

bisher nichts Sicheres bekannt ist. Das Cyclamin besitzt auf Grund der Elementaranalyse etwa die Formel $(C_2H_3O)_x$; die Formel des Komplexes muß dann $(C_2H_3O)_x + C_{27}H_{46}O$ sein; die Analyse des Additionsproduktes ist nur mit der Formel $(C_2H_3O)_{18} + C_{27}H_{46}O$ oder mit einer sehr ähnlichen Formel vereinbar. Das Cyclamin müßte also etwa die Formel $C_{36}H_{54}O_{18}$ (oder besser $C_{36}H_{56}O_{18}$) und der Komplex etwa die Formel $C_{63}H_{102}O_{19}$ besitzen; für diese Formel berechnen sich C 65.02, H 8.84.

Die Formel $C_{36}H_{56}O_{18}$ ist früher von Michaud¹⁾ aufgestellt worden, während die von Plzák²⁾ befürwortete Formel $C_{25}H_{42}O_{12}$ mit der Analyse des Cholesterids nicht vereinbar ist.

Ich habe diese letzten Beobachtungen nur angeführt, weil die Analysen der Saponin-cholesteride, wie ich glaube, in einzelnen Fällen Anhaltspunkte für die Molekulargröße der Saponine liefern könnten.

36. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über die Konstitution von Camphen: seine Oxydation mit Ozon.)

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Januar 1909.)

Je nach der Darstellung des Camphens $C_{10}H_{16}$ aus Isoborneol oder aus Pinenhydrochlorid usw. werden seine physikalischen Daten, namentlich der Schmelzpunkt (um 50°) etwas verschieden angegeben. Schon aus diesem Grunde glaubte man, daß das Camphen nicht einheitlich sei; besonders wurden aber einige Forscher in dieser Ansicht durch die chemische Untersuchung, namentlich durch die Aboxydation mit Kaliumpermanganat, bestärkt³⁾. Wagner, Moycho und Zienkowski erhielten bei dieser Oxydation des Camphens außer α -Oxycamphenilansäure eine zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$, die Camphen-camphersäure; die Bildung dieser zweibasischen Säure schreiben diese Forscher der Anwesenheit des Isocamphens (vergl. Formel VII) zu, das die doppelte Bindung im Kern zwischen C_2 und C_3 habe. Danach müßte die Camphen-camphersäure eine substituierte Glutarsäure sein, womit die Unmöglichkeit, durch Destillation aus ihrem Calciumsalz ein Keton zu erhalten, übereinstimmen würde. Daß aber die zwei-

¹⁾ Jahresberichte 1887, 2305. ²⁾ Diese Berichte 36, 1761 [1903].

³⁾ Besonders Mycho und Zienkowski, diese Berichte 37, 1032 [1904] und Ann. d. Chem. 314, 17; dieser Ansicht schließt sich auch Wallach an.

basische Säure auch aus dem semicyclischen Camphen entstehen könne, wurde von mir schon früher betont¹⁾, allerdings müßte sie alsdann eine substituierte Adipinsäure sein, die bei der Kalk-Destillation eigentlich ein Keton liefern sollte. Um nun die Konstitutionsfrage des Roh-Camphens weiter zu klären, in dem mit Sicherheit bisher das semicyclische Camphen (I) und daneben in ganz geringer Menge das tricyclische Cyclen nachgewiesen waren, wurde das Roh-Camphen der Oxydation mit Ozon von mir unterworfen.

Schon früher hat man versucht, Ozon auf das Camphen einwirken zu lassen; nach der D. R.-P.-Anmeldung Kl. 12, C. 12692 (vom 27. April 1904) soll bei der Einwirkung von Ozon auf Camphen glatt Camphenilon entstehen (vergl. ferner die Versuche Nordheims, D. R. P. 64180, Frdl. III, 882). Wenn nun das Rohcamphen einheitlich ist, so muß primär das Ozonid $C_{10}H_{16}O_3$ (Formel II) aus dem semicyclischen Camphen entstehen; dieses Ozonid sollte bei der Zersetzung Camphenilon liefern. Ist das Rohcamphen aber ein Gemenge von dem semicyclischen Camphen und dem ringungesättigten Isocamphen, so müßten bei der Ozonisierung 2 Ozonide entstehen, die bei der Zersetzung neben dem Camphenilon den Dialdehyd der Camphen-camphersäure liefern. Ich habe nun gefunden, daß bei Ozonisierung des Camphens im wesentlichen nur ein Ozonid entsteht, welches sich jedoch in zweifachem Sinne aufspaltet, wobei einmal Camphenilon, $C_9H_{14}O$, alsdann eine Oxyssäure $C_9H_{16}O_3$ — die δ -Oxy-camphenilonsäure — entsteht; letztere geht sehr leicht in ein sehr schön krystallisierendes δ -Lacton $C_9H_{14}O_2$ über oder, indem die Wasserabspaltung in anderem Sinne stattfindet, in Säuren $C_9H_{14}O_2$, die ungesättigt monocyclisch oder gesättigt bicyclisch sind.

Camphen-ozonid, $C_{10}H_{16}O_3$ (Formel II).

Löst man 8 g Camphen in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Chloroform, und leitet 3 Stunden einen lebhaften Strom von Ozon hindurch, so erhält man als Ozonid ein Reaktionsprodukt, das nach Entfernung des Lösungsmittels usw. folgende Eigenschaften besitzt. Zähflüssiges Öl.

0.106 g Sbst.: 0.2541 g CO_2 , 0.810 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.20, H 8.70.

Gef. » 65.38, » 8.50.

Dieses Ozonid läßt sich auch erhalten, wenn man z. B. 8 g Camphen in der gleichen Menge Benzol löst und mit ca. 4 g Wasser unterschichtet;

¹⁾ Vergl. Semmler, Handbuch der ätherischen Öle, II, S. 115.

jedoch muß man hierbei im Auge behalten, daß die Anwesenheit des Wassers bereits einen großen Teil des Ozonids zersetzt.

Äthert man nun z. B. das auf die letztere Art gewonnene Ozonid aus und unterwirft den nach dem Absieden des Äthers erhaltenen Rückstand der Destillation im Vakuum, so erhält man ein Destillat, das bei 10 mm Druck zwischen 50° und 200° unter stürmischer Zersetzung übergeht. Dieses Destillat stellt ein Gemenge verschiedener Verbindungen dar; ich schicke voraus, daß es neben wenig Ausgangsmaterial $C_{10}H_{16}$ in der Hauptsache aus Camphenilon $C_9H_{14}O$, Lacton $C_9H_{14}O_2$ und Säuren besteht. Etwas durchsichtiger wird die Zersetzung des Ozonids, wenn man sie nicht im Vakuum, sondern mit Wasserdampf vornimmt. Alsdann gehen mit den Wasserdämpfen unverändertes Camphen resp. Tricyclen und Camphenilon über; zurückbleibt eine Oxyssäure $C_9H_{16}O_3$, welche bei der Destillation oder bei der Einwirkung von organischen Säuren das Lacton $C_9H_{14}O_2$ und Säuren $C_9H_{14}O_2$ liefert. Demnach entstehen bei der Zersetzung des Camphen-ozonids primär hauptsächlich das Camphenilon, $C_9H_{14}O$, und die Oxyssäure $C_9H_{16}O_3$; von den in geringerer Menge entstehenden Nebenprodukten wird weiter unten die Rede sein.

Camphenilon, $C_9H_{14}O$. (Formel III.)

Unterwirft man die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Zersetzungsprodukte des Camphen-ozonids der fraktionierten Destillation im Vakuum, so resultiert nach sehr geringem Vorlauf, der aus unangegriffenem Ausgangsmaterial besteht, eine Hauptfraktion vom $Sdp_{10} = 73-75^\circ$, $d_{20} = 0.9800$, $n_D = 1.469$, Mol.-Ref.: Gef. 39.5, ber. für Keton $C_9H_{14}O = 39.5$. Durch weitere Fraktionierung gelangt man allmählich zu einem Produkt, das erstarrt den Schmp. 40° zeigt und unterkühlt $d_{38} = 0.9705$ besitzt.

0.1151 g Subst.: 0.3291 g CO_2 , 0.1018 g H_2O .

$C_9H_{14}O$. Ber. C 78.26, H 10.1.

Gef. » 78.00, » 9.8.

Die Eigenschaften des Camphenilons wurden weiterhin bestätigt resp. wesentlich ergänzt. Das Semicarbazon $C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$ schmolz bei 223°, das Oxim $C_9H_{14}:N.OH$ bei 109°; letzteres wurde quantitativ aus dem Camphenilon erhalten, zeigte $Sdp_{14} = 128-129^\circ$. Es wurde weiterhin aus diesem Oxim das Nitril $C_9H_{13}N$ durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen:

$Sdp_{12} = 85-90^\circ$, $d_{20} = 0.9449$, $n_D = 1.47348$, Mol.-Ref.: Gef. 40.70, ber. für Nitril $C_9H_{13}N$ $\bar{m} = 40.93$.

Die Camphoceensäure wurde aus diesem Nitril dargestellt, um die physikalischen Daten zu vervollständigen, namentlich um das für andere Zwecke wichtige Volumgewicht festzustellen.

3 g Camphoceensäurenitril wurden mit 35-prozentiger alkoholischer Kalilauge verseift; die entstandene Säure zeigte $\text{Sdp}_{11} = 145\text{--}146^\circ$, $d_{20} = 1.020$, $n_D = 1.4862$. Es ist interessant festzustellen, daß das Vol.-Gew. ein verhältnismäßig hohes ist, da die Campholeensäuren und Fencholensäuren $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, $d_{20} = 1.0\text{--}1.01$ zeigen (vgl. weiter unten).

Es dürfte nach diesen Mitteilungen keinem Zweifel unterliegen, daß bei der Oxydation des Camphens mit Ozon ein Ozonid entsteht, das bei der Zersetzung ca. 30% Camphenilon liefert.

δ -Oxy-camphenilonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ (Formel IV).

Nimmt man die Zersetzung des Ozonids im Vakuum vor, so erhält man außer dem Camphenilon, der unter 10 mm Druck bei 100° siedet, unter starkem Ansteigen des Thermometers eine Fraktion, die unter 10 mm Druck von $125\text{--}200^\circ$ übergeht. Durch Soda lassen sich aus dieser Fraktion, die ein Gemenge darstellt, Säuren abscheiden, die recht schwer zu trennen sind. Besser verfährt man, wie nach sehr vielen Versuchen festgestellt wurde, wenn man das Ozonid direkt mit Wasserdampf zersetzt. Alsdann kann der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Anteil mit Soda aufgenommen werden; die Soda nimmt nunmehr nur eine Säure auf, da die anderen Säuren erst bei der eben erwähnten Zersetzung des Ozonids durch Destillation im Vakuum aus dieser einen Säure entstehen, die das zweite Hauptzersetzungsprodukt des Ozonids $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ darstellt.

Säuert man die Sodalösung vorsichtig in der Kälte an, so fällt eine Säure aus, die schnell der wäßrigen Lösung durch Äther unter Aussalzen entzogen werden kann. Der Äther hinterläßt nach dem Absieden eine Säure, welche im Vakuum durch längeres Stehen von anhaftendem Wasser befreit wird.

Eigenschaften der δ -Oxy-camphenilonsäure. Zähflüssiger Sirup, der bisher nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

0.1201 g Sbst.: 0.2751 g CO_2 , 0.1051 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 62.79, H 9.30.

Gef. » 62.44, » 9.70.

Diese Säure läßt sich nun im Vakuum nur teilweise unzersetzt destillieren; es tritt hauptsächlich Wasserabspaltung ein: $\text{Sdp}_{10} = 125\text{--}175^\circ$, das Destillat erstarrt alsbald. Man kann nun zur Reingewinnung der Krystalle das Destillat mit Soda behandeln, in der sie sich nicht lösen, aber hierbei stellt sich der Übelstand heraus, daß, wenn man die Sodalösung mit Äther extrahiert, um die feste, indifferente Substanz auszuziehen, in den Äther aus der alkalischen Lösung auch schwache Säuren gehen.

Lacton $C_9H_{14}O_2$ (Formel V).

Am besten verfährt man zur Gewinnung des krystallinischen Destillationsproduktes, wenn das bei der Destillation der Säure $C_9H_{16}O_3$ erhaltene Zersetzungsprodukt stark abgekühlt und die erstarrte Masse auf Ton gestrichen wird; die Krystalle werden vom Tonteller entfernt und nochmals der Destillation im Vakuum unterworfen. Aus dem Tonteller läßt sich durch Extraktion mit Äther ein Säuregemisch zurückgewinnen.

Eigenschaften des Lactons $C_9H_{14}O_2$: $Sdp_{10.} = 126-128^\circ$, erstarrt sofort zu großen, tafelförmigen Krystallen; Schnp. $95-96^\circ$.

0.0978 g Subst.: 0.2504 g CO_2 , 0.0808 g H_2O .

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.12, H 9.09.

Gef. » 69.83, » 9.18.

Die Substanz löst sich nicht in Sodalösung, dagegen allmählich in kalter Kalilauge. 2 g Lacton wurden mit einem geringen Überschuß verdünnter, wäßriger Kalilösung 24 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei die Krystalle verschwinden. Man neutralisiert genau mit verdünnter Salpetersäure und dampft auf ein geringes Volumen ein. Versetzt man nunmehr mit Silbernitratlösung, so fällt ein weißes Siltersalz aus, das auf Ton gestrichen und getrocknet wird.

δ -Oxy-camphenilsäure-methylester, $C_{10}H_{18}O_3$: Schüttelt man das soeben beschriebene Siltersalz mit überschüssigem Jodmethyl, so entsteht der Methylester mit folgenden Eigenschaften: $Sdp_{10.} = 126-127^\circ$, flüssig.

0.0970 g Subst.: 0.2289 g CO_2 , 0.0855 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.50, H 9.70.

Gef. » 64.35, » 9.79.

$d_{20} = 1.0423$, $n_D = 1.46757$, Mol.-Ref. gef. 49.60, ber. für Ester $C_{10}H_{18}O_3 = 49.319$.

Verseift man diesen Ester wiederum mit Kalilauge, so wird die Oxyssäure mit allen ihren oben angegebenen Eigenschaften zurückgehalten; sie bildet ein zähflüssiges Öl und läßt sich im Vakuum nur teilweise unzersetzt destillieren; hierbei bildet sich wiederum das Lacton $C_9H_{14}O_2$ zurück, wie es soeben beschrieben wurde.

Sowohl die freie Säure $C_9H_{16}O_3$, als auch das Lacton $C_9H_{14}O_2$ erweisen sich gegen Kaliumpermanganat als gesättigt, nur beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt allmähliche Entfärbung ein; charakteristische feste Oxydationsprodukte wurden nicht erhalten. Behandelt man das Lacton sowohl als die freie Oxyssäure mit anorganischen Säuren, so werden Säuren gewonnen, die teils gesättigter, teils ungesättigter Natur sind; es sind dies der Hauptsache nach dieselben Säuren, die bei der Destillation der Oxyssäure $C_9H_{16}O_3$ im Vakuum neben dem Lacton $C_9H_{14}O_2$ entstehen.

Säuren $C_9H_{14}O_2$ (vergl. Formel VI).

Zur Gewinnung dieser Säuren empfiehlt es sich, die Oxyssäure $C_9H_{16}O_3$ wiederholt der Destillation im Vakuum zu unterwerfen und alsdann das Destillat mit Sodalösung zu behandeln, um das Lacton zu entfernen. Aus der Sodalösung wird durch Ansäuern ein Säuregemisch erhalten, das im Vakuum bei 10 mm Druck zwischen 135° und 145° siedet.

Diese Säure wurde zunächst über das Silbersalz mit Jodmethyl in den Ester $C_{10}H_{16}O_2$ übergeführt:

Sdp₁₀. — $94-96^\circ$, $d_{20} = 0.988$, $n_D = 1.46261$, Mol.-Ref.: gef. 46.76, ber. für Ester $C_{10}H_{16}O_2$ — 45.80, für Ester $C_{10}H_{16}O_2$ = 47.502.

0.0919 g Subst.: 0.2378 g CO_2 , 0.0848 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. » 70.57, » 10.25.

Es haftet dem Ester noch etwas Ester der Säure $C_9H_{16}O_3$ an.

Setzt man nun aus diesem Ester durch Verseifen die Säure in Freiheit, so ergibt sich eine Säure $C_9H_{14}O_2$ vom Sdp₁₀. = $136-140^\circ$, $d_{20} = 1.028$, $n_D = 1.475$, Mol.-Ref.: gef. 42.3; ber. für Säure $C_9H_{14}O_2$ = 41.03, für Säure $C_9H_{14}O_2$ = 42.705.

Die Molekularrefractionen deuten darauf hin, daß sowohl dem Ester als auch der Säure eine ungesättigte Säure $C_9H_{14}O_2$ und eine gesättigte Säure $C_9H_{16}O_2$ zugrunde liegt. Eine Trennung konnte bisher nicht durchgeführt werden. Die physikalischen Daten dieser Säuren nähern sich sehr der oben erwähnten Camphoceensäure, mit der sie auch nahe verwandt sein müssen; vielleicht haben wir es hier zum Teil mit der ungesättigten Säure des Camphilons zu tun, die der β -Fencholensäure entspricht.

Suchen wir uns von der Einwirkung des Ozons auf Camphen eine Vorstellung zu machen, so ist die Bildung des Camphenilons aus dem semicyclischen Camphen (I) ohne weiteres zu verstehen. Schwieriger gestaltet sich die Entstehung der Oxyssäure resp. des Lactons. Man muß bei dieser Art der Zersetzung eines Ozonids, die meines Wissens einzig in ihrer Art dasteht, zweifellos eine Ringsprengung annehmen, mag man nun von dem semicyclischen oder von einem ringungesättigten Camphen, z. B. dem Isocamphen, ausgehen.

Nehmen wir an, daß das Roh-Camphen der Hauptsache nach aus dem semicyclischen Camphen entsteht, so dürfte die Ringsprengung zwischen C_5 und C_6 statthaben, wo sie auch bei der Einwirkung von Natriumamid auf Camphenilon und Fenchon eintritt. Die Konstitution der ungesättigten resp. gesättigten Säuren $C_9H_{14}O_2$ läßt sich ohne weiteres aus Formel IV ableiten, indem die Wasserabspaltung zu Formel VI

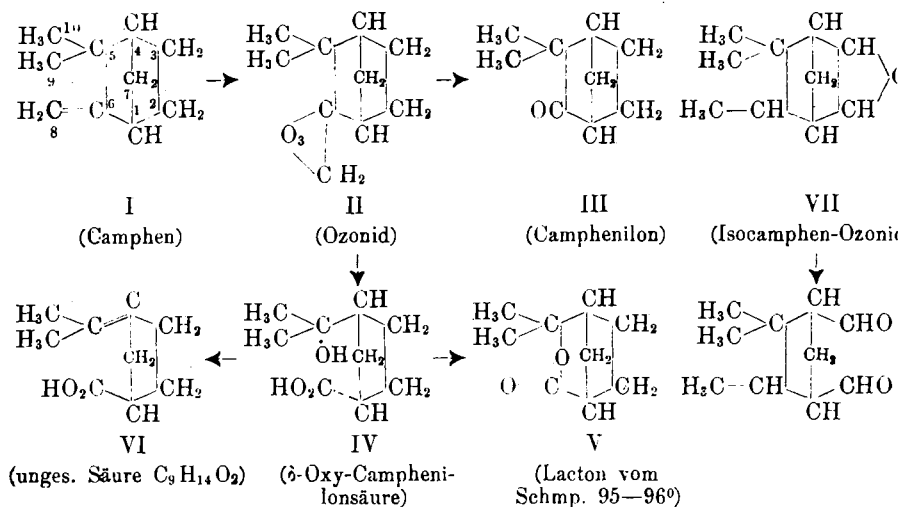
führt, oder aber bei der gesättigten Säure vielleicht das der Carboxylgruppe benachbart stehende Wasserstoffatom zum Austritt neigt.

Bei der Einwirkung von Ozon auf freies Camphenilon resp. auf das analog konstituierte Fenchon konnte ich eine Ringsprengung nicht bewirken, sondern die beiden Ketone wurden unverändert zurückgewonnen.

Nehmen wir aber an, daß dem Roh-Camphen ein ringengesättigtes Camphen beigemischt ist, so müßte eigentlich bei der Zersetzung des Camphen-ozonids, $C_{10}H_{16}O_3$ (Formel VII), ein Dialdehyd $C_{10}H_{16}O_2$ entstehen; aber von einer derartigen Verbindung konnte unter den Spaltungsprodukten des Roh-Ozonids bisher nichts isoliert werden, obwohl die entstandenen Reaktionsprodukte mit Semicarbazid usw. angesetzt wurden.

Die Absprengung eines Kohlenstoffatoms bei der Bildung der Oxysäure $C_9H_{14}O_3$ als auch des Lactons $C_9H_{14}O_2$ aus dem Ozonid $C_{10}H_{16}O_3$ beweist aber, daß auch diese Verbindungen aus dem **semicyclischen Camphen** entstanden sein müssen. Die Bildung sowohl des Camphenilons $C_9H_{14}O$ als auch des Lactons $C_9H_{14}O_2$, das seinem ganzen Verhalten nach ein δ -Lacton ist, erhärtet wiederum ebenfalls, daß das Roh-Camphen der Hauptsache nach aus dem semicyclischen Camphen I besteht.

Die angefügten Formeln erleichtern das Verständnis der zum Teil bisher nie beobachteten Reaktionen:



Berlin, Anfang Januar 1909.