

Über die Oxydation von Essigsäure-Borneoläther.

Von **Hugo Schrötter.**

(Aus dem Laboratorium des Professors A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1881.)

Nach der so ziemlich allgemein angenommenen Ansicht wird durch Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Salpetersäure und anderer, auf den Campher, die in ihm vorgebildete ringförmige Bindung an der Stelle, wo der Sauerstoff sich befindet, gesprengt, und es entstehen die bekannten Oxydationsproducte wie Campher-säure etc., in denen eine offene Kette angenommen wird. Durch Schützung des Sauerstoffes mittelst einer angelagerten Acetylgruppe und durch stark oxydirende Agentien hoffte ich zu Oxydationsproducten zu gelangen, in denen die ringförmige Bindung noch erhalten ist, und nur die etwaigen Seitenketten, die ja noch immer von den meisten Chemikern angenommen werden, angegriffen würden, hoffte also, falls dem Campher wirklich ein aromatischer Hydrokern zu Grunde liegt, endlich zu Oxycarbon-säuren des Benzols zu gelangen.

Da es bis jetzt noch nicht gelingen konnte einen Acetylcampher zu erhalten, und auch die Bildung eines solchen der eigenthümlichen Sauerstoffstellung halber wahrscheinlich gar nicht möglich ist, das Borneol hingegen, dem sonst eine gleiche Constitution zukömmt, leicht Äther bildet, entschloss ich mich, zu meinen Versuchen den Essigsäure-Borneoläther zu verwenden.

Das Borneol stellte ich nach der von Baubigny¹ angegebenen und von Kähler² genau detaillirten und verbesserten Methode dar. Wenn man alle Vorsichtsmaßregeln einhält, und auch noch das sich gleich nach der Zersetzung mit Wasser aus-

¹ Zeitschrift für Chemie 1868; 647.

² Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. 1878; Juliheft.

scheidende Borneol entfernt, welche Operation nur einen ganz kleinen Verlust verursacht, erhält man eine gute Ausbeute eines vollkommen campherfreien bei 199—200° schmelzenden Borneols, woraus nun der Essigäther dargestellt wurde.

Der Essigsäure-Borneoläther wurde zuerst von Baubigny¹ durch Einwirkung von Essigsäure auf ein Gemenge von Campher- und Borneolnatrium, und neuerer Zeit von Montgolfier² durch Behandeln von Borneol mit Essigsäureanhydrid dargestellt, und als eine dicke Flüssigkeit mit angenehmem Geruche und einem Siedepunkte von 219°—221° beschrieben. Ich versuchte die Darstellung mittelst Acetylchlorid mit gutem Erfolge, und halte auch deshalb diese Methode für die Bereitung in Grösserem für die rascheste und zweckmässigste.

Ich ging dabei folgendermassen vor. Die berechnete Menge Acetylchlorid wurde aus einem Tropftrichter auf das, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen befindliche trockene Borneol tropfen gelassen. Die Einwirkung geht ohne Wärmezufuhr unter lebhafter Salzsäureentwicklung ziemlich heftig vor sich; schliesslich wurde am Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt und der gebildete Äther rectificirt. Hierbei ergab sich, dass das Acetylchlorid auf zweierlei Weise auf das Borneol einwirkt; einestheils und zwar in bedeutend grösserer Menge bildet es den Äther, andertheils wirkt es aber auch wasserentziehend und bildet so den von den Herren Kachler und Spitzer³ entdeckten ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ das Camphen. Bei dem Rectificiren theilte sich daher das gebildete Product in drei Fractionen. Die erste bestand aus Essigsäure, die zweite bei 160—180° siedende, wurde bald vollkommen fest, die dritte endlich war der gesuchte Äther. Die zweite Fraction wurde nun abgepresst, umsublimirt und noch schwach campherartig, verflüchtigte sich sehr leicht an der Luft, zeigte einen Schmelzpunkt von 58° wie auch überhaupt alle Eigenschaften des Camphens, dem wahrscheinlich etwas Borneol beigemischt war, wesshalb der Schmelzpunkt erhöht wurde. Reines Camphen

¹ Zeitschrift für Chemie, 1866; 408 und 1868; 298.

² Ann. Chim. Phys. [5] 14, 5.

³ Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss., 1879; Juliheft.

schmilzt bei 51° — 52° . Auf die nähere Untersuchung der Reaction und aller sich bildenden Producte liess ich mich nicht ein, da ich dadurch theils von dem mir gestellten Ziele zu weit mich entfernt hätte, theils in das Arbeitsgebiet oben genannter Herren gerathen wäre, und will hier nur noch die mittlere Ausbeute an Äther anführen: 160 Grm. Borneol und 80 Grm. Acetylchlorid lieferten 170 Grm. reinen Essigsäure-Borneoläther von Siedepunkt 219—221. Die Oxydationsversuche selbst wurden folgendermassen ausgeführt. 10—15 Grm. reiner Äther wurden in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Ölbad erwärmt und dazu aus einem Tropftrichter, die berechnete Menge krystallisirter Chromsäure, in einer der vorigen gleichen Menge Eisessig suspendirt, hinzutropfen gelassen. Da sich nicht die ganze Chromsäure in der Menge Eisessig löste, wurde der Rest durch die aus dem Kölbchen hinaufstreichenden Dämpfe in Lösung gebracht. Die Einwirkung ging immer erst bei einer Temperatur von 120° — 140° vor sich, und war stets mit einer bedeutenden Kohlensäureentwicklung verbunden.

Da ein Versuch mit dem Mengenverhältnisse von zwei Molekülen Chromsäure auf ein Molekül Äther, also von drei wirksamen O auf das Molekül, und einer mit 12 wirksamen O auf das Molekül keine fassbaren Producte lieferte, indem im ersten Falle 80% des angewendeten Äthers unverändert blieben, der Rest aber verbrannt wurde, im zweiten Falle aber alles unter Bildung von einer sehr geringen Menge eines Gemisches mehrerer Fettsäuren zerstört wurde, will ich mich gleich zur Beschreibung der Producte wenden, die bei einem nach dem Mengenverhältnisse, von 4 Chromsäure oder 6 wirksamen O auf das Molekül Äther angestellten Oxydationsversuche resultirten.

Nachdem die Oxydation gemäss den oben angegebenen Bedingungen zu Ende geführt war, wurde die grüne Eisessiglösung in viel Wasser gegossen, wobei sich an der Oberfläche ein Öl abschied, und die ganze Flüssigkeitsmenge mit Äther gut ausgeschüttelt. Die getrennte ätherische Lösung wurde nun mit einer concentrirten Sodalösung so lange geschüttelt, als noch ein Aufschäumen bemerkbar war, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet, und der Äther am Wasserbade abdestillirt. Die mit

Schwefelsäure angesäuerte Sodalösung gab an Äther nur eine geringe Menge einer syrupösen Säure ab, die nach langem Stehen über Kalk theilweise erstarrte, fettsäureähnlich roch und wahrscheinlich aus einem Gemenge mehrerer Säuren bestand. Da sich auch nur sehr geringe Mengen gebildet hatten, musste die Untersuchung unterbleiben. Das nach dem Abdestilliren des Äthers restirende Öl ging von 200° — 270° über, und theilte sich, durch längere Zeit der fractionirten Destillation unterworfen, in drei Hauptfractionen. Die erste von 200° — 215° übergehende bestand aus Campher, die zweite von Siedepunkt 218 — 225° aus unverändertem Äther, die dritte endlich ging bei 260° — 275° über, erstarrte nach einiger Zeit grösstentheils zu einer weissen deutlich krystallinischen Masse, die zwischen Papier gepresst bei 60° schmolz und fruchtähnlich roch.

Da nun mein Hauptaugenmerk auf die Darstellung dieses Productes gerichtet war, will ich gleich jetzt die mittlere Ausbeute constatiren. 80 Grm. Acetborneol lieferten 10 Grm. Campher, 40 Grm. unveränderten Äther und 10 Grm. des neuen Productes; wenn man nun die dem Campher und dem neuen Oxydationsproducte entsprechenden Mengen Äthers in Abzug bringt, wurden noch immer 20 Grm. verbrannt, während 40 Grm. unverändert blieben. Die von dem krystallinischen Product abgesaugte Mutterlauge theilte sich nach öfterem Destilliren immer wieder in mehrere Fractionen, von denen die höchste wieder theilweise erstarrte, bis endlich nur eine sehr geringe Menge Mutterlauge zurückblieb. Die Krystalle zwischen Filtrirpapier gut abgepresst, zeigten sich als ein weisser zusammenhaftender Körper, der nicht in Wasser aber leicht in Alkohol und Äther löslich war, und sich daraus in deutlichen prismatischen Krystallen ausschied; analysirt lieferte er auf die Formel $C_{12}H_{18}O_3$ gut stimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$
C. . . .	68·67	und 68·71	68·56
H . . .	8·33	8·39	8·56

Der Körper zeigte einen Siedepunkt bei $273\cdot5$ (corr.) und ging innerhalb drei Graden über, zeigte aber hierbei eine kleine

Zersetzung, aus welchem Grunde das Destillat auch nicht vollkommen fest wurde; scharf abgepresst schmolz es nun bei 69° . Die Bestimmung der Dampfdichte nach der von V. Meyer angegebenen Methode durch Luftverdrängung lieferte mir wegen theilweiser Zersetzung immer zu niedere Zahlen. Eine unter vermindertem Drucke im Metallbade nach einem modificirten Dumas'schen Verfahren, das von Habermann angegeben, von Sommaruga verallgemeinert und verbessert wurde, ausgeführte Bestimmung gab 6.88 ; berechnet 7.2 .

Da die Vermuthung nahe lag, dass dieses Product noch die Acetylgruppe enthalte, wurde es durch längere Zeit mit concentrirter wässriger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Das anfangs geschmolzene Product wurde langsam fest und ging während des Siedens grösstentheils in Lösung, während sich die Lauge dunkel färbte; nach dem Abfiltriren löste sich der Rest beim Nachwaschen mit heissem Wasser. Beim Ansäuern färbte sich die kalische Lösung milchig und wurde hierauf mit Äther oftmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinter blieb ein gelblicher, krystallinischer, schwach vanilleähnlich riechender Körper, der leicht sublimirte, nach einmaligem Sublimiren rein weiss war, bei 248° — 249° unter theilweiser Zersetzung schmolz, sich in Wasser schwierig, leicht in Alkohol und Äther löste. Analysirt gab er auf die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ gut stimmende Zahlen

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$
C 71.41	71.43
H 9.31	9.52

Er ist also aus dem ersteren durch Abspaltung der Acetylgruppe entstanden anzusehen, nach der Gleichung $C_{12}H_{18}O_3 - C_2H_2O = C_{10}H_{16}O_2$. Die Essigsäure wurde durch die Analyse des Silbersalzes (erhalten durch das Absättigen des Destillates der ausgeschüttelten Flüssigkeit mit feuchtem Silberoxyd) nachgewiesen.

Zur näheren Charakterisirung dieses Körpers wurden folgende Versuche angestellt. Das unverseifte Product wurde mit Essigsäureanhydrid sowohl am Rückflusskühler als auch im zu-

geschmolzenen Rohre auf 150° durch 6 Stunden erhitzt, wurde aber dabei nicht verändert. Das verseifte Product wurde mit Natriumamalgam sowohl in alkalischer, wie auch in saurerer Lösung zusammengebracht, veränderte sich hierbei aber nicht. Ferner wurde es mit einem bedeutenden Überschusse von Fünffachchlorphosphor zusammengebracht. Gleich beim Hinzufügen war eine Einwirkung unter Salzsäureentwicklung sichtbar, aus welchem Grunde stets mit Wasser gekühlt wurde, und die ganze Reaction in der Kälte verlief. Nach mehrtägigem Stehen war die ganze Masse weich und zum Theil flüssig; sie wurde nun in einem Schälchen über Wasser zerfliessen gelassen und dann unter Vermeidung jeder Erwärmung mit viel Wasser zersetzt. Da sich nun ein nicht erstarrendes an den Wänden haftendes Öl abschied, wurde die ganze Flüssigkeitsmenge mit Äther ausgeschüttelt, derselbe gut mit Wasser gewaschen, getrocknet, und über Paraffin und Schwefelsäure im Vacuum abdunsten gelassen. Das Chlorid stellte nun eine dunkelgefärbte dickflüssige Masse dar, die nicht erstarrte, und deshalb ohne andere Reinigung analysirt werden musste. Der Chlorgehalt (bestimmt nach Carius) weist darauf hin, dass sich ein Bichlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$ (wahrscheinlich durch ClH -Abspaltung aus einem Trichlorid $C_{10}H_{15}Cl_3$ dessen Bildung zu erwarten war) gebildet hat. $Cl = 33.7\%$ gefunden, $Cl = 34.6\%$ berechnet für $C_{10}H_{14}Cl_2$. Die ziemlich grosse Differenz ist leicht dadurch erklärlich, dass das Chlorid nicht besonders gereinigt werden konnte.

Schliesslich wurde der Körper noch mit Salpetersäure oxydirt, wobei dieselben Bedingungen wie bei der Oxydation des Camphers zu Camphersäure eingehalten wurden. Er wird von der Salpetersäure ziemlich leicht angegriffen; beim Abdestilliren der überschüssigen Säure, scheidet sich in schönen, oft verzweigten federförmigen Krystallen eine in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Säure ab, deren Eigenschaften genau mit denen, der von Wreden¹ und später von Kachler² dargestellten Camphansäure oder Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ übereinstimmen. Sie gab wie diese ein schwerlösliches Bleisalz, das

¹ Ann. Chem. Pharm. 163; 333.

² Ann. Chem. Pharm. 162; 264.

Cadmiumsalz krystallisirte ebenfalls mit drei Molekülen Wasser, auch die Cadmiumbestimmung stimmte recht gut, sie zeigte dieselbe Krystallform und endlich auch genau denselben Schmelzpunkt (mit einer mir von Herrn Dr. Kachler gütigst überlassenen Probe obiger Säure verglichen) von 206°. Eine Analyse konnte ich leider wegen der geringen Mengen nicht ausführen.

Die Bildungsweisen wie die Reactionen dieser von mir gefundenen neuen Oxydationsproducte, gestatten mir, wie ich glaube den Schluss, dass dieselben noch als richtige Campherderivate aufzufassen sind, die durch Ersetzung von 2 H durch ein O vom Borneol deriviren. Wie nun die Campherderivate überhaupt die Neigung besitzen durch Oxydation in Campher überzugehen, in welchen der Sauerstoff eine ganz eigenthümliche Stellung hat, so glaube ich, dass auch in diesem Falle der neu eingetretene Sauerstoff eine dem Camphersauerstoff analoge Bindung besitzt, wofür hauptsächlich der Umstand spricht, dass ich nur einen Monacetyläther erhalten konnte, während, wenn beide Sauerstoffe als Hydroxylsauerstoffe enthalten wären, doch ein Diacetyläther hätte entstehen müssen. Auch der ganze Verlauf der Oxydation scheint für diese Ansicht zu sprechen, denn einerseits wird der Körper ziemlich schwer angegriffen, andererseits einmal angegriffen, zerfällt er sehr leicht vollkommen; wie ja auch der Campher durch Chromsäure nicht zu Camphersäure oxydirt wird, sondern ein Gemenge kohlenstoffärmerer Säuren bildet. Nach dem oben Gesagten findet vielleicht auch die grosse Differenz in den Schmelzpunkten zwischen dem neuen Producte, das man vielleicht als einen Oxyisocampher bezeichnen könnte, und den isomeren Oxycamphern ihre Erklärung, von welchen mir ein von Weeler mit dem Schmelzpunkt 137°, ein von Schiff¹ mit dem Schmelzpunkt 155° und ein von Kachler und Spitzer² wenig untersuchter mit dem Schmelzpunkt 60° dargestellter bekannt sind, bei denen allen der ursprüngliche Camphersauerstoff erhalten ist, was eben bei meinem Product nicht zutrifft.

Wenn man nun die Resultate obiger Untersuchung zusammenfasst, so sieht man, dass die Reaction eigentlich ganz

¹ Berl. Ber. 13; 1404.

² Ann. Chem. Pharm. 200; 358.

anders verläuft als nach der, über die Constitution des Camphers grösstentheils herrschenden Ansicht vor auszusehen gewesen wäre, ja dass die Resultate sogar ziemlich schwierig damit in Einklang zu bringen sind. Da ich aber noch andere Oxydationsmittel auf Essigsäure-Borneoläther einwirken zu lassen und dadurch die obigen Versuche zu vervollständigen beabsichtige, will ich mich mit der Anführung obiger Thatsachen begnügen und hoffe später aus den gewonnenen Resultaten sichere Schlüsse auf die Constitution des Kernes ziehen zu können, möchte mir aber durch diese Mittheilung obigen Gegenstand reservirt wissen.
