroxyls ließ sich aber auf einem Umweg nachweisen: Durch Kontakthydrierung konnten wir 6-Oxy-camphen in 6-Oxy-isocamphan (VI) überführen, das als gesättigter sekundärer Alkohol durch Oxydation mit Chromsäure das Keton VII lieferte. Permanganat spaltete dieses bicyclische Keton zu einer Säure  $C_{10}H_{16}O_4$  auf, die mit Camphersäure isomer ist, vermutlich VIII entsprechend, die also über die Konstitution des Ausgangsalkohols keinen Aufschluß zu geben vermag.

Dennoch gelang es, die 6-Stellung des Hydroxyls im Oxycamphen nachzuweisen. Wenn man nämlich sein Acetat IX nach Bertram und Walbaum unter Vermeidung des üblichen Schwefelsäure-Zusatzes mit absol. Ameisensäure allein hydratisiert, so entsteht, wenn auch nur bis zu einem Gleichgewicht, ein gemischtes Formiat-Acetat (X), das sich zum 2.6-Dioxy-camphan (XI) verseifen läßt<sup>10)</sup>. Die Hydratisierung von 6-Oxy-camphen versuchten schon Y. Asahina und T. Tukamoto<sup>11)</sup>, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Sie versuchten auch vergebens durch Reduktion von 2.6-Dioxy-camphan dieses neue Glykol der Camphanreihe zu gewinnen. Der umgekehrte Weg gelang uns durch Chromsäure-Oxydation in Essigsäureanhydrid; es entstand glatt 2.6-Dioxy-camphan (XII), das wir durch De-

<sup>7)</sup> Vergl. A. Hesse, B. **39**, 1127 [1906].

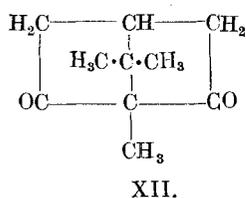
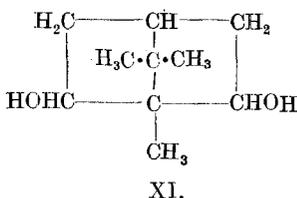
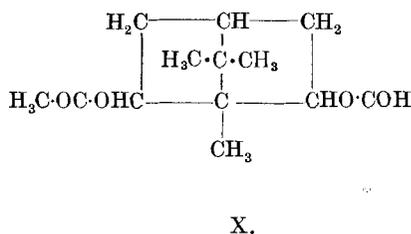
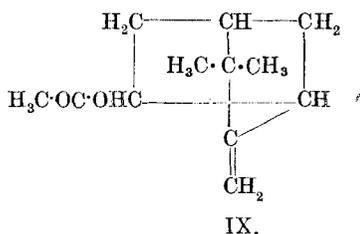
<sup>8)</sup> P. Lipp, A. **382**, 285 [1911].

<sup>9)</sup> S. S. Nametkin u. A. A. Sabrodina, C. **1939** I, 953.

<sup>10)</sup> Die Frage nach den möglichen Raumisomeren soll hier zunächst außer Betracht bleiben.

<sup>11)</sup> B. **70**, 584 [1937]. Ihr „6-Oxy-camphen“ hatten sie durch Reduktion des Nametkinschen Camphenons bereitet; es ist nicht identisch mit unserem 6-Oxy-camphen, was bei der möglichen Stereoisomerie nicht wundert. Ein Identitätsbeweis wird nur auf der Carbonylstufe möglich sein.

riate charakterisierten und mit K. Miyakes Diketon<sup>12)</sup> identisch fanden. Damit war auch die 6-Stellung des Hydroxyls in unserem Oxycamphen gesichert.



#### Beschreibung der Versuche<sup>13)</sup>.

**Tricyclol:** Zur Reduktion des Tricyclensäuremethylesters nach Bouveault-Blanc haben wir im Gegensatz zu früheren Angaben einen Äthylalkohol verwendet, der nach F. Adickes<sup>14)</sup> oder nach H. Lund und Bjerrum<sup>15)</sup> entwässert war. Ausb. aus 100 g Ester 57.5 g Tricyclol = 68% d. Theorie.

**p-Nitro-benzoat:** Aus Petroläther Blättchen vom Schmp. 122—123° (korr.).

**Isomerisierungs-Versuch:** Wir leiteten 3 g Tricyclol mit Stickstoff als Trägergas innerhalb 2 Stdn. über geglühten Bimsstein bei 210°, 252° und 305°, stellten aber nur bei der höchsten Temperatur eine spurenweise Veränderung des Alkohols fest.

**Dehydratations-Versuch:** Schon bei schwachem Erwärmen einer Mischung von 3 g Tricyclol mit 6 g gepulvertem Kaliumhydrogensulfat trat unter Wärmeentwicklung und Braunfärbung Reaktion ein, die nach 5 Min. abklang. Wir haben sie durch 2stdg. Erwärmen auf 100° vervollständigt. Durch Dampfdestillation ließen sich wenige Tropfen eines farblosen Öls isolieren, das Brom in Chloroform entfärbte und mit alkohol. Schwefelsäure die von Nametkin<sup>5)</sup> beschriebene, für Isocamphodien charakteristische Farbreaktion lieferte, die allerdings, wie wir feststellten, nicht streng spezifisch ist.

<sup>12)</sup> Proceed. Imp. Acad. [Tokyo] 11, 106 [1935].

<sup>13)</sup> Vergl. a. H. Bräucker, Dissertat. T. H. Aachen 1939 u. H. Wilms, Dissertat. T. H. Aachen 1944.

<sup>14)</sup> B. 63, 2753 [1930].

<sup>15)</sup> B. 64, 210 [1931].

6-Brom-camphen: Wir lösten 10 g Tricyclol in 150 ccm trockenem Cyclohexan oder Petroläther (Sdp. 65—95°) und trugen 10 g frisch dest. Phosphortribromid ein, digerierten nach dem Abklingen der Reaktion 1½ Stdn. bei 90° unter Rückfluß, wobei viel Bromwasserstoff entwich, gossen auf Eis, entsäuerten mit Natriumcarbonat, trockneten und fraktionierten. Es wurden 12 g (85% d. Th.) vom Sdp.<sub>15</sub> 97—99° erhalten. Die farblose Flüssigkeit von camphenähnlichem Geruch trübt sich leicht an der Luft und wird in wenigen Tagen dunkel. Beim Abkühlen auf -80° wird sie zähviscos ohne zu kristallisieren; Brom in Chloroform wird langsam entfärbt.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub> Br (215.1). Ber. Br 37.15. Gef. Br 37.37, 37.15.

Darstellung von Camphen aus 6-Brom-camphen über die Grignard-Verbindung: In die reagierende Mischung von 2.25 g Magnesium und 0.42 ccm Äthylbromid in 4.5 ccm absol. Äther ließen wir 15 g 6-Brom-camphen in 15 ccm absol. Äther tropfen, brachten die Reaktion durch 2-stdg. Sieden auf dem Wasserbad zu Ende, hydrolysierten mit Eis und verd. Schwefelsäure, behandelten den Äther-Rückstand mit Natrium 1 Stde. bei 110° und destillierten. Es wurden 5 g einer paraffinartigen Masse (53% d. Th., Sdp. 155—157°) erhalten. Erstarrungsp. 49°. Die Beilstein-Probe verlief negativ, Brom in Chloroform wurde sofort entfärbt. Aus dem Rückstand dieser Destillation konnte mit Dampf 1 weiteres g Camphen herausgearbeitet werden; Gesamtausbeute also 63% d. Th., während dem nicht mit Dampf flüchtigen Rückstand 2.5 g rohes 6.6'-Dehydro-dicamphen (IV) mit Äther entzogen werden konnten. Nach dem Abpressen auf Ton, 2 mal aus wenig Alkohol umkristallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 86—87.5° (korr.).

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub> (270.4). Ber. C 88.82, H 11.18, Mol.-Gew. 270.4.

Gef. C 88.77, 88.80, H 11.39, 11.43, Mol.-Gew. 283.3, 276.5.

Hydratisierung des Camphens: 3 g Camphen haben wir mit 7.5 g Eisessig und 0.3 g 50-proz. Schwefelsäure in der üblichen Weise in 2.3 g Isobornylacetat verwandelt und aus diesem 2 g Isoborneol hergestellt; zur Charakterisierung wurde es in gewohnter Weise in den 3.5-Dinitrobenzoesäureester übergeführt, der nach 3-maligem Umkristallisieren aus Petroläther blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 129—130° (korr.) darstellte. Die Mischprobe mit einem aus techn. Material hergestellten Dinitrobenzoat zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

6-Methoxy-camphen: In der Absicht flüssige, für refraktometrische Bestimmungen geeignete Umwandlungsprodukte des 6-Brom-camphens zu gewinnen, haben wir sein Brom durch Kochen mit methylalkohol. Kalilauge auszutauschen versucht. Ein flüssiger Methyläther vom Sdp.<sub>13</sub> 72—74° konnte isoliert werden; er war jedoch, wie sowohl seine refraktometrischen Konstanten als auch der Wasserstoffverbrauch bei seiner Hydrierung ergaben, nicht rein, weshalb wir von der Wiedergabe von Versuchseinzelheiten absehen.

6-Acetoxy-camphen (IX): 45 g 6-Brom-camphen haben wir mit 105 g frisch entwässertem Kaliumacetat und 105 ccm Eisessig 7 Stdn. auf 185° gehalten, dann auf Eis gegossen, mit Natriumcarbonat neutralisiert und in Äther aufgenommen. Es wurden 35.1 g = 86.5% d. Th. einer farblosen,

angenehm esterartig riechenden Flüssigkeit erhalten, die Brom in Chloroform spontan entfärbt; Sdp.<sub>15</sub> 107—110°. Die Beilstein-Probe war negativ.

$$d_4^{20} 0.9884, n_D^{20} 1.4722, M_D 55.01.$$

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O'O<I (194.3): M<sub>D</sub> 54.41; E = +0.60.

6-Acetoxy-isocamphan: 3 g 6-Acetoxy-camphen nahmen in 50 ccm absol. Äther über 0.5 g Pt (nach Feulgen) unter Erwärmung schnell 406 ccm Wasserstoff (21°, 749 Torr) = 361 ccm (0°, 760 Torr) auf; ber. 347 ccm. Ausb. 2.1 g; Sdp.<sub>11</sub> 104—105°. Geruch des hydrierten Esters schwächer als der des ungesättigten.

$$d_4^{20} 0.9861, n_D^{20} 1.4718, M_D 54.70.$$

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O'O<(196.3): M<sub>D</sub> 54.87; E = - 0.17.

6-Oxy-camphen (V): 10 g 6-Acetoxy-camphen lieferten bei 5-stdg. Kochen mit 4.5 g Natriumhydroxyd in Methanol, Abtreiben des Methanols auf dem Wasserbad, Aufnehmen in Äther, Waschen, Trocknen und Vak.-Destillation eine feste weiße Masse vom Sdp.<sub>11</sub> 98—99°, die Brom spontan addiert. Schmp. etwa 50°; Ausb. 32 g aus 44 g Ester.

p-Nitro-benzoat des 6-Oxy-camphens: Es wurde in üblicher Weise hergestellt und mehrfach aus Ligroin (Sdp. 50—70°) umkrystallisiert; Schmp. 132—133° (korr.).

$$C_{17}H_{19}O_4N \text{ (301.3)}. \quad \text{Ber. C 67.74,} \quad \text{H 3.36,} \quad \text{N 4.65.}$$

$$\text{Gef. C 67.45, 67.52,} \quad \text{H 3.36, 3.38,} \quad \text{N 4.57, 4.56.}$$

Durch Verseifen mit methylalkohol. Kalilauge wurde daraus reines 6-Oxy-camphen gewonnen; nach 3-maliger Sublimation bei 50—65°/10 Torr schmolz es bei 59.5—60.5°. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (152.2). Ber. C 78.88, H 10.60. Gef. C 78.93, 78.96, H 10.59, 10.58.

6-Oxy-isocamphan (VI): Der ungesättigte Alkohol nahm in absol. äther. Lösung über Platin-Kontakt leicht die für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff auf; Sdp.<sub>10</sub> 100—102.5°. Wir verwandelten den gesättigten Alkohol in sein 3.5-Dinitro-benzoat, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 96—98° schmolz.

$$C_{17}H_{20}O_6N_2 \text{ (348.4)}. \quad \text{Ber. C 58.61,} \quad \text{H 5.79,} \quad \text{N 8.04.}$$

$$\text{Gef. C 58.68, 58.65,} \quad \text{H 5.87, 5.92,} \quad \text{N 8.18.}$$

Das durch Verseifen daraus regenerierte 6-Oxy-isocamphan schmolz nach 3-maligem Sublimieren bei 62.5—63.5° und nahm kein Brom auf.

6-Oxo-isocamphan (VII): 3 g 6-Oxy-isocamphan in wenig Eisessig wurden mit 1.6 g Chromsäure in Eisessig unter Kühlung versetzt, 15 Stdn. stehengelassen, dann 5 Stdn. auf 60° erwärmt und alkalisch gemacht. Das Lösungsmittel wurde mit Dampf abgeblasen, das Reaktionsprodukt mit Äther isoliert und im Vak. fraktioniert; Sdp.<sub>10</sub> 95—96°. Farblose Flüssigkeit, die bei Eiskühlung erstarrte. Das Semicarbazon schmolz nach Umkrystallisieren aus verd. Methanol bei 201—202°.

$$C_{11}H_{19}ON_3 \text{ (209.3)}. \quad \text{Ber. N 20.08.} \quad \text{Gef. N 19.84, 19.89.}$$

4.4.5-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3) (VIII?): 1.6 g VII wurden in wässr. Aufschwemmung mit insgesamt 1.71 g Kaliumpermanganat und 0.6 g Kaliumhydroxyd 10 Stdn. geschüttelt. Die in üblicher Weise herausgearbeitete Säure krystallisierten wir mehrmals aus wenig heißem Wasser um; Schmp. 191—192°.

$$C_{10}H_{16}O_4 \text{ (200.2)}. \quad \text{Ber. C 59.98,} \quad \text{H 8.06.} \quad \text{Gef. C 59.78, 59.90,} \quad \text{H 8.16, 8.03.}$$

Hydratation des 6-Acetoxy-camphens; 2.6-Dioxy-camphan(XI): 31.5 g 6-Acetoxy-camphen erwärmten wir mit 110 g absol. Ameisensäure unter Feuchtigkeitsausschluß 4 Stdn. auf 60°. Die anfänglich weinrote Lösung wurde bald undurchsichtig dunkelrot. Nach dem Ausgießen auf Eis neutralisierten wir mit festem Natriumcarbonat, nahmen in Äther auf, wuschen die tiefgelbe Ätherlösung mit Wasser und trockneten.

Sdp.<sub>12</sub> bis 140°: 17.9 g Vorlauf, der mit 85 g absol. Ameisensäure nochmals in der beschriebenen Weise der Hydratation unterworfen wurde.

Sdp.<sub>10</sub> 143°: Hauptfraktion, 20.5 g Formiat-Acetat des 2.6-Dioxy-camphans (XI), viscose, farblose Flüssigkeit. Wir verseiften diese mit 15 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm Methanol durch 2-stdg. Kochen unter Rückfluß, destillierten dann  $\frac{2}{3}$  des Methanols ab, versetzten mit Wasser, salzten mit etwas Kaliumcarbonat aus und nahmen in viel Äther auf. Der Ätherrückstand wurde mit wenig Äther ausgekocht, nach dem Erkalten abgesaugt und 14 g rohes 2.6-Dioxy-camphan als weiße harte Krystallmasse erhalten. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol seidige Nadelchen vom Schmp. 240—242° (korr.). Schwer löslich in Wasser und kalt in den meisten organ. Lösungsmitteln, leicht in Alkohol; beständig gegen Brom in Chloroform.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170.3). Ber. C 70.54, H 10.66. Gef. C 70.68, 70.68, H 10.57, 10.59.

Bis-*p*-nitro-benzoat des 2.6-Dioxy-camphans: 2 mal aus Aceton-Wasser, 1 mal aus Benzol derbe gelbe Krystalle vom Schmp. 181—182.5° (korr.).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (468.5). Ber. N 5.98. Gef. N 6.33, 6.39.

2.6-Dioxo-camphan(XII): 4 g 2.6-Dioxy-camphan wurden in 16 ccm Eisessig und 8 ccm Essigsäureanhydrid durch schwaches Erwärmen gelöst, dann im Verlauf  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 4 g Chromsäure und weiteren 8 ccm Essigsäureanhydrid unter Kühlung versetzt und 1 Stde. auf 50° erwärmt; schließlich wurde der Eisessig i. Vak. verjagt. Den zähen grünen Rückstand nahmen wir in Wasser auf, bliesen kurze Zeit Wasserdampf hindurch und ätherten den Rückstand mehrfach aus. Die entsäuerte und getrocknete Ätherlösung hinterließ 3 g einer farblosen, klebrigen Masse. Eine Probe bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther Dendriten; Schmp. 192—193° (nach K. Miyake und M. Watanabe<sup>16)</sup> 194—195°).

2.6-Dioxo-camphan-dioxim: Durch 2-stdg. Erhitzen von 1.5 g rohem Diketon mit alkohol. Hydroxylaminacetat im Wasserbad gewonnen. Beim Stehenlassen über Nacht krystallisierte das Dioxim aus, das nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 241—242° (korr.) unter Zers. schmolz, entsprechend Miyakes und Watanabes Angaben.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (196.3). Ber. N 16.86. Gef. N 16.94, 16.77.

Disemicarbazon: Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus 80-proz. Essigsäure bei 286—288° (korr.) unter Zers.; Schmp. nach Miyake u. Watanabe bei der gleichen Temperatur.

<sup>16)</sup> Proceed. Imp. Acad. [Tokyo] 11, 322 [1935]; vergl. a. G. Kompma u. S. Beckmann, B. 69, 2783 [1936].