

287. Hans L. Hoyer: Die Dehydratisierung der Camphenhydrat-carbonsäure-(1)

[Aus dem Campherlaboratorium der Farbwerke Hoechst A.G. vormals Meister Lucius & Brüning, Werk Lech-Chemie Gersthofen]

(Eingegangen am 30. September 1954)

Beim Erwärmen von Camphenhydrat-carbonsäure-(1) mit verd. Schwefelsäure wurde neben Camphen-carbonsäure-(1), Camphen-carbonsäure-(4) und 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) eine noch unbekannte Carbonsäure, $C_{11}H_{16}O_2$, erhalten, deren Konstitution aufgeklärt wird. Es werden präparativ gangbare Wege zur Herstellung der verschiedenen Umwandlungsprodukte von Camphenhydrat-carbonsäure-(1) angegeben.

I. Die Umwandlung der Camphenhydrat-carbonsäure-(1)

Bekanntlich kann man aus tert. Alkoholen durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure leicht Wasser abspalten. In der Terpenreihe bedient man sich dieser schonenden Dehydratisierungsmethode z.B. bei der Herstellung von Terpeneol und Dipenten aus Terpinhydrat. Auch Camphenhydrat-carbonsäure-(1) (I) spaltet beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure sehr leicht 1 Mol. Wasser ab unter Bildung von Camphen-carbonsäure-(1) (II). Daneben konnten wir Camphen-carbonsäure-(4) (V) und 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) (VI) sowie eine mit Camphen-carbonsäure isomere Carbonsäure vom Schmp. 139–140^o*) isolieren. Ihre Konstitution war noch unbekannt. Sie erwies sich als identisch mit der Carbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$, die M. Passerini¹⁾ durch mehrstündiges Kochen eines später²⁾ als Camphen-carbonsäure-(1)-amid erkannten Produkts mit 40-proz. Schwefelsäure erhalten hatte. Diese Säure – wir haben sie Dicadisäure genannt – ist außerordentlich beständig gegen Brom, Permanganat, Chromsäure und katalytisch angeregten Wasserstoff³⁾. Sie entsteht auch, wenn man Camphen-carbonsäure-(1), Camphen-carbonsäure-(4) oder 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) mit verd. Schwefelsäure erwärmt. Über ihre Konstitution wird unter III berichtet.

Die Umwandlungen der Camphenhydrat-carbonsäure-(1) (I) lassen sich so verstehen, daß sich diese Säure in heißer, schwefelsaurer Lösung im Gleichgewicht befindet mit ihrem Dehydratisierungsprodukt, der Camphen-carbonsäure-(1) (II), dem Produkt der Wagnerschen Umlagerung, der 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(2) (III) und dem Produkt der Nametkinschen Umlagerung, der Camphenhydrat-carbonsäure-(4) (IV). Die letztere steht ihrerseits im Gleichgewicht mit der Camphen-carbonsäure-(4) (V) und der durch Wagnersche Pinakolin-Umlagerung aus IV entstandenen 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) (VI). Bei hinreichend langer Einwirkung von heißer verd. Schwefelsäure verschieben sich diese Gleichgewichte irreversibel in Richtung der stabilen Dicadisäure.

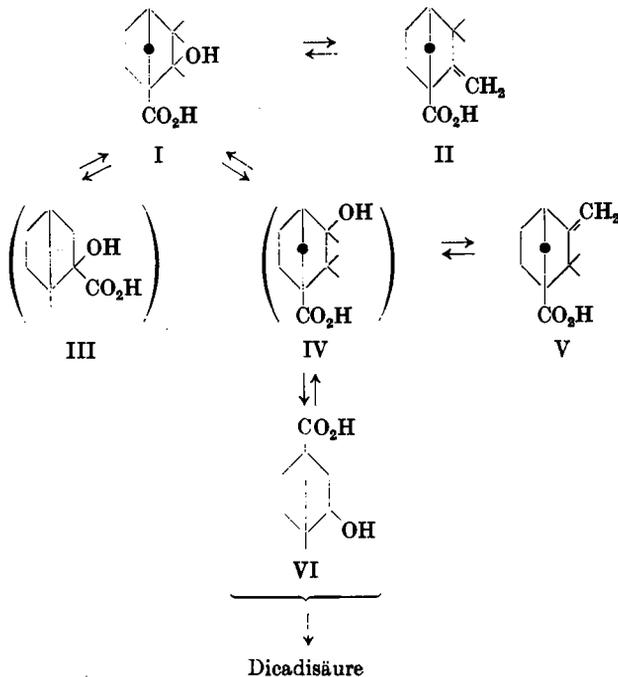
*) Alle angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert.

¹⁾ Gazz. chim. ital., B. 55, 559 [1925]; Hrn. Prof. Passerini danken wir auch an dieser Stelle für die frdl. Überlassung eines Vergleichsmusters.

²⁾ J. Houben u. E. Pfankuch, Liebigs Ann. Chem. 483, 271 ff. [1930].

³⁾ Die Hydrierungsversuche wurden von Hrn. Dr. Georg Keicher durchgeführt.

Die Camphenhydrat-carbonsäure-(4) (IV) und die 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(2) (III) haben wir allerdings noch nicht unter den Reaktionsprodukten fassen können. Auch ihr Nachweis mit Hilfe der Papierchromatographie ist noch nicht gelungen.



Es ist bemerkenswert, wie leicht hier unter milden Bedingungen in wäBr. Milieu komplizierte Umlagerungen vor sich gehen.

II. Präparative Methoden

Aus dem Gemisch der Umwandlungsprodukte der Camphenhydrat-carbonsäure-(1) (I) läßt sich die 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) (VI) wegen ihrer Unlöslichkeit in Petroläther leicht isolieren. Die Trennung der übrigen Produkte ist dagegen wegen der sehr ähnlichen Eigenschaften schwierig.

Es lassen sich aber besondere Reaktionsbedingungen angeben, unter denen man die einzelnen Umwandlungsprodukte als Reaktionshauptprodukte in verhältnismäßig guter Ausbeute fassen kann.

Die Herstellung der Camphen-carbonsäure-(1) (II) gelingt nur dann in befriedigender Ausbeute, wenn man mit sehr verdünnter Schwefelsäure (0,5-proz.) arbeitet und die Reaktionszeiten kurz hält. Zweckmäßig verbindet man die Dehydratisierung mit einer Wasserdampfdestillation, wobei die gebildete Camphen-carbonsäure-(1) gleich nach ihrer Entstehung aus dem Reaktionsmilieu entfernt wird, bevor weitere Umlagerungen eintreten*).

Die Dehydratisierung gelingt aber auch schon durch bloßes Erhitzen. Die Wasserabspaltung beginnt schon weit unterhalb des Schmelzpunktes bei etwa 115° und verläuft schnell bei der Destillation der Hydratsäure.

2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) (VI) ist einfach und in sehr guter Ausbeute und Reinheit darzustellen, wenn man auf Camphen-carbonsäure-(1) (II), Camphenhydrat-

*) Nachtrag, eingeg. am 23. 10. 1954.

carbonsäure-(1) (I) oder Camphen-carbonsäure-(4) (V) bei Raumtemperatur 50-proz. Schwefelsäure einwirken läßt. Verdünntere Schwefelsäure ist ohne Wirkung, stärkere Säure führt zu Produkten, die noch nicht näher untersucht worden sind.

Die Camphen-carbonsäure-(4) (V) ist bereits von J. Houben und E. Pfankuch⁴⁾ durch Destillation von 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) aus einem Quarzkolben gewonnen worden, wozu immerhin Temperaturen von über 310° notwendig waren. Die thermische Dehydratisierung gelingt jedoch nur bei solchen Präparaten glatt, welche Spuren von Mineralsäuren enthalten. In diesem Falle geht die Wasserabspaltung aber auch schon bei bloßem Erhitzen über den Schmelzpunkt vor sich, so daß eine umständliche Destillation nicht notwendig ist.

Die Camphen-carbonsäure-(4) ist gegenüber heißer verdünnter Schwefelsäure wesentlich stabiler als die Camphen-carbonsäure-(1). Man kann mit 10-proz. Schwefelsäure arbeiten⁵⁾, muß aber wie bei der Camphen-carbonsäure-(1) die Dehydratisierung mit einer Wasserdampfdestillation kombinieren.

Die Dica disäure kann man als Hauptprodukt herstellen, wenn man Camphenhydrat-carbonsäure-(1), Camphen-carbonsäure-(1), Camphen-carbonsäure-(4) oder 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) solange mit verd. Schwefelsäure kocht, bis sich das Gleichgewicht der Reaktionsprodukte vollständig auf die Seite der Dica disäure verschoben hat. Dazu sind allerdings lange Reaktionszeiten erforderlich. Bequemer gelangt man zum Ziel, wenn man mit 90-proz. wäßr. *p*-Toluolsulfonsäure-Lösung, die ein gutes Lösungsvermögen für die umzulagernden Substanzen besitzt und außerdem hinreichend sauer ist, kurz auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeuten sind mit etwa 50%, bez. auf das Ausgangsmaterial, allerdings nur mäßig. Der Frage, welche Nebenprodukte dabei entstehen, muß noch nachgegangen werden.

III. Die Konstitution der Dica disäure

Die Beständigkeit der Dica disäure gegen Wasserstoff, Brom und Oxydationsmittel schließt von vornherein das Vorliegen einer Camphen- oder ungesättigten Camphan-carbonsäure aus. Es muß vielmehr eine Cyclisierung stattgefunden haben. Diese kann entweder bimolekular, unter Bildung eines Cyclobutanderivates, oder intramolekular, unter Bildung eines Lactons oder einer Tricyclencarbonsäure, erfolgen. Die erste Möglichkeit schied nach den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen, die eine monomere Verbindung nachwiesen, aus. Gegen das Vorliegen eines Lactons sprach der eindeutige Nachweis des aktiven Carboxylwasserstoffs nach Zerewitinoff und die Löslichkeit der Substanz in kalter Natriumcarbonatlösung.

Es blieb also noch die Konstitution einer Tricyclen-carbonsäure-(2) oder Tricyclen-carbonsäure-(4), deren Entstehung aus 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(2) oder 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) durch Wasserabspaltung unter Verknüpfung von C² und C⁶ ohne weiteres verständlich wäre.

Gegen die Konstitution einer Tricyclen-carbonsäure sprach allerdings der Umstand, daß es unmöglich war, die Dica disäure mit Hilfe der Bertram-Walbaum'schen Reaktion, durch Erwärmen mit Eisessig/Schwefelsäure, unter Öffnung des 3-Ringes in die entsprechende Acetoxy-camphan-carbonsäure zu verwandeln.

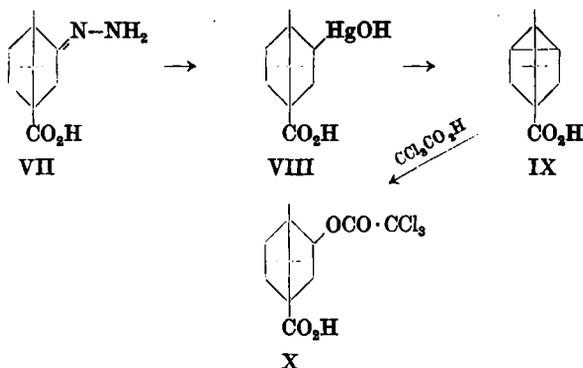
Von den beiden in Erwägung gezogenen Tricyclen-carbonsäuren erschien uns die Formel einer Tricyclen-carbonsäure-(4) zunächst die wahrscheinlichere. Es ließ sich aber durch den Vergleich mit einem synthetisch gewonnenen Prä-

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2293 [1926].

⁵⁾ Vergl. Y. Asahina u. H. Kawahata, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1543 [1939].

parat der Beweis erbringen, daß in der Dicadisäure eine andere Verbindung vorliegt. Die synthetisch hergestellte Tricyclen-carbonsäure-(4) (IX) schmilzt bei 170° und läßt sich sehr glatt zu Estern der 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) aufspalten. So liefert sie beispielsweise schon bei mäßigem Erwärmen mit Trichloressigsäure die schön kristallisierende 2-[Trichlor-acetoxy]-camphan-carbonsäure-(4) (X).

Die synthetische Tricyclen-carbonsäure-(4) (IX) haben wir durch Behandeln von Campherhydrazon-carbonsäure-(4) (VII), die sich leicht durch Erwärmen von Campher-carbonsäure-(4) mit Hydrazinhydrat gewinnen ließ, mit frisch gefälltem gelbem Quecksilberoxyd nach dem Meerweinschen Verfahren⁶⁾ der Herstellung von Tricyclen gewonnen. Als Zwischenprodukt konnten wir dabei eine quecksilberhaltige Carbonsäure isolieren, der wir die Konstitution einer 2-Oxymercuri-camphan-carbonsäure-(4) (VIII) zu schreiben.



Da wir vorderhand keine Möglichkeit sahen, die Tricyclen-carbonsäure-(2) synthetisch aufzubauen und durch Vergleich mit der Dicadisäure die Entscheidung zu treffen, ob diese zweite Alternative vorliegt, haben wir versucht, diesen Beweis indirekt zu erbringen.

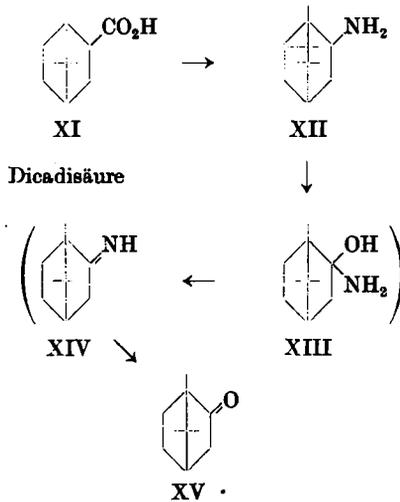
Wegen der großen Beständigkeit der Dicadisäure ist uns ein systematischer oxydativer Abbau nicht möglich gewesen.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure erhielten wir eine in blaßgelben Nadeln schön kristallisierende Verbindung C₁₁H₁₅O₄N vom Schmp. 92–93°. Sie stellt ein Nitrolacton dar, das eine stark positive Pseudonitrolreaktion⁷⁾ gibt, was für das Vorliegen einer sekundären Nitrogruppe spricht. Ein weiterer Abbau dieses Nitrolactons, das noch dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome enthält wie die Dicadisäure, ist bis jetzt nicht gelungen. Dagegen führte der Curtius-sche Abbau der Dicadisäure zum Dicadylamin weiter. Das Dicadylamin, charakterisiert durch ein schön kristallisiertes Pikrat vom Schmp. 175° (Zers.), die Acetyl-Verbindung vom Schmp. 98–99° und die Benzoyl-Verbindung vom Schmp. 186–187°, lieferte beim Erwärmen mit verd. Salz- oder Schwefelsäure Campher, der eindeutig durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse, Oxim und Semicarbazon nachgewiesen werden konnte.

⁶⁾ H. Meerwein u. K. Emster, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1815 [1920].

⁷⁾ V. Meyer u. J. Locher, Liebigs Ann. Chem. 180, 139 [1876].

Die Bildung von Campher darf als Beweis betrachtet werden, daß in der Dicadisäure wirklich die Tricyclen-carbonsäure-(2) vorliegt, wie aus folgendem Reaktionsschema hervorgeht.

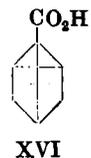


In dem aus Dicadisäure (XI) erhaltenen Dicadylamin (XII) wird der 3-Ring geöffnet, wobei über die nicht faßbaren Glieder 2-Oxy-2-amino-camphan (XIII) und Campherimin (XIV) bei der Hydrolyse Campher (XV) entsteht.

Wir haben oben erwähnt, daß sich der 3-Ring der Dicadisäure im Gegensatz zum Tricyclen und zur Tricyclen-carbonsäure-(4) nicht aufspalten läßt. Nachdem nun feststeht, daß in der Dicadisäure tatsächlich ein Tricyclen-Derivat vorliegt, kann die schwere Aufspaltbarkeit des 3-Ringes in der Dicadisäure nur durch konstitutionelle Eigentümlichkeiten bedingt sein. Es liegt nahe, zu vermuten, daß der 3-Ring der Dicadisäure durch die mit ihm verbundene Carboxygruppe diese ungewöhnliche Stabilität erhält. Daß das wirklich der Fall ist, zeigt der Vergleich mit der Tricyclensäure XVI⁸⁾.

Auch dieses Tricyclenderivat, bei dem die Carboxygruppe direkt mit dem 3-Ring verbunden ist, ließ sich, wie wir fanden, weder mit Trichloressigsäure noch mit Eisessig/Schwefelsäure aufspalten.

Die Widerstandsfähigkeit der Dicadisäure gegenüber hydrolysierenden Agenzien ist der Grund, daß sie sich in dem heißen schwefelsauren Reaktionsmilieu nicht weiter verändert und deshalb das Endglied einer langen Reaktionsfolge darstellt und leicht isoliert werden kann. Es ist aber wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß sich im Gemisch der Reaktionsprodukte intermediär auch die Tricyclen-carbonsäure-(4) befindet. Da diese jedoch keinen



⁸⁾ Hergestellt nach J. Bredt u. R. May, Chem. Ztg. 1909, Nr. 145, S. 1265.

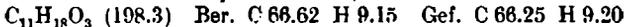
durch eine Carboxygruppe stabilisierten 3-Ring enthält, wird sie aufgespalten und unterliegt dann weitergehenden Umwandlungen, die letzten Endes zur Bildung von Dicadisäure führen.

Frau Professor Maria Lipp danken wir verbindlichst für die liebenswürdige Durchsicht des Manuskripts.

Beschreibung der Versuche

I. Einwirkung heißer verd. Schwefelsäure auf Camphenhydrat-carbonsäure-(1)*

Man hält Camphenhydrat-carbonsäure-(1) (I) mit der 10fachen Menge 10-proz. Schwefelsäure einige Stdn. am Rückflußkühler im Sieden. Um zu verhindern, daß die mit Wasserdampf flüchtigen Reaktionsprodukte im Rückflußkühler auskristallisieren und sich damit der Einwirkung der Schwefelsäure entziehen, gibt man zum Reaktionsgemisch etwas Toluol, das die angesetzten Kristalle wieder in den Siedekolben zurückspült. Nach dem Erkalten behandelt man das zu einem Kristallkuchen erstarrte Reaktionsprodukt mit Petroläther. Ungelöst zurück bleibt die 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) (VI); aus Xylol farblose Prismen vom Schmp. 230–232°*).

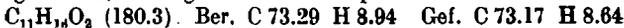


Aus der Petrolätherlösung lassen sich durch fraktionierte Kristallisation 3 Fraktionen erhalten, aus denen sich nach wiederholtem, verlustreichen Umkristallisieren, zum Schluß aus verd. Essigsäure, folgende Substanzen isolieren lassen:

a) Camphen-carbonsäure-(4) (V), farblose Platten vom Schmp. 159–160°.



b) Dicadisäure (XI), farblose Platten vom Schmp. 139–140°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln, flüchtig mit Wasserdampf.



Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (ber. als mg KOH/g-Substanz), ber. 306 mg KOH, gef. 290 mg KOH.

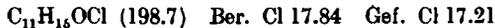
1.019 g verbrauchen 11.1 ccm $n/2$ NaOH, ber. 11.3 ccm. Bromlösung wird von der Substanz nicht entfärbt. Auch von heißer alkalischer Permanganatlösung und heißer Chromsäure in Eisessig wird die Substanz nur sehr langsam angegriffen. Nach stundenlangem Kochen wird der größte Teil unverändert zurückgewonnen.

c) Camphen-carbonsäure-(1) (II), farblose Platten vom Schmp. 109–110°.

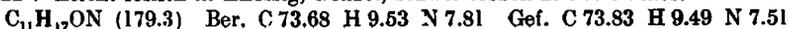
II. Derivate der Dicadisäure

a) Dicadisäurechlorid: 20 g rohe Dicadisäure werden mit etwa 20 ccm Thionylchlorid (frisch über Leinöl dest.) versetzt. Die Reaktion setzt schon bei Raumtemperatur lebhaft ein. Die Lösung wird kurz zum Sieden gebracht und i. Vak. destilliert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 106°; Ausb. 20 g.

Chlorbestimmung: Dicadisäurechlorid wird mit Wasser verseift, mit verd. Salpetersäure angesäuert und Chlor nach Volhard titriert.



b) Dicadisäureamid: Aus Dicadisäurechlorid und konz. wäßrigem Ammoniak unter Eiskühlung. Aus Alkohol zu Büscheln vereinigte farblose Nadeln; Schmp. 120 bis 122°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, schwer löslich in Petroläther.



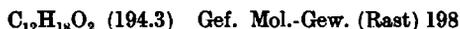
c) Dicadisäureanilid: Aus Dicadisäurechlorid und Anilin in Benzol-Lösung. Aus verd. Methanol farblose, zu Büscheln vereinigte Prismen; Schmp. 110–111°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.



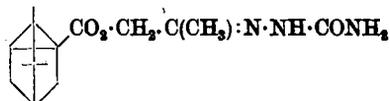
*) Erhalten durch Diazotierung von *d,l*-2-Amino-camphan-carbonsäure-(2) nach H. L. Hoyer, Chem. Ber. 83, 497 [1950].

*) Der von J. Houben u. E. Pfankuch, l. c. 4), angegebene Schmp. von 216–220° (Zers.) läßt auf ein nicht einwandfreies Präparat schließen.

d) Dicadisäure-methylester: 5 g Dicadisäure in 50 ccm mit Chlorwasserstoff gesätt. Methanol wird 3 Stdn. im Sieden gehalten. Nach der üblichen Aufarbeitung wird i. Vak. destilliert; Sdp.₁₇ 100–101°. Wasserklare, angenehm esterartig riechende Flüssigkeit. Ausb. 4.1 g.

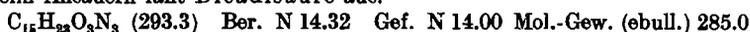


e) Semicarbazon des Dicadisäure-acetolyesters:



1 g Dicadisäure wird mit alkohol. Kalilauge neutralisiert, zur Trockne gedampft und zur Entfernung aller Feuchtigkeit mehrmals mit trockenem Benzol abgedampft. Der benzolflechte Rückstand – eine gallertartige Masse – wird mit 0.9 ccm Chloraceton versetzt und auf freier Flamme bis zum Einsetzen der exothermen Reaktion erhitzt. Nach Stehenlassen auf dem Wasserbade über Nacht wird mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natriumcarbonat gewaschen und abgedampft. Der Acetolyester hinterbleibt als farbloses Öl. Zur Herstellung des Semicarbazons wird in Eisessig gelöst und mit essigsaurer Semicarbazid-Lösung versetzt. Das Semicarbazon fällt sofort in farblosen Kristallen aus. Nach Verdünnen mit Wasser wird abgesaugt und aus Xylol umkristallisiert. Schmp. 180°; Ausb. etwa 1 g. Löslich in Eisessig, mäßig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Toluol und Xylol.

Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge geht die Substanz mit gelber Farbe in Lösung, beim Ansäuern fällt Dicadisäure aus.



III. Präparative Methoden

a) Camphen-carbonsäure-(1) (II) aus Camphenhydrat-carbonsäure-(1): α) Durch Erwärmen mit 0.1 n H_2SO_4 : In einer Wasserdampfdestillationsapparatur erwärmt man 2 g Säure I mit 20 ccm 0.1 n H_2SO_4 : Es gehen 1.6 g farblose Kristalle über, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 109–110° schmelzen. Im wäbr. Destillat bleiben 0.2 g Camphenhydrat-carbonsäure-(1) gelöst*).

β) Durch trockenes Erhitzen: 5 g Säure I werden in einem geschlossenen Glasgefäß 48 Stdn. bei 115° gehalten. Die Kristalle haben sich dann zu einer braun gefärbten Schmelze verflüssigt. Die nach dem Erkalten gepulverte Masse, 4.7 g, Schmp. 115–120°, wird mit Petroläther ausgezogen. Es hinterbleibt 1 g unveränderte Camphenhydrat-carbonsäure.

Die Petrolätherauszüge liefern beim Eindunsten ein Kristallisat, aus dem nach mehrmaligem Umkristallisieren, zuletzt aus verd. Essigsäure, Camphen-carbonsäure-(1), Schmp. 109–110°, isoliert wird.

γ) Durch Destillation: 20 g Säure I werden bei 13 Torr trocken destilliert. Das zwischen 217 und 232° übergehende, beim Abkühlen festwerdende Destillat wird aus verd. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 14 g; Schmp. 109–110°.

b) 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) (VI): α) aus Camphenhydrat-carbonsäure-(1) (I): 50 g Säure I werden mit 500 ccm 50-proz. Schwefelsäure 100 Stdn. bei Raumtemperatur in einer rotierenden Glasflasche mit Porzellankugeln vermahlen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die rohe 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) abgesaugt, in verd. Natronlauge gelöst und mit Salzsäure bei schwach kongosaurem Reaktion ausgefällt¹⁰).

*) Nachtrag, eingeg. am 23. 10. 1954.

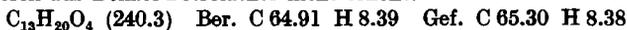
¹⁰) Die 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) ist beim Erwärmen nicht ganz stabil. Oberhalb ihres Schmp. spaltet sie Wasser ab unter Bildung von Camphen-carbonsäure-(4). Diese Dehydratisierung und Umlagerung wird schon durch geringe Mengen Mineralsäure stark begünstigt. Um die dem Präparat von der Herstellung anhaftende Schwefelsäure zu entfernen, ist die Umfällung aus alkalischer Lösung erforderlich.

Nach dem Absaugen wird neutral gewaschen und getrocknet; Ausb. 43.5 g. Aus dem Filtrat lassen sich durch Ausäthern noch etwa 3 g gewinnen¹¹⁾. Der Schmp. des Rohproduktes liegt bei 230°. Durch Umkristallisieren aus Xylol steigt er auf 230–232°.

β) Aus Camphen-carbonsäure-(1) (II): Darstellung wie unter α). Einsatz 20 g Ausb. 18 g.

γ) Aus Camphen-carbonsäure-(4) (V): Herstellung wie unter α). Einsatz 5 g, Ausb. 4 g.

δ) 2-Acetoxy-camphan-carbonsäure-(4): Aus 1 g 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4), 10 ccm Acetanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat erhält man durch 2 stdg. Kochen und nach der üblichen Aufarbeitung ein Öl, das allmählich zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Ausb. 0.95 g vom Schmp. 118–119°, der sich auch nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther nicht erhöht.



1 g verbr. kalt 297.0 mg KOH (SZ), ber. 233.5 mg;

1 g verbr. warm 469.5 mg KOH (VZ), ber. 467.0 mg.

c) Camphen-carbonsäure-(4) (V) aus 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) (VI): α) Durch Erhitzen: Man erhitzt 3 g Säure VI solange in einem auf 250° angeheizten Metallbad bis die Wasserabspaltung beendet ist (etwa 20–30 Min.). Die erkaltete Schmelze wird pulverisiert und mit Wasserdampf destilliert. Es gehen 1.8 g Camphen-carbonsäure-(4) als farblose Kristallmasse vom Schmp. 158–159° über¹²⁾.

Durch Umkristallisieren aus verd. Essigsäure erhält man farblose Plättchen vom Schmp. 159–160°.

β) Durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure: 5 g Säure VI werden mit 50 ccm 10-proz. Schwefelsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es gehen 2.8 g rohe Camphen-carbonsäure-(4) über¹³⁾. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verd. Essigsäure werden farblose Plättchen vom Schmp. 159–160° erhalten.

d) Dicadisäure (XI) aus Camphenhydrat-carbonsäure-(1) (I): α) Durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure: Man hält 10 g Säure I mit etwa 50 ccm 10-proz. Schwefelsäure nach Zugabe von etwas Toluol einige Tage lang im Sieden und unterwirft die Reaktionsmasse danach der Wasserdampfdestillation. Es gehen 5 g Dicadisäure als farblose Kristallmasse vom Schmp. 135° über. Durch Umkristallisieren aus verd. Essigsäure erhöht sich der Schmp. auf 139–140°. Im Destillationskolben hinterbleiben 2.6 g rohe 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4). Durch Ausäthern des wäbr. Destillats erhält man 2 g eines Carbonsäuregemisches, das sich durch fraktionierte Kristallisation nicht zerlegen ließ.

Etwa die gleichen Ergebnisse erhält man, wenn man als Ausgangsmaterial Camphen-carbonsäure-(1), Camphen-carbonsäure-(4) oder 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) einsetzt.

β) Durch Erwärmen mit *p*-Toluolsulfonsäure: Man erwärmt 1 g Säure I mit 10 g 90-proz. *p*-Toluolsulfonsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbade und verdünnt danach mit Wasser. Man erhält nach dem Absaugen und Trocknen 0.6 g Rohprodukt vom Schmp. 130°. Durch Umkristallisieren aus verd. Essigsäure werden 0.35 g Dicadisäure vom Schmp. 139–140° gewonnen.

Etwa dieselben Ergebnisse erhält man, wenn man Camphen-carbonsäure-(1), Camphen-carbonsäure-(4) oder 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) als Ausgangsmaterial benutzt.

¹¹⁾ 100 g Wasser lösen bei 18° 0.146 g 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4).

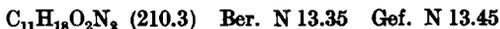
¹²⁾ Aus dem wäbr. Destillat lassen sich durch Ausäthern noch 0.2 g gewinnen.

¹³⁾ Aus dem wäbr. Destillat (3.5 l) ließen sich durch Ätherextraktion 1.27 g eines Carbonsäuregemisches gewinnen, aus dem auch durch wiederholtes, fraktioniertes Kristallisieren keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte.

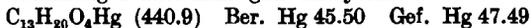
IV. A. Tricyclen-carbonsäure-(4)

a) Campher-carbonsäure-(4)¹⁴): Man fügt zu 0.5 g 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) etwa die 5fache Menge konz. Salpetersäure hinzu. Es tritt unter Erwärmung und Stickoxydentwicklung Lösung ein. Nach kurzem Stehenlassen verdünnt man mit Wasser und erhält 0.48 g reine Campher-carbonsäure-(4) vom Schmp. 241°.

b) Campherhydrazon-carbonsäure-(4) (VII): Man erwärmt 4 g Campher-carbonsäure-(4) mit 12 ccm Hydrazinhydrat (70-proz.) 12 Stdn. auf dem Wasserbade. Danach säuert man mit verd. Salzsäure an, filtriert und stellt die salzsaure Lösung mit Natriumacetat essigsauer. Dabei fällt die Hydrazonsäure in farblosen Kristallen (3.7 g) aus. Aus Alkohol erhält man sehr gut ausgebildete schräg abgeschnittene flache, farblose Nadeln. Die Hydrazonsäure ist löslich in starken Säuren und Basen, unlöslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Die Hydrazonsäure hat keinen Schmp., sondern zersetzt sich unter Schäumen gegen 240°, wobei wahrscheinlich Wasserabspaltung zwischen der Carboxygruppe und der Hydrazongruppe stattfindet.



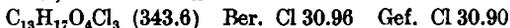
c) Tricyclen-carbonsäure-(4) (IX): Man löst 4 g Hydrazon-carbonsäure VII in verd. Natronlauge und versetzt mit frisch gefälltem gelbem Quecksilberoxyd (hergestellt aus 30 g Quecksilber(II)-chlorid). Es tritt schon bei Raumtemperatur starke Stickstoffentwicklung ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt wird. Man filtriert und säuert das Filtrat mit verd. Schwefelsäure an. Dabei fällt ein farbloser voluminöser Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man farblose derbe Kristalle, die bei 240–245° zu einer trüben Schmelze zerfließen. Die Substanz stellt wahrscheinlich das Acetat der 2-Oxymercuri-camphan-carbonsäure-(4) (VIII) dar. Die Verbindung konnte nicht ganz analysenrein erhalten werden.



Destilliert man die Säure VIII mit Wasserdampf, so geht die Tricyclen-carbonsäure-(4) als farblose Kristallmasse über. Nach dem Umkristallisieren aus verd. Essigsäure erhält man 1.4 g plattenförmige Kristalle vom Schmp. 170°.



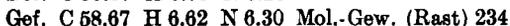
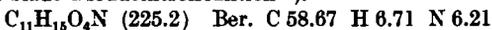
d) 2-[Trichlor-acetoxy]-camphan-carbonsäure-(4)(X): Man erwärmt 0.2 g Säure IX mit 2.0 g Trichloressigsäure 12 Stdn. auf 50–55°, verdünnt mit Wasser und saugt den farblosen kristallinen Niederschlag ab. Ausb. 0.4 g; Schmp. 143°. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man derbe Prismen vom Schmp. 150°, löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, schwer löslich in Wasser.



Die Trichlor-acetyl-Verbindung läßt sich leicht mit verd. Laugen verseifen, wobei man 2-Oxy-camphan-carbonsäure-(4) erhält.

IV. B. Abbau der Dicadisäure

a) Einwirkung von Salpetersäure: 1 g Dicadisäure löst sich beim Kochen mit ca. 10 ccm konz. Salpetersäure. Zunächst unter Blaufärbung; danach erfolgt unter Entwicklung von Stickoxyden die stark exotherme Oxydation. Es wird einige Min. im Sieden gehalten, wobei die Stickoxydentwicklung nicht ganz zum Stillstand kommt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Öl aus, das allmählich fest wird, Ausb. etwa 0.5 g. Aus verd. Essigsäure oder Alkohol farblose oder ganz schwach gelbe, derbe Prismen vom Schmp. 92–93°. Unlöslich in wäbr. Natriumcarbonat- oder Natriumhydroxyd-Lösung. Beim Erwärmen mit alkohol. Lauge wird das Alkali unter Öffnung des Lactonringes verbraucht. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Petroläther. Gibt eine stark blaue Pseudonitrolreaktion¹⁵).



¹⁴) Die Oxydation mit Permanganat, wie sie von J. Houben u. E. Pfankuch, l. c.⁴), angegeben ist, verlief nur träge und führte bei mäßiger Ausb. zu einem Rohprodukt, das erst nach mehrmaliger Umkristallisation reine Campher-carbonsäure-(4) lieferte.

¹⁵) V. Meyer u. Locher, Liebigs Ann. Chem. 180, 139 [1876].

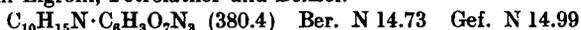
Die gleichen Ergebnisse erhält man bei der Behandlung von Dicadisäure mit 50-proz. Salpetersäure im Bombenrohr bei 150°.

b) Abbau nach Curtius: 19.9 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Dicadisäurechlorid werden in etwa 50 ccm trockenem Benzol gelöst und nach und nach unter Rühren und Erwärmen auf 80–90° mit 40 g aktiviertem¹⁶⁾ Natriumazid versetzt.

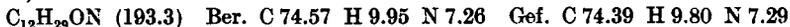
Nach 5 Stdn. ist die ber. Menge Stickstoff entwickelt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig 100 ccm 20-proz. Salzsäure zugegeben. Es tritt ganz schwache Erwärmung auf. Nach dem Rühren über Nacht ist die Kohlendioxyd-Abspaltung beendet. Die Benzolschicht wird abgetrennt, zur Entfernung von etwas Dicadisäure mit Natronlauge gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff fällt das Hydrochlorid des Dicadylamins in farblosen Kristallen zunächst aus und geht bei weiterem Einleiten wieder in Lösung. Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleiben etwa 15 g Hydrochlorid.

Beim Alkalischtellen der wäßr. Lösung des Hydrochlorids fällt das Dicadylamin (XII) als ein halbfest erstarrendes, farbloses Öl von erstickendem aminartigem Geruch (wie Camphcrimin) aus. Das Amin wurde nicht weiter gereinigt, sondern als Pikrat, Acetyl- und Benzoyl-Derivat charakterisiert.

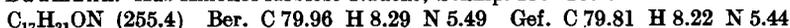
α) Dicadylamin-pikrat: Man versetzt eine äther. Lösung von Dicadylamin mit einer äther. Lösung von Pikrinsäure. Dabei fällt das Pikrat in schönen grünstichgelben Prismen aus. Schmp. 175° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Petroläther und Benzol.



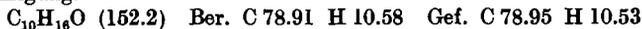
β) Acetyl-dicadylamin: Man läßt eine Lösung von Dicadylamin in überschüss. Acetanhydrid 24 Stdn. stehen und versetzt mit Wasser. Die Acetylverbindung fällt als Öl aus, das nach einigem Stehenlassen fest wird. Aus verd. Methanol werden farblose Prismen vom Schmp. 98–99° erhalten. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.



γ) Benzoyl-dicadylamin: Aus Dicadylamin und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann. Aus Alkohol farblose Nadeln; Schmp. 186–187°.



c) Überführung von Dicadylamin in Campher: Man erwärmt eine salzsaure oder schwefelsaure Dicadylaminlösung am Rückflußkühler. Der gebildete Campher scheidet sich als farblose Kristallmasse im Rückflußkühler ab. Die Ausb. beträgt bei der großen Flüchtigkeit des Camphers nur etwa 20% des Ausgangsmaterials. Im Kolben hinterbleiben beträchtliche Mengen verharzte Substanz. Schmp. des rohen Camphers 173°, aus verd. Methanol umkristallisiert 175°. Gibt mit synthetischem *d,l*-Campher keine Erniedrigung.



Oxim: Schmp. 115°; keine Erniedrigung mit dem Oxim des synthet. *d,l*-Camphers.

Semicarbazon: Schmp. 240° (Zers.); keine Erniedrigung mit dem Semicarbazon des synthet. *d,l*-Camphers.

¹⁶⁾ J. Nelles, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1345 [1932].