

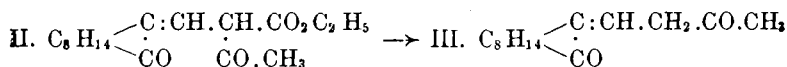
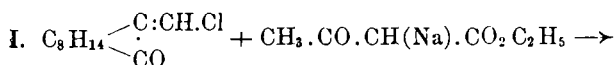
Wir geben diese Erklärung um so bereitwilliger, als es uns absolut fernliegt, das Verdienst der genannten Herren Forscher auf irgend eine Weise schmälern zu wollen.

Was die Unterschiede zwischen den von den HHrn. Welbel und Zeisel und von uns gefundenen Ausbeuten an Kondensationsprodukten betrifft, so sind sie wohl dem Umstande zuzuschreiben, daß unsere Arbeitsweise verschieden ist von der Welbel-Zeiselschen, und wir hoffen, uns durch neue Versuche darüber Klarheit schaffen zu können.

**268. H. Rupe und E. Burckhardt:  $\beta$ -[Camphoryliden-3]-propionsäure (»Methylen-campher-essigsäure«).**

(Eingegangen am 7. Oktober 1916.)

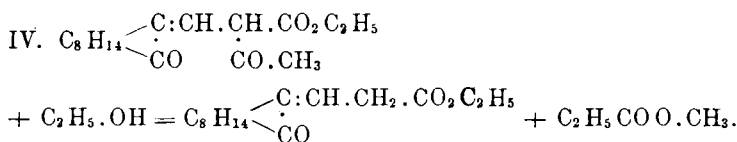
Die unlängst von dem einen von uns gemeinsam mit M. Iselin<sup>1)</sup> veröffentlichte Abhandlung zeigte, daß das jetzt leicht zugängliche »Chlorid des Methylen-camphers«, der [Chlor-methylen]-3-campher, ein brauchbares Ausgangsmaterial bildet zur Ausführung von synthetischen Arbeiten in der Campher-Gruppe, besonders zur Gewinnung stark optisch-aktiver Substanzen. Unser nächstes Ziel sollte die Darstellung eines ungesättigten Ketons (besser Diketons) sein; durch Einwirkung von Methylen-campher-chlorid (I.) auf Natrium-acetessigester gedachten wir den  $\alpha$ -[Camphoryliden-3-methyl]-acetessigester (»Methylen-campher-acetessigester«) (II.) darzustellen, um diesen sodann mit Hilfe der Keton-Spaltung in das gesuchte Keton (III.), das Methyl- $[\beta$ -camphoryliden-3-äthyl]-keton, zu verwandeln:



Allein das entstehende Acetessigester-Derivat scheint sehr unbeständig zu sein, denn arbeitet man in alkoholischer Lösung (auch bei vollständigem Abschluß von Wasser), so wird infolge einer Alkoholyse die Säure-Spaltung vollzogen und der Acetylrest als Essigester abgetrennt<sup>2)</sup>.

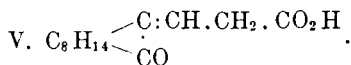
<sup>1)</sup> Rupe und Iselin, B. 49, 25 [1916].

<sup>2)</sup> Vergl. über derartige Aufspaltungen: W. Dieckmann, B. 33, 2670 [1900]; Dieckmann und Kron, B. 41, 1260 [1908]. Ferner die analoge Reaktion bei Diacetyl-essigester: James, A. 226, 215 [1884].

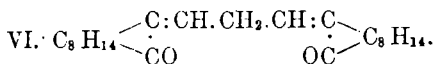


Wendet man alkoholfreien Natrium-acetessigester an, so verläuft die Reaktion kompliziert, bisher konnte nur in kleiner Menge ein mit Semicarbazid reagierendes Produkt erhalten werden; diese Versuche werden deshalb noch fortgesetzt.

Das leicht zugängliche Hauptprodukt unserer Synthese ist der Ester der  $\beta$ -[Camphoryliden-3]-propionsäure oder »Methylen-campher-essigsäure« (IV.); aus diesem Ester kann die Säure selbst (V.) durch Verseifung unschwer gewonnen werden.



Der in den Acetessigester eingeführte Campherrest verhält sich demnach wie ein stark ungesättigtes Radikal, wie z. B. aus Dinitro-brom-benzol und Natrium-acetessigester Bis- $\beta$ -dinitrophenyl-essigester unter Verdrängung der Acetylgruppe entsteht<sup>1)</sup>. In kleiner Menge entsteht bei der Einwirkung von Methylen-campher-chlorid auf Natrium-acetessigester das gelb gefärbte  $\alpha, \gamma$ -Di-[camphoryliden-3]-propan oder »Bis-methylen-campher-methan« (VI.), wobei also auch die Carboxäthylgruppe losgetrennt wird.

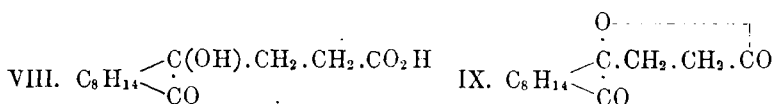
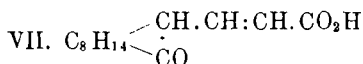


Durch Natriumamalgam wird die doppelte Bindung der Methylen-campher-essigsäure nicht hydriert, in Übereinstimmung mit der schon von v. Baeyer häufig hervorgehobenen Tatsache, daß die in  $\beta, \gamma$ -Stellung befindliche Äthylenbindung auf solche Weise nicht reduziert werden kann. Dafür wird die Ketogruppe angegriffen. Es bildet sich eine Oxysäure, deren genauere Untersuchung noch aussteht.

Wir versuchten, die  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säure durch Kochen mit Alkalilauge unter Verschiebung der doppelten Bindung in eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte umzulagern. In der Tat erhält man bei dieser Operation eine neue stark saure Verbindung, isomer mit der Methylen-campher-essigsäure; doch da sie sich als ungemein beständig gegenüber Permanganat erwies, so konnte sie die erwartete Säure (VII.), die  $\beta$ -[Camphoryl-3]-acrylsäure, unmöglich sein. Die Analyse des Silber- und des Bariumsalzes zeigte, daß diese Salze sich von einer

<sup>1)</sup> Heckmann, A. 220, 137 [1883]; v. Richter, B. 21, 2470 [1888].

gesättigten Oxyssäure, der  $\beta$ -[Oxy-3-camphoryl-3]-propionsäure (VIII.), ableiten, entstanden durch Anlagerung von Wasser an die Äthylen-



bindung der  $\beta$ -[Camphoryliden-3]-propionsäure. Das eben beschriebene Umlagerungsprodukt muß deshalb ein Lacton der Formel IX sein, womit auch die Geschwindigkeit der Einwirkung von Alkalicarbonaten im Einklang steht. Immerhin wird dieses Lacton mit bemerkenswerter Leichtigkeit hydrolysiert, da es mit Phenol-phthalein glatt titriert werden kann und sich sogar bei längerem Schütteln in Bicarbonat auflöst.

Die Doppelbindung wird in der Methylen-campher-essigsäure vom Campherrest energisch festgehalten, wie in der  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigten [ $\beta$ -Phenyl-vinyl]-essigsäure, der sogenannten Phenyl-isocrotonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , durch den Phenylrest; denn es ist bekannt, wie Fittig<sup>1)</sup> den größten Schwierigkeiten bei seinen Versuchen, diese Säure in eine  $\alpha$ ,  $\beta$ -Säure durch Kochen mit Alkali zu verwandeln, begegnete; höchstens 1% der Phenyl-isocrotonsäure wird umlagert. Während aber diese Säure beim Behandeln mit Schwefelsäure in das Lacton übergeführt wird, gelingt das mit unserer Säure nur bei Kochen mit Alkali. In der Phenyl-isocrotonsäure ist die Äthylenbindung mit einer Doppelbindung des Benzols, in unserer Säure mit der Ketogruppe in Konjugation.

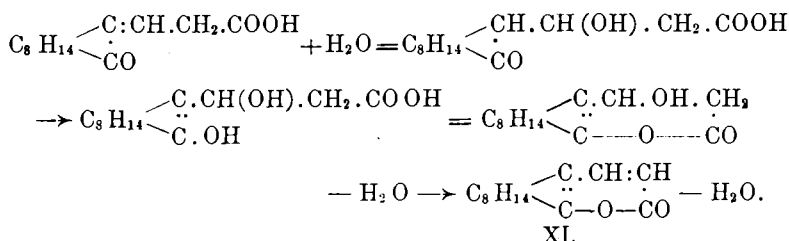
Die Methylen-campher-essigsäure liefert in alkalischer Lösung mit Diazoniumsalzen stark gefärbte Formazylderivate, z. B. X, unter Verdrängung der Carboxylgruppe; der mit Diazobenzolsulfosäure entstehende Körper ist selbst ein guter Farbstoff für Wolle. Auch in diesem Falle verhält sich das aromatische Analogon unserer Säure, die Phenyl-isocrotonsäure, ähnlich, indem auch sie mit Diazosalzen unter Bildung von Farbstoffen (die noch näher untersucht werden müssen) reagiert. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe zwischen den beiden ungesättigten Gruppen: Carboxyl und  $\cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot$  verhält sich also ganz so, wie in den  $\beta$ -Ketosäureestern<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Fittig, A. 283, 55 [1894].

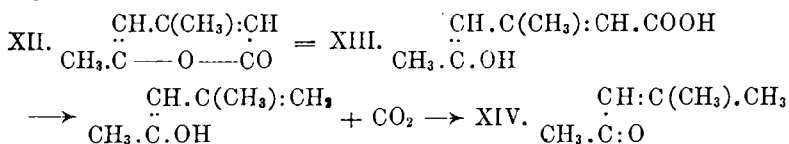
<sup>2)</sup> Vergl. die von Henrich und Thomas entdeckte Formazyl-acrylsäure aus Glutaconsäure und Diazoniumchlorid, B. 40, 4924 [1907].

Auffallend ist nur, daß das Formazylderivat aus dem Campher-Abkömmling an Färbekraft das aromatische Analogon weit übertrifft.

Unter dem Einflusse von konzentrierter Schwefelsäure geht die Methylen-campher-essigsäure in eine neue Verbindung über, welche ebenfalls ein Lacton sein muß. Sie hat die Zusammensetzung jener Säure weniger 1 H<sub>2</sub>O, geht durch Hydrolyse mit größter Leichtigkeit in die Säure zurück, ein Säureanhydrid kann der Körper der Analyse nach nicht sein. Nehmen wir an, daß durch die Schwefelsäure zunächst Wasser angelagert wird, legen wir ferner die bekannten Tatsachen zugrunde, daß der Campher, besonders in seinen Säuren, häufig das Bestreben hat, in der Enol-Form zu reagieren<sup>1)</sup>, so gelangen wir auf folgendem Wege zur Formel eines δ-Lactons (XI.):



Nur das Anhydrid ist beständig, die Oxyssäure kennen wir auch in Form ihrer Salze nicht, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung bildet sich das Salz der Methylen-campher-essigsäure. Mit Ozon entsteht kein Campherchinon. Wir geben gerne zu, daß wir die oben gegebene Konstitutionsformel noch nicht mit aller Sicherheit beweisen können — dafür müssen noch Oxydationsversuche in größerem Maßstabe ausgeführt werden —, doch sehen wir eine Stütze für unsere Ansicht in dem analogen Verhalten der von Hantzsch<sup>2)</sup> und von Anschütz<sup>3)</sup> untersuchten Mesitonsäure (Mesitenlacton); ihre Konstitution kann in Parallele gestellt werden mit der unseres Lactons. Die aus der Mesitonsäure (XII.) durch Hydrolyse entstehende Oxymesitencarbonsäure (XIII.) ist beständig, doch geht sie beim Kochen mit Kalk und Wasser in Mesityloxid (XIV.) über:

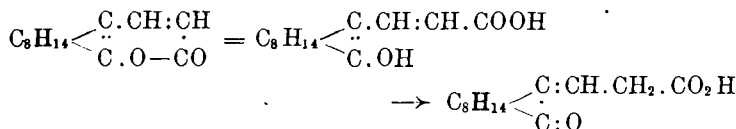


<sup>1)</sup> Brühl, B. 36. 4272 [1903]; M. O. Forster, Soc. 79, 987 [1901].

<sup>2)</sup> Hantzsch, A. 216, 26 [1883].

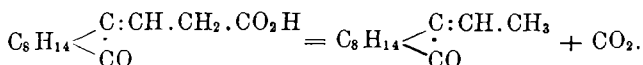
<sup>3)</sup> Anschütz, Bendix und Kerp, A. 259, 154 [1890].

So erklären wir auch den Übergang unseres  $\delta$ -Lactons in die  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säure:



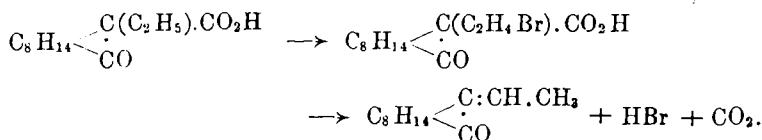
Brom wird entweder zuerst angelagert, worauf ein HBr abgespalten wird, oder es wirkt direkt substituierend, auf alle Fälle entsteht ein Monobromderivat. Genau ebenso verhält sich das Oxy-mesitensäure-lacton. Der Unterschied ist nur der, daß die Oxy-mesiten-carbonsäure nach Hantzsch in der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Form beständig ist (die Säure konnte allerdings nie ganz rein erhalten werden) und die Umlagerung in die  $\beta, \gamma$ -Form (Mesityloxyd) erst bei der Carboxyl-Abspaltung erfolgt.

Auch Methylen-campher-essigsäure verliert leicht die Carboxylgruppe (Destillieren, Erhitzen mit Wasser unter Druck), wobei ein »Kohlenwasserstoff«<sup>1)</sup>, der Äthyliden-3-campher oder Methyl-methylen-campher entsteht:



Dem Mesityloxyd entspricht also genau der Äthyliden-campher.

Bisher sind schon zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung bekannt geworden; Haller und Minguin<sup>2)</sup> kamen zu einem derartigen Kohlenwasserstoff, indem sie in die Äthylgruppe des Äthyl-camphocarbonsäure-esters 1 Atom Brom einführten und dann Bromwasserstoff sowie gleichzeitig auch die Carboxylgruppe abspalteten:



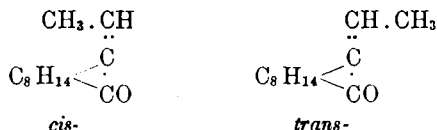
Rupe und Iselin<sup>3)</sup> beschrieben kürzlich einen Äthyliden-campher, welcher durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf das Chlorid des Methylen-camphers erhalten worden war. Zwei isomere

<sup>1)</sup> Wir benutzen diesen nicht ganz korrekten, aber bequemen Ausdruck, indem wir den Campherrest als Ganzes betrachten, ohne seine Ketogruppe zu berücksichtigen.

<sup>2)</sup> Haller und Minguin, C. r. 138, 578 [1904].

<sup>3)</sup> Rupe und Iselin, B. 49, 30 [1916].

Körper dieser Formel sind möglich, eine *cis*- und eine *trans*-Verbindung:



Während die »charakteristischen Wellenlängen« ( $\lambda\alpha$ )<sup>1)</sup> der beiden letztgenannten Verbindungen, mithin die Kurven der Rotationsdispersion von derselben Größenordnung sind: Rupe und Iselin  $[\alpha]_D = 178.58^\circ$ ,  $\lambda\alpha = 604$ , Rupe und Burckhardt  $[\alpha]_{D_1} = 203.4^\circ$ ,  $\lambda\alpha = 591$  (Mittel von  $\lambda\alpha$  für Methylen-campher-Derivate = 596), so paßt die von Haller und Minguin gefundene, sehr niedrige, optische Drehung  $[\alpha]_D = 113^\circ$  in keiner Weise in das System der homologen Reihe der von Iselin beschriebenen Methylen-campher-Abkömmlinge. Da der von Iselin gefundene Kohlenwasserstoff den höheren Schmelzpunkt besitzt, so liegt in ihm möglicherweise die *trans*-Verbindung vor.

$\beta$ -[Camphoryliden-3]-propionsäure-(»Methylen-campher-essigsäure«)-äthylester (Formel IV).

In einen Dreihalskolben, der mit Rührwerk, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, bringt man 100 g »Methylen-campher-chlorid« und 75 g frisch destillierten Acetessigester (etwas mehr als 1 Mol.), wärmt auf  $60^\circ$  vor und läßt dann unter gutem Rühren im Laufe 1 Stunde eine Lösung von 11.5 g Natrium in 150 ccm Alkohol zutropfen. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade — die Lösung verfärbt sich dabei von gelb nach rot — ist die Reaktion zu Ende gekommen. Der Alkohol wird abdestilliert, das Kochsalz in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach sauer gemacht und mit Äther extrahiert. Trocknen über Magnesiumsulfat. Nach dem Verjagen des Äthers wird unter 12 mm Druck destilliert. Dabei gehen über: 25—30 g Essigsäure-äthylester, etwa 10 g Acetessigester, von  $110$ — $115^\circ$ : 5—7 g Methylen-campher-chlorid, von  $135$ — $145^\circ$ : 15 g Oxymethylen-campher-äthyläther, von  $173$ — $174^\circ$ : 65—70 g eines schwach gelben, dickflüssigen Öles. Im Kolben bleibt ein dunkelbraunes Harz zurück, beim Anreiben mit Alkohol oder Chloroform wird es zum Teil fest.

Die Hauptfraktion wird in Äther aufgenommen und zur Entfärbung mit Tierkohle geschüttelt, der Ester siedet unter 10 mm bei  $171$ — $172^\circ$ , unter 12 mm unter  $173$ — $174^\circ$ , unter Atmosphärendruck (737 mm) unter leichter Zersetzung bei  $291^\circ$ .

<sup>1)</sup> A. 409, 337 [1915].

0.1537 g Subst.: 0.4045 g CO<sub>2</sub>, 0.1247 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.95, H 9.10.

Gef. » 71.78, » 9.08.

Ziemlich dickflüssiges Öl, stark lichtbrechend, von schwachem, aromatischem Geruche. Ausbeute: 65—70 % der Theorie.

Wir versuchten dann, die Reaktion zwischen Natrium-acetessigester und Methylen-campher-chlorid unter vollkommenem Ausschluß von Alkohol durchzuführen. Wir überschichteten 7.5 g fein gepulverten, staubtrocknen Natrium-acetessigester<sup>1)</sup> mit 20 ccm trockenem Benzol und fügten 10 g Methylen-campher-chlorid dazu, schwache Erwärmung. Wir ließen 48 Stunden unter Chlorcalcium-Verschluß stehen und erwärmten dann noch 2 Stunden auf siedendem Wasserbade. Dann wurde von unveränderter Natriumverbindung und vom Chlornatrium abgesogen und das Benzol abdestilliert; bei der Destillation unter vermindertem Druck ging nur wenig Chlorid über, der Rest war ein dickes, braunes Öl, anscheinend nicht destillierbar. Es wurde in Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat versetzt und 5 Tage stehen gelassen; dann goß man in Wasser. Es fiel ein schmieriger Körper aus; durch Destillation mit Wasserdampf konnten Verunreinigungen entfernt werden; nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser zeigte das Semicarbazon den Schmp. 257—259°.

α,γ-Bis-[camphoryliden-3]-propan (»Bis-methylen-campher-methan«) (Formel VI).

Der bei der Destillation des Methylen-campher-essigsäure-esters hinterbleibende Rückstand konnte nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol in feinen, gelben Nadeln erhalten werden, die den Schmp. 265—267° besaßen.

0.0913 g Subst.: 0.2723 g CO<sub>2</sub>, 0.0749 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.12, H 9.47.

Gef. » 81.34, » 9.18.

Molekulargewicht, bestimmt nach der Gefrierpunktmethode in Benzol:

0.1342 g Subst. in 16.5430 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.111°.

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 340. Gef. 372.

»Methylen-campher-essigsäure«.

20 g Methylen-campher-essigsäure-äthylester werden in einer Glasstöpselflasche mit dem doppelten Volumen reiner rauchender Salzsäure

<sup>1)</sup> A. 186, 216 [1877]; B. 19, 20 [1886].

10—12 Stunden auf der Maschine geschüttelt, nach dieser Zeit ist eine vollkommen klare, etwas gelbliche Lösung entstanden. (Hin und wieder scheidet sich auch schon etwas feste Säure aus). Die Lösung wird in die 10-fache Menge Wasser gegossen, der ausfallende ölige Körper in Äther aufgenommen. Von noch vorhandenem unverseiften Ester wird die Säure durch mehrfaches Ausschütteln mit Sodalösung getrennt: aus dieser wird durch Ansäuern und Ätherextraktion die Methylen-campher-essigsäure gewonnen. Die nach dem Verjagen des über Magnesiumsulfat getrockneten Äthers hinterbleibende dicke, ölige Masse wird nach einiger Zeit beim Kratzen mit einem Glasstabe fest; zum Umkrystallisieren wählt man ein Gemisch von 7 Tln. Benzin und 1 Tl. Benzol. Schön ausgebildete Krystalle mit gut spiegelnden Flächen, Schmp. 106°. Trotz Behandelns mit Tierkohle bleibt die Säure immer schwach gelb. 20 g Ester liefern 12—13 g Säure (72—75 % der Theorie). Der Körper ist schwer löslich in Benzin, unlöslich in Wasser.

0.1909 g Sbst.: 0.4914 g CO<sub>2</sub>, 0.1390 g H<sub>2</sub>O. — 0.1211 g Sbst.: 0.3125 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.23, H 8.16.  
Gef. » 70.20, 70.38, » 8.15, 8.35.

Titration. 0.2259 g Sbst. verbrauchten 10.46 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.  
Ber. 10.17 ccm.

Krystallographisches der »Methylen-campher-essigsäure«<sup>1)</sup>.

Die zur krystallographischen Untersuchung vorliegenden Krystalle der Methylen-campher-essigsäure gehören dem rhombischen System an. Sie sind durchwegs klein mit gut spiegelnden Flächen. Größe bis 4 mm. Sie treten hauptsächlich in zwei Formentypen auf, einer hutförmigen Modifikation (Fig. I) mit Domen und einer großen Basisfläche, während die obere Basis bei manchen Exemplaren fehlt oder nur schwach ausgebildet ist, und einer langgestreckten Form (Fig. II), die die gleichen Domen zeigt, dazu aber noch gut ausgebildete Brachypinakoide, während die Basis vollkommen ausbleibt.

Aus dem Mittelwert der Winkelmessungen an 6 verschiedenen Krystallen wurde das Achsenverhältnis berechnet, wobei  $b = 1$  gesetzt ist und Folgendes erhalten:

$$a : b : c \\ 0.6414 : 1 : 1.2472$$

Die Krystalle sind weich und zeigen nach keiner Richtung Spaltbarkeit. Sie sind stark doppelbrechend.

<sup>1)</sup> Die krystallographische Untersuchung wurde von E. Burckhardt unter Leitung von Prof. H. Preiswerk im mineralogischen Institut der Universität Basel ausgeführt.



Die optische Orientierung ist folgende:

- $b = a =$  spitze Bisectrix  
 $c = c =$  stumpfe Bisectrix  
 $a = b =$  optische Normale.

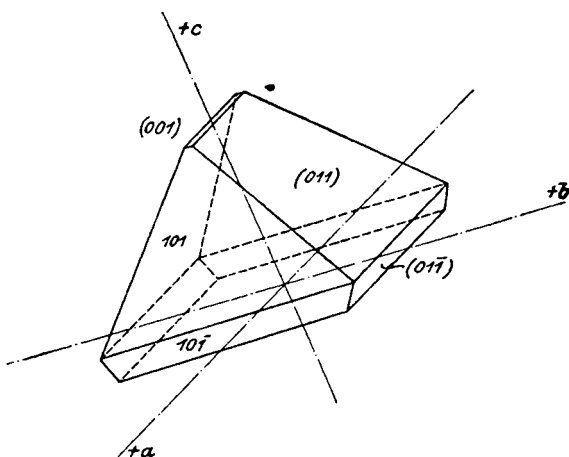
Die Krystalle sind demnach optisch-negativ.

In der Erwartung, ein Hydrobromid zu erhalten, wurden 10 g des Esters mit der doppelten Gewichtsmenge Eisessig-Bromwasserstoff (bei 0°) gesättigt, während zwei Tagen unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert usw. Dabei konnte aber neben 3 g unverändertem Ester nur die oben beschriebene Säure erhalten werden (4–5 g aus 10 Ester), eine

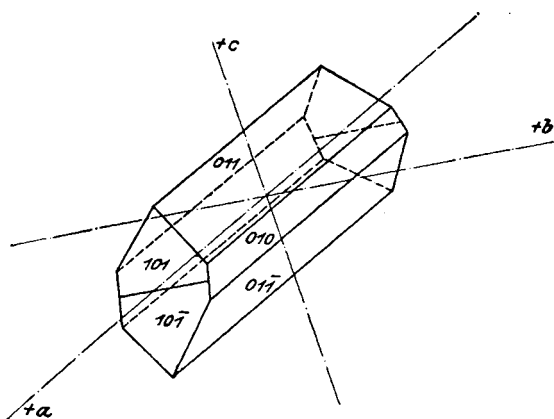
Bromwasserstoff-Anlagerung hatte also nicht stattgefunden. — Als ferner 5 g des Esters mit 20 g 85-prozentiger Ameisensäure zuerst 2 Stunden geschüttelt und dann noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurden, konnten 4.7 g unveränderter Ester zurückerhalten werden.

5 g des Esters wurden mit 15 g krystallisiertem Kaliumbisulfat eine Stunde lang im Paraffinbade auf 150–160° erhitzt; starke Kohlensäure-Entwicklung sichtbar. Bei der Aufarbeitung wurden erhalten: 1 g unveränderter Ester, 0.5 g Säure und 1.5 g eines farblosen Öles vom Sdp. <sub>10 mm</sub> 100–105°; der weiter unten beschriebene Athylden-campher.

Einwirkung von Brom. Als 1 g der Säure in Chloroform gelöst mit einer Lösung von 2 Atomen Brom in Chloroform tropfenweise versetzt wurde, konnte im diffusen Lichte die berechnete Menge des Halogens im Verlaufe



Figur I.



Figur II.

einer Stunde leicht aufgenommen werden. Das Dibromid war aber eine dicke, honigartige Masse, die bisher nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

»Methylen-campher-essigsäure« und Ozon.

3 g der Säure, gelöst in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff, setzten wir unter Eiskühlung während 4 Stunden der Einwirkung eines 6-proz. Ozonstromes aus. Die Lösung nahm dabei allmählich eine intensiv gelbe Farbe an. Nach dem Verkochen des Ozonides auf dem Wasserbade mit Wasser versetzten wir mit etwas Sodalösung und destillierten den Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf ab. Zurück blieb eine gelbe Masse, welche aus Äther krystallisiert die charakteristischen Nadeln des Campherchinons vom Schmp. 198° bildete; die Ausbeute war die theoretische.

Reduktion der »Methylen-campher-essigsäure«.

3 g der Säure, gelöst in der nötigen Menge konzentrierter Sodalösung, versetzte man portionenweise mit 8 g 3-proz. Natriumamalgams eine Entwicklung von Wasserstoff war nicht zu beobachten. Das Alkali stumpften wir von Zeit zu Zeit mit verdünnter Essigsäure ab. Nach 2-tägigem Stehen war alles Amalgam verbraucht. Das nach dem Ansäuern mit Äther extrahierte Reduktionsprodukt war ein farbloses dickes Öl, das unter 13 mm Druck zwischen 196° und 198° destillierte; beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrte es zu einer harten, weißen Masse. Durch Umkrystallisieren aus Benzin erhält man weiße Blättchen, die bei 51—52° schmelzen; sie sind in Soda, auch in Bicarbonat löslich, ebenso in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in Soda entfärbt Permanganat in der Kälte, wengleich langsamer als die nicht mit Amalgam behandelte Säure.

0.1048 g Sbst.: 0.2689 g CO<sub>2</sub>, 0.0857 g H<sub>2</sub>O. — 0.0840 g Sbst.: 0.2152 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.60, H 8.99.  
Gef. » 69.97, 69.87, » 9.15, 9.13.

Die Analyse stimmt auf eine Formel: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>  $\begin{cases} \text{C:CH.CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH.OH} \end{cases}$

Veresterung der »Methylen-campher-essigsäure«. Die Darstellung des Esters aus der Säure war notwendig, da gezeigt werden mußte, daß der bei der Synthese mit Acetessigester erhaltene Körper tatsächlich mit diesem Ester identisch ist. Da bei der Behandlung der Säure mit Alkohol und Salzsäure ein chlorhaltiges Produkt entstand, so wurde folgendermaßen gearbeitet: 10.5 g Säure wurden mit 50 ccm Alkohol und 1.5 g konzentrierter Schwefelsäure

7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein Öl erhalten vom Sdp.  $176^{\circ}$  unter 13 mm Druck (F. i. D), die Bestimmung der Dichte ergab:  $d_4^{20} = 1.0424$ .

0.1642 g Sbst.: 0.4316 g  $\text{CO}_2$ , 0.1336 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1772 g Sbst.: 0.4668 g  $\text{CO}_2$ , 0.1412 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ . Ber. C 71.95, H 9.10.  
Gef. » 71.69, 71.85, » 8.86, 8.91.

Der Ester aus Natrium-acetessigester und Methylen-campherchlorid besaß den Sdp.  $173\text{--}174^{\circ}$  unter 12 mm und das spez. Gewicht:  $d_4^{20} = 1.0417$ . Die beiden Verbindungen sind also zweifellos identisch.

Einwirkung von Alkali auf »Methylen-campher-essigsäure«: Lacton der  $\beta$ -[Oxy-3-camphoryl-3]-propionsäure (Formel IX).

Übergießt man die Säure mit konzentrierter Kalilauge, so färben sich die Krystalle tief rot, kocht man dann die rote Lösung 4 Stunden lang in einem Kupferkolben, wobei von Zeit zu Zeit etwas Wasser zugegeben wird, um die ausgeschiedenen Krystalle des Salzes der Oxysäure zu lösen, so erhält man nach dem Ansäuern und Ausäthern ein Öl. Es wird nochmals in Äther gelöst und mit Sodalösung tüchtig durchgeschüttelt; aus der jetzt von Schmierem befreiten alkalischen Flüssigkeit fällt man den neuen Körper mit Salzsäure und nimmt ihn in Äther auf. Dieser hinterläßt beim Verjagen ein Öl, das bald fest wird; die Substanz ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren, Schmp.  $207^{\circ}$ . Wir zogen es indessen vor, das Lacton direkt aus dem bei der Synthese entstandenen Ester darzustellen. Kochen mit Barytwasser bewirkte keine Veränderung, insofern, als bloß eine teilweise Verseifung zur Säure stattgefunden hatte. Als 15 g des Esters mit 150 ccm Kalilauge von 2% während 7 Stunden auf der Maschine geschüttelt wurden, erhielten wir eine klare, citronengelbe Lösung, aus welcher als Hauptprodukt die Methylen-campher-essigsäure isoliert werden konnte (9 g), daneben war eine kleine Menge des neuen Körpers gebildet worden.

20 g des Methylen-campher-essigsäure-äthylesters wurden mit 40 ccm Kalilauge 1:1 geschüttelt. Aus der tiefroten Lösung scheidet sich nach wenigen Minuten eine gelatinöse Masse aus, die sich aber nach einiger Zeit vollkommen löst. Häufig fallen dann später feine schuppige Krystalle aus: das Kaliumsalz der Oxysäure. Nach 4–6-stündigem Schütteln wurde in die dreifache Menge mit Salzsäure angesäuerten Wassers gegossen, wobei ein schmieriger gelber Körper ausfiel. Er wurde in Äther, worin er ziemlich schwer löslich ist,

aufgenommen; aus dieser Lösung wurde das Lacton durch häufiges Ausschütteln mit Sodalösung von dem unverseiften Ester und von Schmieren getrennt. Nach der Entfernung des Äthers durch einen kräftigen Luftstrom wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Körper abgesogen, auf Ton gepreßt und zur Entfernung von hartnäckig anhaftenden schmierigen Verunreinigungen einige Zeit in eine Benzin-Atmosphäre gestellt; dann wurde die fein gepulverte Substanz in heißem Wasser suspendiert und durch tropfenweises Zugabe von Alkohol zur Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich feine weiße Nadelchen ab, nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens behält der Körper den Schmp.  $207^{\circ}$  (Zersetzung).

20 g des Esters lieferten 9–10 g der neuen Verbindung, gleich 55–60% der Theorie.

0.0725 g Sbst.: 0.1868 g  $\text{CO}_2$ , 0.0534 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0742 g Sbst.: 0.1923 g  $\text{CO}_2$ , 0.0550 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 70.23, H 8.16.  
Gef. » 70.27, 70.68, » 8.24, 8.29.

Titration: 0.2178 g Sbst.: 10.00 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ : 9.80 ccm.

Das Lacton ist ziemlich schwer löslich in kaltem Äther und Benzin, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen organischen Solvenzien, ferner leicht löslich in Alkalilauge, langsamer wird es von Sodalösung aufgenommen, bei längerem Schütteln aber auch von Bicarbonatlösung. In einer Sodalösung wird ein Tropfen Kaliumpermanganatlösung erst nach mehrstündigem Stehen in der Kälte entfärbt. Ein weiterer Unterschied im Verhalten von Methylen-campheressigsäure und Lacton zeigte sich, als genau 1 g der beiden Körper mit je 2 g Magnesiumcarbonat und 70 ccm Wasser genau 10 Minuten lang in einer Reibschale verrieben wurden. Bei der Säure wurden als gelöstes Magnesiumsalz im Filtrate gefunden: 0.98 g, beim Lacton: 0.74 g. Unveränderte Säure konnten 0.01 g zurückgewonnen werden, unverändertes Lacton 0.25 g.

#### Silbersalz der Oxysäure.

Das Lacton wurde in  $\frac{1}{2}$ -n-chemisch reiner Natronlauge gelöst (mit einem Tropfen Phenolphthalein als Indicator) und zu der Lösung der berechneten Menge Silbernitrat gegossen. Das schleimig ausfallende Salz kann nach einigem Stehen ohne Schwierigkeit filtriert und ausgewaschen werden. Es ist sehr lichtempfindlich.

0.1853 g Sbst.: 0.0567 g Ag. — 0.2220 g Sbst.: 0.0687 g Ag.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Ag}$ . Ber. Ag 31.12. Gef. Ag 31.31, 30.95.

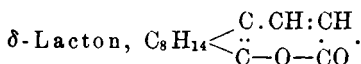
Bariumsalz. Einige Gramm des Lactons wurden mit fein geschlämmtem reinem Bariumcarbonat und viel Wasser gekocht; aus dem Filtrate

schieden sich beim Eindampfen schneeweiße, undeutlich krystallinische Schuppen aus; das Salz enthält kein Krystallwasser.

0.2421 g Sbst.: 0.0771 g BaCO<sub>3</sub>. — 0.2776 g Sbst.: 0.0876 g BaCO<sub>3</sub>. — 0.2638 g Sbst.: 0.1000 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>Ba. Ber. Ba 22.32. Gef. Ba 22.17, 21.97, 22.30.

Einwirkung von Ozon. Bei der Behandlung des Lactons in Chloroformlösung mit Ozon konnte keine Spur von Campherchinon erhalten werden, dafür eine kleine Menge eines sodaunlöslichen, aus Alkohol in feinen weißen prismatischen Krystallen auftretenden Körpers vom Schmp. 210—211°.



1 Tl. Methylen-campher-essigsäure-äthylester wird unter Umrühren in 3 Tle. eisgekühlte, technische konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei eine braune Lösung erhalten wird. Der mit Chlorcalciumrohr verschlossene Kolben wird nunmehr während 3 Stunden in einem auf 60° erwärmten Wasserbade belassen. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wird auf zerhacktes Eis gegossen, wobei ein schmieriger, hellgelber Körper ausfällt. Er wird in Äther aufgenommen, die Lösung 5-mal mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl destilliert man unter vermindertem Drucke; die neue Verbindung geht schließlich unter 10 mm Druck von 162—163° über als hellgelbes, dünnflüssiges Öl. In der Vorlage erstarrt es bald zu einer fast weißen, weichen Krystallmasse, der ein durchdringender, anhaftender Geruch nach Juchten eigen ist. Auch durch mehrfache Destillation unter vermindertem Druck läßt sich der Körper nicht vollständig rein erhalten; doch gelingt es, ihn auf folgende Weise umzukrystallisieren: Man löst ihn in Alkohol von 50—60°, kühlt im Eis-Kochsalz-Gemisch stark ab und leitet die Krystallisation durch einige Tropfen Wasser ein. Absaugen unter Kühlung, Waschen mit Eiswasser, Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Schöne, lange, weiße, seidenglanzende Nadeln vom Schmp. 66°. Aus der Mutterlauge kann durch Zufügen von Eiswasser ein weniger reines Produkt erhalten werden. Auch durch allmähliches Verdunsten einer Lösung in verdünnter Essigsäure kann der Körper in gut ausgebildeten Krystallen gewonnen werden. 40 g Ester liefern 24—25 g der Verbindung, gleich 73—75 % der Theorie. Die gleiche Verbindung entsteht natürlich auch bei der Behandlung der Methylen-campher-essigsäure selbst mit Schwefelsäure.

0.1464 g Sbst.: 0.4104 g CO<sub>2</sub>, 0.1019 g H<sub>2</sub>O. — 0.1797 g Sbst.: 0.5026 g CO<sub>2</sub>, 0.1278 g H<sub>2</sub>O. — 0.1318 g Sbst.: 0.3692 g CO<sub>2</sub>, 0.0908 g H<sub>2</sub>O. — 0.0961 g Sbst.: 0.2692 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{16}O_2$ . Ber. C 76.43.

H 7.90.

Gef. » 76.45, 76.28, 76.45, 76.40, » 7.79, 7.96, 7.72, 8.17.

Mol.-Gewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.

0.1359 g Subst.: 7.9468 g Benzol. Gefrierpunktserniedrigung: 0.432°.

$C_{13}H_{16}O_2$ . Ber. Mol.-Gew. 204. Gef. 202.

Ausgenommen in Tetrachlorkohlenstoff und Wasser, ist das Lacton in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit Wasserdampf ist es flüchtig, doch wird dabei ein großer Teil in die Methylen-campher-essigsäure verwandelt. In Bicarbonat, Soda, ja auch in Natronlauge ist die Verbindung in der Kälte unlöslich. Wird aber 1 g während einer Stunde mit Sodalösung unter Rückfluß gekocht, so entsteht eine klare, gelbliche Lösung; beim Ansäuern fällt quantitativ die Methylen-campher-essigsäure vom Schmp. 106° aus. Dasselbe ist der Fall beim Erwärmen mit 2-prozentiger Natronlauge; erwärmt man dagegen mit konzentrierter Lauge, so erhält man das Lacton vom Schmp. 207°. Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 150°, so bildet sich als Hauptprodukt der Kohlenwasserstoff: Äthyliden-campher. Alle diese Reaktionen zeigen also einen leicht verlaufenden Übergang in Methylen-campher-essigsäure (oder deren Umwandlungsprodukte).

#### Einwirkung von Brom.

Zu einer Lösung von 0.5 g des Lactons in 10 ccm Chloroform wurde tropfenweise eine Lösung von 3.13 g Brom in 20 ccm Chloroform gefügt, bis zur schwachen Rotfärbung, wobei mit Eis gekühlt wurde. Verbraucht: 2.5—2.6 ccm der Bromlösung, ber. für 2 Atome Brom: 2.2 ccm. Leichte Bromwasserstoff-Entwicklung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine harte Krystallmasse, durch Zerreiben mit Bicarbonat konnte sie von Brom befreit werden. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man schwach gelbliche, schuppige Krystalle vom Schmp. 104—105°, Ausbeute quantitativ. Statt Chloroform kann auch Schwefelkohlenstoff benutzt werden.

0.1705 g Subst.: 0.1131 g AgBr. — 0.2046 g Subst.: 0.1362 g AgBr.

$C_{13}H_{15}O_2Br$ . Ber. Br 28.24. Gef. Br 28.22, 28.33.

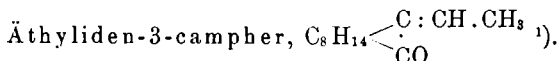
(Ein Additionsprodukt von 2 Brom würde 43.01 % Brom enthalten.)

#### Einwirkung von Ozon.

Durch eine Lösung von 5 g des oben beschriebenen Lactons in Tetrachlorkohlenstoff wurde während 6 Stunden Ozon geleitet, das Ozonid durch Kochen mit Wasser zersetzt und der Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf übergetrieben. Es blieb ein dickes, gelbes Öl zurück; unter 13 mm ließ es sich von 140—155° destillieren, wobei es zum Teil in der Vorlage fest wurde. Die feste Substanz war in Soda löslich (ca. 0.2—0.3 g, noch nicht weiter

untersucht); von der nicht sauren, gelben Flüssigkeit (ca. 3 g) wurde in üblicher Weise ein Semicarbazon darzustellen versucht.

Es wurde dabei auch eine kleine Menge einer aus Alkohol nicht leicht umkrystallisierbaren Substanz erhalten: kleine weiße, prismatische Nadeln, bei 207° unter Zersetzung schmelzend. Zur Analyse reichte die Substanzmenge nicht.



Methylen-campher-essigsäure verliert leicht die Carboxylgruppe, so daß nach verschiedenen Methoden sowohl aus der freien Säure als auch aus dem Ester ein Kohlenwasserstoff erhalten werden kann.

Versucht man, die Säure unter Evakuieren zu erhitzen, so beginnt bei einer Badtemperatur von 160° ein starkes Aufschäumen sich bemerkbar zu machen; unter 11 mm Druck geht dann von 100—105° eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit über, in quantitativer Ausbeute: der Äthyliden-campher. Wir stellten indessen die Verbindung gewöhnlich dar durch Erhitzen des Esters der Säure mit Wasser unter Druck.

5 g Ester wurden mit 20 ccm Wasser (unter Zusatz eines Weinsäurekrystalles) im Bombenrohr auf 160° erwärmt. Dann ließ man erkalten, öffnete das Rohr — starker Kohlensäuredruck —, schmolz wieder zu und erwärmte nochmals während 3 Stunden auf 160°. Das Reaktionsprodukt, mehrmals aus einem mit Glasperlen beschickten Claisen-Kolben destilliert, kochte unter 10 mm Druck bei 101—102°: farbloses, dünnflüssiges Öl von angenehmem Geruch. Zur Darstellung größerer Mengen benutzten wir vorteilhaft einen kleinen Pfungstschens Autoklaven.

0.1219 g Sbst.: 0.3604 g CO<sub>2</sub>, 0.1088 g H<sub>2</sub>O. — 0.1110 g Sbst.: 0.3284 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 80.84, H 10.18.  
Gef. » 80.63, 80.69, » 9.99, 9.90.

In eine Kältemischung gestellt, erstarrt der Kohlenwasserstoff zu feinen, weißen Nadeln, welche bei 20—22° schmelzen, bei Zimmertemperatur verflüssigen sie sich rasch.

Wird dieser Kohlenwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit Ozon behandelt, so erhält man in einer Ausbeute von 85% der Theorie reines Campherchinon.

<sup>1)</sup> Wir möchten die Bezeichnung »Methyl-methylen-campher« nicht ganz fallen lassen, da in der Abhandlung von Rupe und Iselin (l. c.) alle Derivate vom »Methylen-campher« abgeleitet wurden.

Polarisation:  $d_4^{20} = 0.8870$ .

C	D	E <sup>1)</sup>	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	$\lambda_\alpha$
$[\alpha] = 154.0^\circ$	203.4	252.1	362.6	2.35	208.6	590.8

Zum Vergleiche seien die Eigenschaften der drei bisher nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Methyl-methylen-campher zusammengestellt:

	Sdp.	Schmp.	$d_4^{20}$	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_O}$	$\lambda_\alpha$
Haller und Minguin	10 mm: 110—115°	—	—	+113°	—	—
Rupe und Iselin	12 mm: 109—110°	28—29°	0.8841	+178.58°	2.26	604
Rupe und Burckhardt	10 mm: 101—102°	20—21°	0.8870	+203.4°	2.35 <sup>2)</sup>	591 <sup>3)</sup>

Einwirkung von Diazoniumsalzen auf »Methylen-campher-essigsäure«: [Formazyl-methylen]-3-campher (Formel X).

Zu einer Lösung von 1 g der Säure in der berechneten Menge Sodalösung wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 2 Mol. frisch bereiteter Diazoniumchloridlösung gegeben. Nach Zufügen von Natronlauge fällt ein zinnoberroter Körper aus, dessen Menge sich nach 12-stündigem Stehen bedeutend vermehrte. Die alkalische Flüssigkeit wurde abdekantiert, der Niederschlag mit kalt gesättigter Acetalösung geschüttelt, abgesogen und gut ausgewaschen. Nach längerem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bildet der Farbstoff ein rotes, amorphes Pulver, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien oder Carbonaten. Es hat den Schmp. 152—154°.

0.2132 g Sbst.: 27.19 ccm N (22°, 738 mm). — 0.1870 g Sbst.: 24.02 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{24}H_{26}ON_4$ . Ber. N 14.51. Gef. N 13.94, 14.12.

Nach kurzem Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure macht die anfangs blaugrüne Lösung einer schmutzig braunen Platz, beim

<sup>1)</sup>  $\lambda = 546.3 \mu\mu$ .

<sup>2)</sup> Das Mittel für die Abkömmlinge des Methylen-camphers = 2.31.

<sup>3)</sup> » » » » » » » » = 596.



Eingießen in Wasser fällt ein Körper in gelbgrünen Flocken aus, vermutlich ein Triazinderivat des Methylen-camphers.

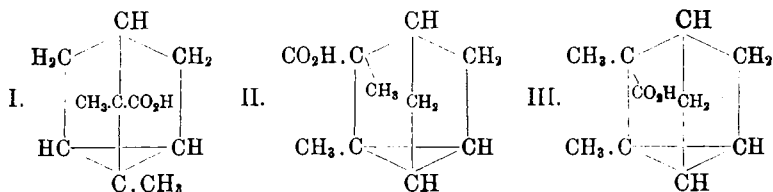
Versetzt man eine Lösung von Methylen-campher-essigsäure mit Diazobenzolsulfosäure, bei Gegenwart von Alkali, so wird die Lösung — die Kuppelung geht langsam vor sich — allmählich tief heidelbeerfarben. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Essigsäure schwach sauer gemacht. Seide wird in diesem Bade hellweinrot, Wolle tief rostrot (Tango) gefärbt, Wolle kann die Flotte vollkommen ausziehen <sup>1)</sup>).

Arbeitet man analog mit »Phenyl-isocrotonsäure«, so erhält man mit Diazobenzolsulfosäure eine dunkelrotbraune Farbstofflösung, welche im sauren Bade Wolle gelb bis hell-orange anfärbt.

## 269. H. Rupe und W. Tomi: Eine isomere Teresantalsäure.

(Eingegangen am 7. Oktober 1916.)

In den alkoholischen Verseifungslaugen des ostindischen Sandelholzöles wurde etwa gleichzeitig von H. v. Soden und Fr. Müller <sup>2)</sup>, sowie von M. Guerbet <sup>3)</sup> die feste krystallisierende Teresantalsäure aufgefunden. Die Eigenschaften und Umsetzungen der Säure wurden von v. Soden und Müller schon recht genau studiert. Die Aufklärung über die Konstitution dieser interessanten Substanz verdanken wir Semmler und seinen Schülern <sup>4)</sup>. Diese Arbeiten wurden hauptsächlich mit den Umwandlungs- und Abbauprodukten der Säure, dem Santalolen und den Kohlenwasserstoffen, den Santenen, ausgeführt. Die Teresantalsäure besitzt demnach die Struktur einer tricyclischen Verbindung und zwar bevorzugt Semmler den »Campher«-Typus (I.).



<sup>1)</sup> Über Farbstoffe aus Formazylverbindungen vergl. Fichter und Schieß, B. 33, 747 [1901].

<sup>2)</sup> H. v. Soden und Fr. Müller, Ar. 238, 353 [1900].

<sup>3)</sup> M. Guerbet, C. r. 1900, I, 417.

<sup>4)</sup> Semmler und Bartelt, B. 40, 4465, 4594 [1907]; 41, 125, 385 [1908]. — Semmler, B. 43, 1893 [1910]. — Semmler und Zaar, B. 44, 462 [1911].