

**38. E. Wedekind, D. Schenk und R. Stüsser: Umwandlung von *d*- und *l*-Campher-sulfochlorid in 10-*d*- und -*l*-Chlorsulfoxyd-campher; die Konstitution der Ketopinsäure und der Reychlerschen Campher-sulfonsäure.**

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 16. Januar 1923.)

Vor einiger Zeit haben Wedekind und Schenk gezeigt<sup>1)</sup>, daß die Tertiärbasen-Reaktion bei ihrer Anwendung auf einfache Sulfochloride nicht die erwarteten, den Ketenen analogen »Sulfene« liefert; vielmehr führt die Einwirkung von Triäthylamin auf Benzylsulfochlorid unter spontanem Zerfall des vermutlich zunächst gebildeten Sulfens  $C_6H_5 \cdot CH:SO_2$  zu Stilben und Schwefeldioxyd. Toluol-*p*-sulfochlorid reagiert mit Triäthylamin überhaupt nicht merklich. Wir haben uns deswegen komplizierteren Sulfochloriden zugewandt in der Hoffnung, bei der Umsetzung mit Triäthylamin oder anderen starken tertiären Basen entweder ein Sulfen oder ein schwefelhaltiges Umwandlungsprodukt desselben fassen zu können.

Zu dem Zweck haben wir zunächst das Verhalten des Chlorides der *d*-Campher-sulfonsäure von Reychler<sup>2)</sup> gegen Tertiärbasen studiert, welche von diesem Forscher als  $\alpha$ -Sulfonsäure, von Armstrong und Lowry<sup>3)</sup> als  $\beta$ -Sulfonsäure bezeichnet wird. Ohne zunächst in eine Diskussion der Konstitution der Reychlerschen Campher-sulfonsäure einzutreten, seien zunächst die bei der Einwirkung des Sulfochlorides auf Triäthylamin und Pyridin gemachten Beobachtungen mitgeteilt und erörtert.

Es zeigte sich zunächst, daß auch hier sofort Chlorwasserstoff aus dem Molekül des Säurechlorides abgespalten wird, aber, wie sich übereinstimmend in allen Versuchen ergab, stets nur die Hälfte der berechneten Menge. Es mußte somit mit einem abnormen Reaktionsverlauf gerechnet werden: tatsächlich zeigte die Untersuchung des eigentlichen Umsetzungsproduktes, daß in demselben eine Verbindung vorliegt, welche durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Campher-sulfochlorid entstanden zu denken ist; sie hat die Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}O_2S \cdot Cl$ .

Zunächst lag der Gedanke nahe, daß analog der Bildung von *p*-Cymol aus Campher bei der Behandlung mit wasser-entziehenden Mitteln (Phosphorpentoxyd bzw. Phosphorpentasulfid) auch hier eine Aufspaltung der Brücke stattgefunden hätte und ein Cymol-Derivat entstanden wäre. Dagegen sprach aber die Tatsache, daß das Reaktionsprodukt optisch-aktiv ist, und zwar stärker als *d*-Campher-sulfochlorid selbst. Die Molekulargewichts-Bestimmungen zeigten ferner, daß auch keine Kondensation zwischen zwei oder mehreren ungesättigten Komplexen eingetreten war. Auf der anderen Seite besitzt das Umsetzungsprodukt nicht mehr die Eigenschaften eines Sulfochlorides: das Chlor ist vielmehr relativ fest gebunden: es wird selbst durch Silberoxyd und durch Kochen mit Silbernitrat-Lösung nicht herausgenommen. Die Verbindung besitzt auch keine sauren Eigenschaften.

<sup>1)</sup> B. 44, 198 ff. [1911].

<sup>2)</sup> Bl. [3] 19, 120 ff. [1898].

<sup>3)</sup> Soc. 81, 1469 ff.

Als zweites, regelmäßig auftretendes Reaktionsprodukt wurde das Triäthylamin-Salz der *d*-Campher-sulfonsäure erhalten, und zwar in einer Menge, welche der Hälfte der angewandten Menge Base entspricht (die andere Hälfte tritt als salzsaures Triäthylamin bei der eigentlichen Umsetzung auf).

Danach ist die Wirkung der tertiären Base auch hier zunächst als chlorwasserstoff-abspaltend aufzufassen (bereits der erste Tropfen Triäthylamin ruft in einer ätherischen Lösung des Campher-sulfochlorides einen Niederschlag von salzsaurem Triäthylamin hervor). Die Reaktion kann aber offenbar deswegen nicht vollständig werden, weil das zunächst gebildete »Sulfen« eine so starke Tendenz zur Aufnahme von 1 Mol. Wasser hat, daß es die Bestandteile desselben in dem vollständig wasserfrei gehaltenen Reaktionsgemisch dem noch unveränderten Campher-sulfochlorid entnimmt. So wird es verständlich, daß die Hälfte der angewandten Menge Campher-sulfochlorid als Campher-sulfonsäure bzw. deren Triäthylamin-Salz erscheint, während die andere Hälfte in ein neues, eigenartiges Produkt übergeht, welches wir aus weiter unten anzuführenden Gründen *d*-Chlorsulfoxyd-campher nennen.

Die Umsetzung kann danach durch folgende Gleichung dargestellt werden  
 2 Mol. Campher-sulfochlorid + 2 Mol. Triäthylamin = 1 Mol. Chlorsulfoxyd-campher + 1 Mol. campher-sulfonsaures Triäthylamin + 1 Mol. salzsaures Triäthylamin. — Als hypothetisches Zwischenprodukt ist hierbei das »Sulfen«  $C_{10}H_{14}O.SO_2$  ( $C_{10}H_{15}O.SO_2Cl - HCl$ ) gedacht, welches mit dem einem weiteren Mol. Campher-sulfochlorid entzogenen Wasser-Molekül nach der Gleichung:  $C_{10}H_{14}O.SO_2 + H_2O = C_{10}H_{15}O.SO_2H$  Campher-sulfonsäure zurückbildet. Der Vorgang der Wasser-Entziehung nach der Gleichung  $C_{10}H_{15}O.SO_2Cl - H_2O = C_{10}H_{13}O.SOCl$  (Chlorsulfoxyd-campher) läßt sich durch andere wasser-entziehende Mittel (Phosphor-pentoxyd<sup>4)</sup> usw.) nicht verwirklichen.

Zu bemerken ist noch, daß in diesem Falle auch Pyridin<sup>5)</sup> statt Triäthylamin verwendet werden kann: Die Umsetzung verläuft ganz analog, nur erhält man außer den Hauptprodukten (Chlorsulfoxyd-campher, salzsaurem Pyridin und campher-sulfonsaurem Pyridin) noch eine geringe Menge eines braunen, amorphen Produktes, dessen Natur wegen der geringen Ausbeute nicht aufgeklärt werden konnte. Die Entstehung desselben hängt aber wohl zusammen mit dem Auftreten von Schwefeldioxyd, dessen Mengen zwar äußerst gering sind, aber doch darauf hinweisen, daß in einer Nebenreaktion das hypothetische Sulfen einen Zerfall erleidet, wie bei der eingangs erwähnten Umsetzung von Benzylsulfochlorid mit Triäthylamin.

Für die Beurteilung der Konstitution des Hauptproduktes, des Chlorsulfoxyd-camphers, kommen folgende Momente in Betracht: Das Chlor ist, wie schon erwähnt, so fest gebunden, daß eine Wanderung des Chloratoms von Schwefel zum Kohlenstoff angenommen werden muß. Der Beweis hierfür würde erbracht sein, wenn es gelingt, die Schwefelgruppe unabhängig vom Chloratom aus dem Molekül abzuspalten. Die üblichen Methoden zur Abspaltung der Sulfogruppe aus aromatischen Verbindungen versagten hier aber vollständig, selbst mehrstündige Behandlung mit stark überhitztem Wasserdampf war erfolglos, ebenso mehrstündiges

<sup>4)</sup> Auch bei gelindem Erwärmen tritt keine Reaktion ein, bei stärkerem Erhitzen dagegen völlige Verkohlung.

<sup>5)</sup> Bei fast allen bisher studierten »Tertiärbasen-Reaktionen« hat sich Pyridin als unbrauchbar erwiesen.

Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 80°; beim Erhitzen in der Kalischmelze trat völlige Zersetzung ein.

Daraus ergab sich, daß in unserem Umsetzungsprodukt auch der Charakter der Sulfogruppe völlig verloren gegangen war, so daß der Schluß völlig berechtigt erschien, daß das zur Wasser-Abspaltung erforderliche Sauerstoff-Atom im Campher-sulfochlorid der Sulfogruppe entstammt. Diese Annahme konnte erst als berechtigt angesehen werden, wenn es gelang, die unveränderte Carbonylgruppe im Chlorsulfoxyd-campher nachzuweisen. Als zu dem Zweck die Einwirkung von Phenyl-hydrazin studiert wurde, zeigte sich überraschenderweise, daß schon bei gelinden Erwärmen das bisher als so widerstandsfähig erkannte Chloratom quantitativ als Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von salzsaurem Phenyl-hydrazin abgespalten wurde, während der verbleibende Rest in der erwarteten Weise mit dem überschüssigen Phenyl-hydrazin reagierte. Jedenfalls war zunächst die unveränderte Carbonylgruppe nachgewiesen, und es handelte sich jetzt hauptsächlich darum zu ermitteln, wohin das Chlor vom Schwefel gewandert ist. Zu dem Zweck wurde der Chlorsulfoxyd-campher durch Kochen mit verd. Salpetersäure oxydiert. Hierbei wurde die Schwefelgruppe quantitativ als Schwefelsäure abgespalten unter Bildung von drei Verbindungen, welche sämtlich schwefel-frei, von denen aber zwei noch chlor-haltig waren, während die dritte sich auch als chlor-frei erwies. Nur die erste und die dritte Verbindung erwiesen sich als einheitlich und zur näheren Untersuchung geeignet. Die erste Verbindung, welche auch in größerer Menge entstand, war stickstoff-haltig und hatte die Zusammensetzung eines Dinitro-chlor-camphers. Damit war bewiesen, daß das eigentliche Campher-Skelett im Chlorsulfoxyd-campher im wesentlichen unverändert vorhanden ist, und daß ferner das Chloratom, wie schon früher wahrscheinlich gemacht war, sich an einem Kohlenstoffatom befinden muß. Es sei hierbei daran erinnert<sup>6)</sup>, daß Campher als solcher sich nicht nitrieren läßt, wohl aber die halogensubstituierten Campher-Abkömmlinge. Nitro-halogen-campher, bei denen das Halogen und die Nitrogruppe an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, gehen gewöhnlich bei vorsichtiger Reduktion; z. T. auch bei Einwirkung von kalten Alkalien, in Nitro-campher-Derivate über, während die an verschiedenen Kohlenstoffatomen substituierten Nitro-halogen-campher diese Umwandlung entweder gar nicht oder nur unvollständig zeigen. Der Versuch, unseren Chlorsulfoxyd-campher durch Kochen mit Kupferzink in alkoholischer Lösung in einen Dinitro-campher überzuführen, verlief ergebnislos; auch durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge läßt sich nur eine teilweise Halogen-Abspaltung erreichen.

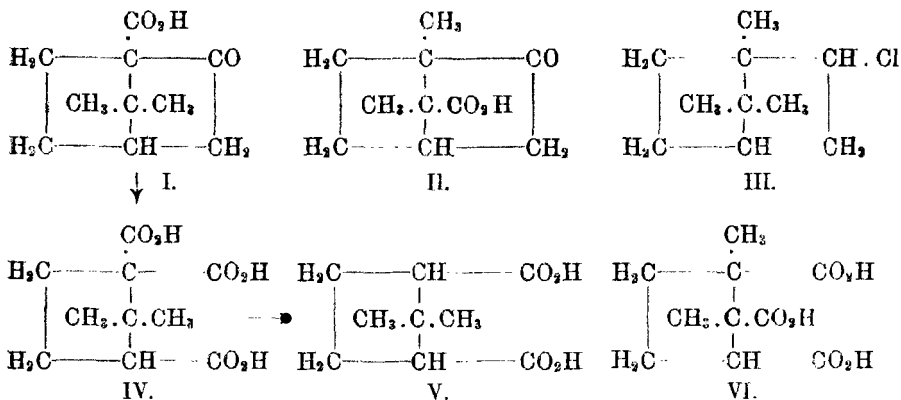
Die Entscheidung für die Aufklärung der Konstitution des Chlorsulfoxyd-camphers brachte die Untersuchung des oben erwähnten dritten Einwirkungsproduktes mit Salpetersäure, welches sich als eine Säure erwies, und zwar als die bereits bekannte Ketopinsäure; diese kann, wie sich später zeigte, auch durch Oxydation des Chlorsulfoxyd-camphers mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gewonnen werden.

Eine nicht unerhebliche Schwierigkeit ergab sich allerdings dadurch, daß die Konstitution der Ketopinsäure von den Entdeckern, Gilles und

<sup>6)</sup> vergl. B. 22, R. 266 [1889], 23, R. 115 [1890], 29, R. 270 [1896], 37, 2077 [1904].

Renwick<sup>7)</sup>, offen gelassen wurde. Die genannten Autoren haben die *d*-Ketopinsäure,  $C_{10}H_{14}O_3$ , aus Pinen-Hydrochlorid durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure dargestellt und zwar als optisch-inaktive Säure vom Schmp.  $234^\circ$ , während die von uns aus Chlorsulfoxyd-campher gewonnene Säure optisch-aktiv ist, und zwar rechts- bzw. linksdrehend, je nachdem man vom *d*- oder *l*-Chlorsulfoxyd-campher ausgeht. Gilles und Renwick geben ferner  $146^\circ$  als Schmelzpunkt des Phenyl-hydrazons ihrer inaktiven Säure an, während unser aktives Phenyl-hydrazon bei  $150.5^\circ$  schmilzt. Nachdem wir aus *l*-Borneol, *l*-Campher und daraus über die Reychlersche *l*-Campher-sulfonsäure den *l*-Chlorsulfoxyd-campher, die *l*-Ketopinsäure und das *l*-Ketopinsäure-phenylhydrazon dargestellt hatten, erhielten wir durch Umkrystallisieren gleicher Mengen der optischen Antipoden das inaktive Phenyl-hydrazon vom Schmp.  $126.5^\circ$ . Dieser Schmelzpunkt stimmt also nicht mit dem von Gilles und Renwick angegebenen überein. Zur Kontrolle stellten wir die inaktive Ketopinsäure aus *d*-Pinen-Hydrochlorid dar und fanden, daß ihr Phenyl-hydrazon bei  $126^\circ$  schmilzt und identisch ist mit dem durch Mischen der Antipoden hergestellten Produkt. Die obige Angabe von Gilles und Renwick beruht sonach wahrscheinlich auf einen Druckfehler (vermutlich soll es  $126^\circ$  heißen statt  $146^\circ$ ). Jedenfalls ist die von uns aus Chlorsulfoxyd-campher erhaltene Säure identisch mit der *d*-Ketopinsäure<sup>8)</sup> von Gilles und Renwick aus Pinen-Hydrochlorid<sup>9)</sup>).

Die von den genannten Autoren nicht näher diskutierte Konstitution der Ketopinsäure kann folgendermaßen festgestellt werden: für eine einbasische Ketonsäure des Camphers von der Formel  $C_{10}H_{14}O_3$ , die durch Oxydation von Pinen-Hydrochlorid (III) entstanden ist, können wohl nur die folgenden beiden Konstitutionsformeln (I und II) in Betracht kommen:



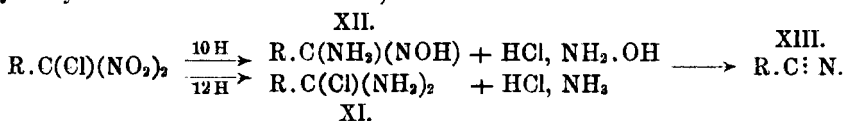
<sup>7)</sup> Soc. 69, 1397, 1402 [1897].

<sup>8)</sup> *d*-Ketopinsäure nannten sie die inaktive Säure, weil sie aus dem *d*-Pinen-Hydrochlorid dargestellt wurde; doch muß diese Bezeichnung für die inaktive Säure ausscheiden, da jetzt die aktiven bekannt sind.

<sup>9)</sup> Die englischen Autoren haben auch die inaktive Ketopinsäure mit Hilfe des Strychnin-Salzes in die aktiven Komponenten gespalten; zahlenmäßige Angaben konnten wir aber in der Literatur nicht finden, so daß eine Identifikation mit Hilfe der polarimetrischen Konstanten nicht möglich war.



Daß das Chlor im Chlorsulfoxyd-campher an Kohlenstoff gebunden ist, wurde schon oben bewiesen; daß in dem durch Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Dinitro-chlor-campher (X) die beiden Nitrogruppen und das Chlor an dasselbe Kohlenstoffatom 10 gebunden sind, geht daraus hervor, daß dieses durch Erhitzen mit Wasser oder Kalkmilch im Bombenrohr in Ketopinsäure und durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Ketopinsäurenitril übergeht; letzteres ist optisch-aktiv im Sinne des Ausgangsmaterials und kann durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in Ketopinsäure übergeführt werden. Die Umwandlung des Dinitro-chlor-camphers in Ketopinsäurenitril kann nur durch Annahme von Zwischenprodukten erklärt werden; als solche kämen in Betracht ein Diamino-chlor-campher (XI), der durch Abspaltung von Chlorammonium in das Nitril (XIII) übergeht oder ein Amidoxim (XII), das unter Abspaltung von Hydroxylamin das Nitril liefert<sup>16)</sup>:



Da in der Reduktionsflüssigkeit sowohl Ammoniak als auch Hydroxylamin nachweisbar sind, so laufen anscheinend beide Vorgänge nebeneinander her. Das Verhalten des 10.10-Dinitro-10-chlor-camphers erinnert im übrigen an dasjenige des Dinitro-chlor-methans, vor allem in seiner Beständigkeit gegen freies Alkali und in der Entwicklung von Stickoxyden beim Erhitzen auf die Zersetzungstemperatur; Dinitro-brom-methan liefert übrigens bei energischer Reduktion Blausäure, Ammoniak und Bromwasserstoff<sup>17)</sup>.

Über Verhalten und Konstitution des Chlorsulfoxyd-camphers (IX) ist noch Folgendes anzuführen: Ungewöhnlich ist zweifellos die an Kohlenstoff doppelt gebundene Gruppe :S:O; auch sollte die Verbindung sich wie ein Säurechlorid verhalten, während sie tatsächlich in der Kälte gegen Alkali beständig ist. Jedoch erfolgt in der Wärme Bildung von Chlorkalium, welches mit alkoholischem Kali sofort unter starker Selbsterwärmung entsteht. Auch Ammoniak reagiert mit alkoholischen und ätherischen Lösungen des Chlorsulfoxydes sofort, doch konnten dabei ebensowenig wie bei der Einwirkung von alkoholischem Kali krystallisierte Umwandlungsprodukte erhalten werden. Für die Säurechlorid-Natur spricht noch der Umstand, daß beim Kochen der alkoholischen Lösung des Chlorsulfoxydes mit Bariumcarbonat ein ester-artig riechendes Öl entsteht, das leider nicht zum Krystallisieren zu bringen war und auch nicht unzersetzt destillierte. Für die Beurteilung der Bindungsart des Schwefels bzw. der Gruppe S:O sind folgende Beobachtungen von Interesse: Auf Zugabe von etwas alkalischer Bleilösung zu einer Auflösung des Chlorsulfoxydes in methylalkoholischem Kali entsteht ein rostbrauner Niederschlag, der beim Erhitzen sofort dunkler und schließlich schwarz wird; beim Ansäuern tritt der Geruch von Schwefelwasserstoff auf. Bemerkenswert ist auch das Auftreten von krystallinischem Schwefel<sup>18)</sup> im Kühler beim Behandeln

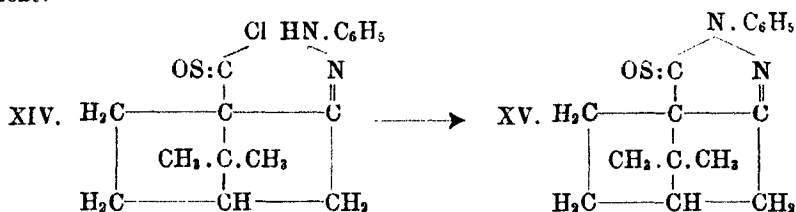
<sup>16)</sup> In diesem Schema bedeutet R den Norcampher-Rest.

<sup>17)</sup> vergl. Villiers, Bl. [4] 41, 282.

<sup>18)</sup> Ob hierbei ein teilweiser Zerfall der Gruppe >C:S:O in CO und S angenommen werden darf, muß zunächst unentschieden bleiben.

des Sulfoxydes mit Wasserdampf sowie nach mehrtägigem Stehen in einer Lösung von methylalkoholischem Ammoniak. Auch bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sich der Chlorsulfoxyd-campher; in dem wäßrigen Anteil lassen sich schweflige Säure und Salzsäure nachweisen. Den Chlorsulfoxyd-campher könnte man danach als ein Sulfoxyd auffassen, in dem die Gruppe  $:S:O$  mit beiden Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, während in den bekannten Sulfoxyden der Schwefel mit zwei Kohlenstoffatomen verknüpft ist. Ein derartig konstituiertes Sulfoxyd müßte sich bei der Oxydation anders verhalten als die bisher bekannten Sulfoxyde, welche dabei in Sulfone  $(:C:)_2SO_2$  übergehen. Tatsächlich wird der Chlorsulfoxyd-campher von demjenigen Oxydationsmittel (Permanganat in Eisessig-Lösung), das zur Überführung in Sulfone vorzugsweise benutzt wird, zwar angegriffen, aber, unter Abspaltung<sup>19)</sup> der  $SO$ -Gruppe als Schwefelsäure, in Ketopinsäure verwandelt. Dies Verhalten spricht für die von uns angenommene Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung  $:C:S:$ , die durch das Oxydationsmittel gesprengt wird. Andererseits wird der Chlorsulfoxyd-campher durch 20-proz. Wasserstoffsulfoxyd in Eisessig (Darstellungsweise von Sulfoxyden aus Sulfiden und Thiolen) nicht angegriffen.

Mag man nun unseren Chlorsulfoxyd-campher als chlor-substituiertes Sulfoxyd oder als Chlorid einer Säure (Ketopinsäure, in welcher das doppelt gebundene Sauerstoffatom durch die Gruppe  $SO$  ersetzt ist) auffassen, jedenfalls dürfte obige Formulierung (IX) die einzige sein, welche allen bisherigen Beobachtungen gerecht wird. In dieser Beziehung verdient besonders hervorgehoben zu werden, wie elegant sich hierdurch das Endergebnis der Umsetzung mit Phenyl-hydrazin erklären läßt, welche, wie schon oben erwähnt, unter Chlorwasserstoff-Abspaltung erfolgt; hierbei bildet sich wohl zunächst das normale Phenyl-hydrazon (XIV), welches sofort unter Verlust von Chlorwasserstoff den Pyrazolonring (XV) schließt:



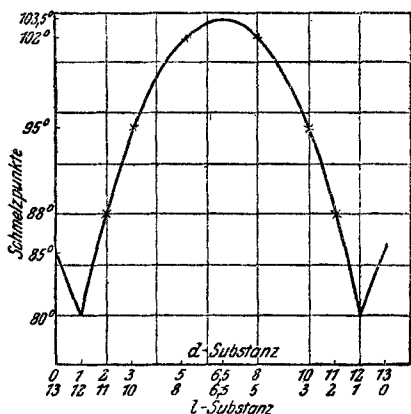
Es liegt also ein eigenartiges Pyrazolon-Derivat vor, in welchem der Sauerstoff der Carbonylgruppe durch  $SO$  ersetzt ist und das vorläufig als *Nor-camphoryl-sulfoxyd-N-phenyl-pyrazolon* bezeichnet sei. Bemerkenswert ist, daß der später zu beschreibende  $\pi$ -Chlorsulfoxyd-campher, welcher die Gruppe  $SOCl$  an einem der inneren Methyl-Kohlenstoffatome enthält, ein normales Phenyl-hydrazon liefert, das keinerlei Neigung zur Chlorwasserstoff-Abspaltung zeigt; hier fehlt eben die Möglichkeit zur Bildung eines Fünfringes.

Alle bisherigen Angaben und Beobachtungen beziehen sich auf den *d*-Chlorsulfoxyd-campher ( $[\alpha]_D$  in Benzol =  $+58.34^\circ$ ); ausgehend vom

<sup>19)</sup> Ein Sulfon vom Typus  $>C:SO_2$  scheint danach nicht beständig sein.

*l*-Campher (aus *l*-Borneol) haben wir auch den *l*-Chlorsulfoxyd-campher über das *l*-Campher-sulfochlorid<sup>20)</sup> dargestellt. Dadurch wurde es uns möglich auch den *racem.* Chlorsulfoxyd-campher zu gewinnen.

Durch Umkrystallisieren gleicher Teile *d*- und *l*-Chlorsulfoxyd-campher erhält man den inaktiven Chlorsulfoxyd-campher. Dieser schmilzt bei 103.5°, also 18.5° höher als die



Komponenten (Schmp. 85°). Um festzustellen, ob diese Verbindung eine pseudoracemische Verbindung oder ein echtes Racemat darstellte, wurde die Schmelzpunktskurve des Chlorsulfoxyd-camphers aufgenommen. Gleiche Mengen der Antipoden wurden in gleichen Volumina Chloroform gelöst, dann bestimmte, mit der Bürette abgemessene Volumina miteinander gemischt und bei 50° eingedampft. So wurden 9 Mischungen erhalten, deren Mischungsverhältnisse und Schmelzpunkte aus nebenstehendem Diagramm zu sehen sind.

Die Kurve ist die für die Racemate<sup>21)</sup> charakteristische, insofern als zwei Schmelzpunkte (80°) gefunden wurden, die tiefer (5°) lagen als die der Komponenten. Der inaktive Chlorsulfoxyd-campher vom Schmp. 103.5° muß also als Racemat angesehen werden. Dafür spricht auch der Umstand, daß beim Vermischen von gesättigten Benzol-Lösungen der Antipoden das Racemat unter Temperatur-Erhöhung auskrystallisiert.

Ein Überblick über die ganze Reaktionsfolge auf Grund der von uns studierten Tertiärbasen-Reaktion zeigt, daß alle Umwandlungen ausschließlich am Kohlenstoffatom 10 des Campher-Moleküls erfolgen. Dieses wird auch in keiner Verbindung asymmetrisch, so daß keine neuen Isomeren auftreten; die Drehwerte in der *d*- und *l*-Reihe (Chlorsulfoxyd-campher, Dinitro-chlor-campher, Ketopinsäure und Ketopinsäurenitril) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich (vergl. die nachstehende Tabelle).

Endlich ergibt sich aus unseren Versuchen noch eine wertvolle Schlußfolgerung für die Konstitution der als Ausgangsmaterial benützten Reycklerschen Campher-sulfonsäure, über die bisher noch Unsicherheit herrschte. Reyckler<sup>22)</sup> selbst bezeichnete sie als  $\alpha$ -Sulfonsäure (XVI); jedoch wiesen Armstrong und Lowry<sup>23)</sup> bereits nach, daß diese Auffassung unhaltbar ist, weil Reycklers Säure bei der Oxydation keine Camphersäure gibt, und der aus ihrem Sulfobromid hergestellte Brom-campher bei der Oxydation<sup>23)</sup> Brom-camphersäure liefert, wobei zugleich Isocamphoronsäure (XVII)<sup>24)</sup> entsteht. Diese Tatsache läßt nach Armstrong und Lowry nur die zwei Möglichkeiten der Bindung des Broms

<sup>20)</sup> ebenso auch *l*-Dinitro-chlor-campher, *l*-Ketopinsäure, und *l*-Ketopinnitril (s. u.).

<sup>21)</sup> vergl. W. Meyerhoffer, Gleichgewichte der Stercomeren, S. 65 [1906].

<sup>22)</sup> Bl. [3] 19, 122 ff.; C. 1898, I 619. <sup>23)</sup> Soc. 81, I 1469 ff.

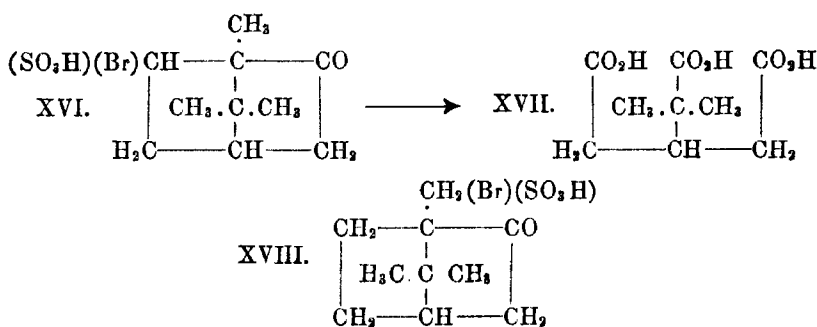
<sup>24)</sup> Diese Konstitutionsformel stammt von F. Tiemann (B. 29, 2612 [1896]). A. v. Baeyer (B. 29, 2775 [1896]) schreibt der Isocamphoronsäure eine andere Konstitution zu, welche nicht gegen die  $\alpha$ -Substitution des Broms sprechen würde.



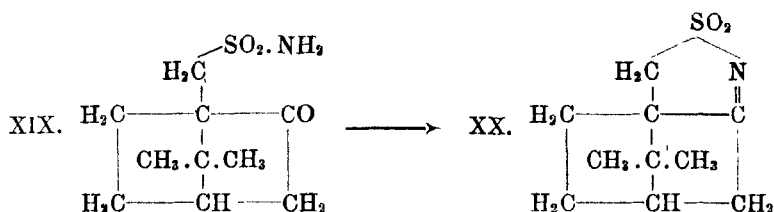
und somit auch der Sulfogruppe am Kohlenstoffatom 6 (XVI) oder Kohlenstoffatom 10 (XVIII) bestehen.

Verbindung	Substanz in g	$\alpha$ Mittelwert aus 8 Bestimmungen	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
<i>d</i> -Chlorsulfoxyd-campher . .	0.1081	0.63	+ 58.28	135.5	Benzol
<i>l</i> -Chlorsulfoxyd-campher . .	0.1163	0.675	— 58.04	135.0	„
<i>d</i> -Chlorsulfoxyd-campher . .	0.1388	1.89	+ 136.2	316.7	Chloroform
<i>l</i> -Chlorsulfoxyd-campher . .	0.1395	1.90	— 136.2	316.8	„
<i>d</i> -Dinitro-chlor-campher . .	0.1151	0.605	+ 52.56	145.3	Benzol
<i>l</i> -Dinitro-chlor-campher . .	0.1151	0.60	— 52.13	144.1	„
<i>d</i> -Dinitro-chlor-campher . .	0.1379	0.765	+ 55.47	153.4	Chloroform
<i>l</i> -Dinitro-chlor-campher . .	0.1147	0.785	— 55.40	153.2	„
<i>d</i> -Ketopinsäure . . . . .	0.3034	0.85	+ 28.02	51.0	Benzol
<i>l</i> -Ketopinsäure . . . . .	0.2422	0.67	— 27.67	50.32	„
<i>d</i> -Ketopinsäurenitril . . . .	0.1131	0.80	+ 26.45	43.12	Chloroform
<i>l</i> -Ketopinsäurenitril . . . .	0.1044	0.2725	— 26.10	42.55	„
<i>l</i> -Campher-sulfochlorid . . .	0.3324	1.045	— 31.44	78.78	„

(Alle Messungen wurden in 10 ccm Lösungsmittel bei 1-dcm-Rohrlänge und 18° ausgeführt.)



Armstrong und Lowry entschieden sich für Formel XVI, weil nach ihrer Ansicht die beobachtete Aufspaltung des Campher-Ringes bei Annahme des Broms am Kohlenstoffatom 6 leichter zu erklären sei, als am Kohlenstoffatom 10; dementsprechend bezeichneten sie die Reycklersche Campher-sulfonsäure als  $\beta$ -Sulfonsäure und ihre Abkömmlinge als  $\beta$ -Campher-Derivate. Die in der vorliegenden Arbeit berichteten Tatsachen können nun keinen Zweifel darüber lassen, daß in Wirklichkeit die zweite von Armstrong und Lowry erwogene Möglichkeit (XVIII) zutreffend ist, denn, wenn wie eben gezeigt, alle Abwandlungen des Campher-sulfochlorids sich am Kohlenstoffatom 10 abspielen und schließlich zur Ketopinsäure, deren Konstitution jetzt bekannt ist, führen, so muß sich auch die Sulfogruppe der Reycklerschen Campher-sulfonsäure am Kohlenstoffatom 10, also außerhalb des Ringsystems, befinden. Mit dieser Auffassung steht im besten Einklange die schon lange bekannte leichte Bildung eines inneren Anhydrides (XX) des Campher-sulfonsäure-amides (XIX); hierbei kann sich nämlich nach folgendem Schema ein heterocyclischer Fünfring bilden:



Mit der Bestimmung der Konstitution der Reychlerschen Campher-sulfonsäure ist im allgemeinen auch die Konstitution der sich von ihr ableitenden Verbindungen festgestellt; es sind hauptsächlich folgende Campher-Abkömmlinge<sup>25)</sup>, deren Konstitution als 10-Derivate sich aus unseren Darlegungen ergibt:

- |   |  |   |
|---|--|---|
| 1.  | <i>d</i> - $\beta$ -Campher-sulfonsäure-chlorid . . . . .        | Schmp. 67—68°; $[\alpha]_D + 31.11^\circ$ . |
| 2.  | <i>l</i> - $\beta$ -Campher-sulfonsäure-chlorid . . . . .        | » 67—68°; $[\alpha]_D - 31.44^\circ$ .      |
| 3.  | <i>d</i> - $\beta$ -Campher-sulfonsäure-bromid . . . . .         | » 93°; $[\alpha]_D + 26^\circ$ .            |
| 4.  | <i>d</i> - $\beta$ -Campher-sulfonsäure-amid . . . . .           | » 132°.                                     |
| 5.  | Anhydrid von <i>d</i> - $\beta$ -Campher-sulfonsäure . . . . .   | » 220°.                                     |
| 6.  | <i>d</i> - $\beta$ -Campher-sulfonsäure-oxim . . . . .           | » 177—178°.                                 |
| 7.  | <i>d</i> - $\beta$ -Campher-sulfonsäure-phenylhydrazon . . . . . | » 235.                                      |
| 8.  | <i>d</i> -Chlor-campher . . . . .                                |   |
| 9.  | <i>d</i> -Brom-campher . . . . .                                 | » 78°; $[\alpha]_D + 18^\circ$ .            |
| (8. und 9. durch Erhitzen der Sulfonsäure-halogenide erhalten.) |  |   |
| 10.   | <i>d</i> - $\beta$ -Brom-campher-oxim . . . . .                  | Schmp. 156°.                                |
| 11.   | <i>d</i> - $\beta$ -Brom-campher-säure . . . . .                 | » 208—210°.                                 |
| (11. durch Oxydation von 9.)                                    |  |   |
| 12.   | Campher- $\beta$ -thiol . . . . .                                | Schmp. 66°; $[\alpha]_D + 6^\circ$ .        |
| (12. entsteht durch Reduktion von 2.)                           |  |   |
| 13.   | Acetylverbindung von Campher- $\beta$ -thiol . . . . .           | Schmp. 38°.                                 |
| 14.   | Campher- $\beta$ -disulfid . . . . .                             | » 224°.                                     |
| (14. durch Oxydation von 12.)                                   |  |   |

Außerdem kämen noch verschiedene  $\alpha$ -Substitutionsprodukte, wie  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -campher-sulfonsäure und deren Derivate, in Betracht. Die Auffassung des » $\beta$ -Brom-campher« als 10- oder » $\omega$ -Brom-campher« hat auf ganz anderem Wege durch eine letzthin erschienene Arbeit von P. Lipp<sup>26)</sup> eine willkommene Bestätigung erfahren.

## Beschreibung der Versuche.

$\alpha$ -Chlorsulfoxyd-campher.

### 1. Darstellung mit Hilfe von Triäthylamin.

In einem mit Rückflußkühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr versehenen Erlenmeyer-Kolben, in dem die Luft durch trocknen Wasserstoff verdrängt war, wurden zu 11 g (Theorie = 10 g) Triäthylamin — zur Verstärkung der Reaktion wurde kein Lösungsmittel angewandt — 25 g *d*-Campher-sulfochlorid allmählich eingetragen. Es fand sogleich heftige Reaktion statt unter bedeutender Wärmeentwicklung, so daß stark gekühlt werden mußte. Es hatte sich eine gelbrote schmierige Masse gebildet. Nach

<sup>25)</sup> vergl. O. A s c h a n, Alicyclische Verbindungen, 1905.

<sup>26)</sup> vergl. J. pr. [2] 105, Bredt-Jubiläumsheft, 56 [1922].

mehrstündigem Stehen wurde das nicht in Reaktion getretene Triäthylamin entfernt — die Menge betrug 1 g und entsprach dem Überschuß, s. o. — und die Masse mehrmals unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Äther extrahiert. Es ging aber nur wenig in den Äther über. Der Rückstand wurde deshalb mit Wasser angeschüttelt und der darin unlösliche Anteil mit Äther aufgenommen. Beide Ätherlösungen wurden für sich abgedampft und hinterließen eine dickflüssige braune Masse, welche bei längerem Stehen im evakuierten Exsiccator körnige Krystalle abzuschneiden begann, die sich allmählich vermehrten, bis nach ca. 8 Tagen die ganze braune Masse körnig geworden war. Das nicht erstarrte Öl wurde abgegossen und unter Ligroin stehen gelassen, wobei es nun auch bald erstarrte. Die Rückstände beider Ätherlösungen waren identisch, sie wurden vereinigt und auf Tontellern abgepreßt. Das trockne hellgelbe Rohprodukt (5 g) wurde aus Ligroin — zwischen 70° und 80° siedend — in federartig vereinigten prismatischen, schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 85°

Der Chlorsulfoxyd-campher ist löslich in kaltem Äther und Alkohol, unlöslich in kaltem Ligroin und Wasser, dagegen löslich in heißem Ligroin und heißem Wasser.

0.2697 g Sbst.: 0.5058 g CO<sub>2</sub>, 0.1431 g H<sub>2</sub>O. — 0.1530 g Sbst.: 0.2894 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.2116 g Sbst.: 0.2096 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1536 g Sbst.: 0.1510 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1931 g Sbst.: 0.1187 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>ClS. Ber. C 51.58, H 5.62, Cl 15.24, S 13.78.  
Gef. » 51.15, 51.59, » 5.93, 5.71, » 15.20, » 13.60, 13.50.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode.  
0.1584 g Sbst.: 24 g Phenol,  $\Delta$  0.23°. — 0.3338 g Sbst.: 24 g Phenol,  $\Delta$  0.45°.

Ber. M 223.6. Gef. M 215, 231.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgende Werte (die Zahlen für den entsprechend dargestellten *l*-Chlorsulfoxyd-campher sind beigelegt): 0.1081 g Sbst. (—*d*), 10 ccm Benzol, 1 dm Rohrlänge:  $\alpha = +0.63^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +58.28^\circ$ ;  $[M]_D = +135.5^\circ$ . — 0.1163 g Sbst. (—*l*), 10 ccm Benzol, 1 dm Rohrlänge:  $\alpha = -0.675^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -58.40^\circ$ ;  $[M]_D = -135^\circ$ . — 0.1388 g Sbst. (—*d*), 10 ccm Chloroform, 1 dm Rohrlänge:  $\alpha = +1.89^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +136.2^\circ$ ;  $[M]_D = +316.7^\circ$ . — 0.1395 g Sbst. (—*l*), 10 ccm Chloroform, 1 dm Rohrlänge:  $\alpha = -1.9^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -136.2^\circ$ ;  $[M]_D = -316.8^\circ$ .

## 2. Darstellung mit Hilfe von Pyridin (nach R. Stüsser).

In einen mit Steigrohr versehenen Kolben gibt man 35 g trocknes Pyridin und erwärmt auf dem Wasserbade. Dazu gibt man 100 g Campher-sulfochlorid in Portionen von 20 g und läßt jedesmal die Reaktion zu Ende gehen. Nachdem man alles eingetragen hat, erwärmt man noch 1 Stde. auf dem Wasserbade und verreibt dann die dickflüssige, rotbraune Masse in einem Mörser mit der genügenden Menge angesäuerten Wassers. Dabei scheidet sich der Chlorsulfoxyd-campher in fester Form ab. Er wird abfiltriert und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wäscht man mit Wasser und trocknet sie mit Chlorcalcium. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt eine rotbraune, krystallinische Masse zurück, die aus Petroläther (Sdp. 75—80°) umkrystallisiert wird. Schmp. 85°. Ausbeute 25 g.

Nebenher bildet sich eine geringe Menge eines dunkelroten Sirups, der durch Abgießen leicht von der festen Masse abgetrennt werden kann; behandelt man denselben mit Wasserdämpfen, so geht ein farbloses Öl über, das campherartig riecht, chlorfrei ist, aber wegen seiner geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

Bei der Darstellung des Chlorsulfoxyd-camphers mittels Triäthylamins oder Pyridins hinterbleibt nach dem Ausschütteln mit Äther ein wäßriger Anteil, der meistens rot bis rotbraun gefärbt ist und nach dem Eindampfen eine hygroskopische Masse hinterläßt. Näher untersucht wurde der aus dem Versuch mit Triäthylamin hinterbleibende Rückstand, welcher eine dickliche, mit körnigen Krystallen durchsetzte Masse darstellt; diese erwiesen sich als salzsaures Triäthylamin. Zu dessen Entfernung wurde die Masse in wenig Alkohol gelöst und mit überschüssigem Äther versetzt, wobei augenblicklich das salzsaure Triäthylamin in schneeweißen Nadeln ausfiel. Es wurde von diesen abfiltriert und das Filtrat eingedampft, wobei sich aber in dem resultierenden dicken, braunen Öl weiterhin Triäthylamin-Hydrochlorid abschied. Durch Lösen in Benzol konnte die Masse von dem letzten Rest des in Benzol unlöslichen Salzes befreit werden.

Die Menge des entstandenen salzsauren Triäthylamins betrug 6.3 g, also genau die Hälfte der Menge, die bei völliger Herausnahme von Chlorwasserstoff aus dem Campher-sulfochlorid hätte entstehen müssen (13.6 g). Dieses Verhalten zeigte sich auch bei späteren Versuchen immer wieder. Der Schmelzpunkt lag bei 253°.

Die vom salzsauren Triäthylamin befreite Benzol-Lösung wurde eingedampft und der Rückstand, ein braunes Öl, im evakuierten Exsiccator aufbewahrt, wobei die Flüssigkeit immer dicker wurde und erst nach einigen Tagen Krystallblätter (16 g) auszuscheiden begann, die aber äußerst hygroskopisch waren und beim Versuch, sie auf einem Tonteller auszustreichen, zerflossen. Diese erwiesen sich als ein Triäthylaminsalz, welches wegen der hygroskopischen Eigenschaften als solches nicht direkt zu analysieren war.

Es wurde deswegen in das Bariumsalz umgewandelt. Zu diesem Zwecke wurden 8 g in einem Kolben mit ca. 4 g Bariumhydroxyd und wenig Wasser erhitzt. Es entwickelte sich Triäthylamin, das in verd. Salzsäure eingeleitet wurde; die wäßrige Lösung hinterließ nach dem Abdampfen 2.3 g salzsaures Triäthylamin. Die im Kolben hinterbleibende Lösung wurde mit Wasser verdünnt und aus dieser das überschüssige Barium durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Das Filtrat hinterließ beim Eindampfen zur Trockne ein körnig krystallinisches Pulver, welches in Ermangelung eines geeigneten Krystallisationsmittels nochmals in heißem Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde. Das Filtrat war nun farblos und hinterließ beim Eindampfen weiße, körnige Krystalle, die im Luftbade bei 100° völlig getrocknet wurden.

Es liegt das Bariumsalz der *d*-Campher-sulfonsäure vor:

0.4063 g Sbst.: 0.1571 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2512 g Sbst.: 0.1886 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O.SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba. Ber. S 10.67, Ba 22.92.

Gef. » 10.31, » 22.76.

Danach besteht der ursprüngliche hygroskopische Rückstand aus dem Triäthylaminsalz der Campher-sulfonsäure.

# Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Chlorsulfoxyd-campher:

Nor-camphoryl-sulfoxyd-*N*-phenyl-pyrazolon (XV).

1 g Chlorsulfoxyd-campher wurde ohne Anwendung eines Lösungsmittels in 1 g Phenyl-hydrazin eingetragen. Die Reaktion setzte von selbst ein und verlief unter starker Wärmeentwicklung; es entstand eine rötliche Masse. Dieses wurde mit Äther aufgenommen; es blieb aber ein Teil in Form von weißen, seidenglänzenden Nadeln ungelöst zurück. Letztere wurden auf einem gewogenen Filter gesammelt und so lange mit Äther nachgewaschen, bis sie rein weiß waren. Die Nadeln erwiesen sich nach dem Schmp. ( $240^{\circ}$ ), Analysenresultat und sonstigem Verhalten als salzsaures Phenyl-hydrazin.

0.0916 g Sbst.: 15,8 ccm N ( $16^{\circ}$ , 728 mm).

$C_6H_9N_2Cl$ . Ber. N 19,37. Gef. N 19,51.

Es hatten sich 0,5 g Phenyl-hydrazin-Hydrochlorid gebildet statt 0,6g, die bei vollkommener Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem Chlorsulfoxyd-campher zu erwarten waren.

Das Filtrat vom salzsauren Phenyl-hydrazin wurde zur Entfernung des überschüssigen Phenyl-hydrazins mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt und der abgehobene Äther nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Luftstrom abgesaugt. Es hinterblieb eine rötliche blättrige Masse, die aus essigsaurer Lösung mit stark verd. Alkohol als flockiger, gelber Niederschlag gefällt, abgesaugt und ausgewaschen wurde.

Die Verbindung war halogenfrei; bei der Schmelzpunkts-Bestimmung trat bei ca.  $80^{\circ}$  Veränderung ein unter Bildung eines klaren, rotbraunen Harzes; bei  $155^{\circ}$  erfolgte Zersetzung unter Aufschäumen.

0.117 g Sbst.: 0.2871 g  $CO_2$ , 0.0695 g  $H_2O$ . — 0.1056 g Sbst.: 8.9 ccm N ( $15^{\circ}$ , 745 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2S$ . Ber. C 67,0, H 6,33, N 9,79.

Gef. » 66,92, » 6,64, » 9,79.

Die Ausbeute betrug 0,4 g; das Pyrazolon ist in fast allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, löslich; es krystallisiert nur schwierig. In konz. Schwefelsäure löst sich das Pyrazolon mit grüner Färbung, die sich beim Erwärmen vertieft.

Der Chlorsulfoxyd-campher reagiert auch mit Semicarbazid; das erhaltene Produkt ist ebenfalls chlorfrei, krystallisiert aber nicht und konnte deshalb nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden; es schmilzt bei  $165$ — $167^{\circ}$  unter Aufschäumen.

## Oxydation des Chlorsulfoxyd-camphers zu Ketopinsäure.

5 g gepulverter Chlorsulfoxyd-campher werden in 50 ccm 10-proz. Soda-lösung suspendiert und auf dem Wasserbade mit 10 g in heißem Wasser gelöstem Kaliumpermanganat nach und nach versetzt. Dann erwärmt man noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade und gibt schweflige Säure hinzu, bis die Rotfärbung verschwindet. Darauf filtriert man den Braunstein ab, wäscht mit heißem Wasser nach und äthert das abgekühlte Filtrat nach dem Ansäuern aus. Der Äther wird mit Natriumsulfat getrocknet und mit etwas

Tierkohle versetzt. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt krystallinische Ketopinsäure zurück. Diese wird aus wenig Wasser, das mit Tierkohle versetzt ist, umkrystallisiert. Schmp. 234°. Ausbeute ca. 2 g.

0.1113 g Sbst.: 0.2686 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.89, H 7.75.

Gef. » 65.82, » 7.67.

(Die optischen Daten und Derivate s. w. u.).

**Reduktion von Chlorsulfoxyd-campher:** Chlorsulfoxyd-campher wurde in Eisessig-Chlorwasserstoff gelöst, hierzu wurde eine Lösung von Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff im Überschuß gegeben. Dabei wurde die Lösung zuerst grün und dann gelbbraun. Nach  $\frac{3}{4}$ -stündigem Stehen wurde in Wasser gegossen, wobei gelbe Flocken ausfielen. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Substanz enthielt Schwefel, konnte aber nicht umkrystallisiert werden und wurde deshalb nicht analysiert; bei der Oxydation mit Salpetersäure lieferte sie Ketopinsäure.

**Verhalten von Chlorsulfoxyd-campher gegen Wasserdampf:** 30 g Chlorsulfoxyd-campher wurden 20 Stdn. mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat enthielt schweflige Säure und Salzsäure. Im Kühler war eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz ausgeschieden, die aus Ligroin umkrystallisiert wurde (Schmp. 118°). Sie erwies sich nach der Analyse als Schwefel.

0.1726 g Sbst. gaben 1.2589 g BaSO<sub>4</sub>, was 100.2% Schwefel entspricht.

Krystallinischer Schwefel wurde auch erhalten, nachdem Chlorsulfoxyd-campher, der in methylalkoholischem Ammoniak gelöst war, 4 Tage gestanden hatte. In dem Destillat wurde keine organische Substanz gefunden; aus dem braunem Kolbenrückstand konnte kein krystallinischer Körper isoliert werden.

#### 10.10-Dinitro-10-chlor-campher.

80 ccm konz. Salpetersäure und 50 ccm Wasser wurden in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. In die warme Mischung gibt man in kleinen Portionen 20 g Chlorsulfoxyd-campher. Bei jeder Zugabe findet heftige Reaktion statt. Nachdem man alle Substanz eingetragen hat, erwärmt man noch 10 Min. auf dem Wasserbade und gießt dann in das gleiche Volumen Eiswasser. In der Kälte erstarrt der Dinitro-chlor-campher soweit, daß man ihn abfiltrieren kann. Man wäscht ihn mit Sodalösung und dann mit Wasser und krystallisiert aus verd. Alkohol mehrmals um. Schmp. 150.5° unter Zersetzung. Ausbeute 6 g. Das Filtrat wird zur Gewinnung von Ketopinsäure (s. u.) verarbeitet.

Die Substanz erwies sich als chlorhaltig.

0.1388 g Sbst.: 0.2224 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.1068 g Sbst.: 0.170 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O. — 0.1154 g Sbst.: 10.5 ccm N (21°, 744 mm). — 0.1168 g Sbst.: 0.0622 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 43.40, H 4.70, N 10.13, Cl 12.84.

Gef. » 43.70, 43.41, » 4.94, 4.86, » 10.34, » 13.17.

**Molekulargewichts-Bestimmung nach Beckmann** (kryoskopisch).  
0.0724 g Sbst.: 20 g Benzol,  $\Delta$  0.07°.

Ber. M 276.5. Gef. M 258.5.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgende Werte (die Zahlen für den entsprechend dargestellten l-Dinitro-chlor-campher sind

beigefügt): 0.1151 g Sbst. (*d*-), 10 ccm Benzol, 1 dm Rohrlänge, 18°:  $\alpha = +0.605^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +52.06$  und  $[M]_D = +145.3$ . — 0.1151 g Sbst. (*l*-) 10 ccm Benzol, 1 dm Rohrlänge;  $\alpha = -0.60^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -52.13^\circ$ ,  $[M]_D = -144.0^\circ$ . — 0.1379 g Sbst. (*d*-) 10 ccm Chloroform, 1 dm Rohrlänge:  $\alpha = +0.765^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +55.47^\circ$ ,  $[M]_D = +153.4^\circ$ . — 0.1417 g Sbst. (*l*-) 10 ccm Chloroform, 1 dm Rohrlänge:  $\alpha = -0.785^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -55.40^\circ$ ,  $[M]_D = -153.2^\circ$ .

Dinitro-chlor-campher ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich.

#### Ketopinsäure als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dinitro-chlor-camphers.

Da die Ausbeuten bei der Gewinnung von Dinitro-chlor-campher durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Chlorsulfoxyd-campher nicht befriedigend waren, so wurde vermutet, daß in dem wäßrigen Filtrat des rohen Dinitro-chlor-camphers noch ein anderes, wasserlösliches Oxydationsprodukt enthalten sei. Zunächst wurde zu diesem Zwecke das Filtrat mit Soda annähernd neutralisiert und dann mehrmals ausgeäthert; der getrocknete Ätherauszug hinterließ eine gelbliche, viscose Masse, die sich als eine stickstoff- und schwefelfreie, aber anscheinend chlorhaltige Säure erwies. Da dieselbe auf keine Weise krystallisieren wollte, wurde sie in das Kupfersalz übergeführt, aber auch dieses erwies sich zur näheren Untersuchung als ungeeignet. Es konnte aber festgestellt werden, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlorsulfoxyd-campher die Schwefelgruppe quantitativ losgelöst wird. Eine Schwefel-Bestimmung im wäßrigen Filtrat ergab folgende Zahlen:

5 g Sbst.: 5.0682 g  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. S 13.78. Gef. S 13.92.

Später gelang es, nach folgender Arbeitsweise aus dem genannten Filtrat krystallisierte Ketopinsäure zu isolieren<sup>27)</sup>.

Die vom Dinitro-chlor-campher abfiltrierte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, dann wieder Wasser zugegeben und nochmals eingedampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Sodalösung aufgenommen und filtriert. Das angesäuerte Filtrat wurde zweimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers verbleibt eine halbfeste Masse, die aus Wasser, in Gegenwart von Tierkohle verschiedene Male umkrystallisiert wurde. Die unreine Ketopinsäure fällt bei schnellem Abkühlen ölig aus; man läßt daher langsam erkalten und impft die Lösung. Aus 20 g Chlorsulfoxyd-campher erhält man 6 g Dinitro-chlor-campher und ca. 2 g reine Ketopinsäure. Diese gibt, am Kupferdraht in der Bunsen-Flamme erhitzt, schwache Grünfärbung, enthält aber kein Halogen, was durch den negativen Verlauf einer Chlor-Bestimmung im Bombenrohre nachgewiesen wurde. Die nach den beiden obigen Methoden entstehenden Ketopinsäuren sind optisch-aktiv im Sinne des Ausgangsmaterials. Linksdrehende, rechtsdrehende und inaktive Ketopinsäure schmelzen bei 234°.

<sup>27)</sup> Versuche von R. Stüsser.

Polarisation: 0.3034 g *d*-Ketopinsäure: 10 ccm Benzol, 1 dm Rohrlänge, 18°:  $\alpha = +0.85^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +28.02^\circ$  und  $[M]_D = +51.0^\circ$ . — 0.2422 g *l*-Ketopinsäure: 10 ccm Benzol, 1 dm Rohrlänge:  $\alpha = -0.67^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -27.67^\circ$ ,  $[M]_D = -50.32^\circ$ .

Die Phenyl-hydrzone der *d*- und *l*-Ketopinsäure wurden auf bekannte Weise in verd. Essigsäure dargestellt und 3-mal aus verd. Essigsäure umkrystallisiert; beide schmelzen bei 150.5°. Das inaktive Phenyl-hydrzon erhält man durch Umkrystallisieren gleicher Mengen der Antipoden aus verd. Essigsäure; es schmilzt bei 126.5° und gibt keine Schmelzpunkts-Depression mit dem Phenyl-hydrzon der inaktiven, aus Pinen-Hydrochlorid dargestellten Ketopinsäure, das bei 126° schmilzt.

0.1199 g Sbst.: 0.309 g CO<sub>2</sub>, 0.0709 g H<sub>2</sub>O. — 0.1416 g Sbst.: 12.75 ccm N (15.5°, 756 mm). — 0.1483 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 760.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.54, H 7.41, N 10.30.

Gef. » 70.35, » 7.37, » 10.46, 10.50.

### Hydrolyse des Dinitro-chlor-camphers zu Ketopinsäure.

a) Mit Wasser: 1 g Dinitro-chlor-campher wurde mit 10 ccm Wasser im Einschmelzrohr 5 Stdn. auf 180° erhitzt. Danach findet man im Rohr ein braunes Öl. Das Wasser enthält Salzsäure und salpetrige Säure. Das Öl wird mit Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat unter Zugabe von Tierkohle getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt eine ölige Masse zurück; diese löst man in heißer Sodalösung, filtriert, säuert an und erhitzt zum Sieden. Dann gibt man zur völligen Auflösung Wasser zu. Darauf kocht man noch 5 Min. mit Tierkohle, filtriert und läßt erkalten. Fällt beim Erkalten die Ketopinsäure ölig oder amorph aus, so verdünnt man, erhitzt wieder zum Sieden und läßt die Flüssigkeit in einem offenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur 8—14 Tage stehen. Dann krystallisiert die Ketopinsäure allmählich aus; vorteilhaft impft man. Schmp. 234°. Mischprobe 234°.

b) Mit Wasser und Calciumcarbonat: 2 g Dinitro-chlor-campher wurden mit 2 g Calciumcarbonat und 10 ccm Wasser, wie oben, erhitzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde die Ketopinsäure mit Äther aufgenommen und sonst wie oben verfahren. Die erhaltene Ketopinsäure schmilzt bei 234°.

c) Mit Kalkmilch: 2 g Dinitro-chlor-campher wurden mit 2 g Calciumhydroxyd und 10 g Wasser wie oben erhitzt und danach, wie unter b) angegeben, verfahren. Die so gewonnene Ketopinsäure schmilzt bei 234°. Die nach b) und c) dargestellte Ketopinsäure läßt sich leichter umkrystallisieren.

### Reduktion von Dinitro-chlor-campher.

Ketopinsäurenitril: 5 g Dinitro-chlor-campher wurden allmählich in eine Lösung von 30 g Zinnchlorür in 60 ccm mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig eingetragen. Die Reaktion tritt sofort ein und verläuft unter starker Wärmeentwicklung, die man durch Kühlen mäßigt. Nach beendeter Reaktion wurde abgekühlt und die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Es wurde zweimal ausgeäthert und die vereinigten Ätherauszüge zuerst zweimal mit Wasser, dann zweimal mit 10-proz. Natronlauge und zuletzt wieder zweimal mit Wasser gewaschen, und darauf mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb eine krystall-



nische, farblose Substanz zurück, die aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Schmp. 197—198°. Ausbeute 1.5 g. Die Substanz enthält Stickstoff, aber kein Halogen. Es liegt Ketopinsäurenitril vor.

0.1015 g Sbst.: 0.2741 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.0878 g Sbst.: 0.2362 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O. — 0.1501 g Sbst.: 11.6 ccm N (22°, 749 mm). — 0.1503 g Sbst.: 12.0 ccm N (23°, 748 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ON. Ber. C 73.62, H 7.79, N 8.59.  
Gef. » 73.65, 73.40, » 8.0, 7.95, » 8.63, 8.85.

Die aus *d*- und *l*-Dinitro-chlor-campher entstehenden Nitrile sind entgegengesetzt gleich optisch-aktiv.

Polarisation: 0.1134 g *d*-Ketopinsäurenitril, 10 ccm Chloroform, 1 dm Rohrlänge, 18°:  $\alpha = +0.30^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = +26.45^\circ$ ,  $[M]_D = +43.12^\circ$ . — 0.1044 g *l*-Ketopinsäurenitril unter denselben Bedingungen:  $\alpha = -0.27^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -26.10^\circ$ ,  $[M]_D = -42.55^\circ$ .

Verseifung des Ketopinsäurenitrils: Das Nitril wird 2 Stdn. mit 50-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Darauf läßt man erkalten, schüttelt die Flüssigkeit mit Äther aus und wäscht den Äther mit Wasser. Darauf entzieht man dem Äther mit Sodalösung die Ketopinsäure. Die Sodalösung wird abgelassen, angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Dadurch erhält man krystallinische Ketopinsäure, die aus Wasser umkrystallisiert wird. Schmp. 234°, Mischprobe 234°.

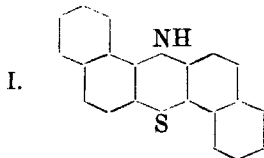
## 89. F. Kehrmann, Alfred Gressly, Wladimir Chiffère und Marie Ramm: Über Azthionium-Salze der Naphthalin-Reihe. (II. Mitteilung <sup>1)</sup>).

(Eingegangen am 17. Januar 1923.)

Wie am Schlusse der ersten Mitteilung gesagt ist, haben wir die Untersuchung der Azthionium-Salze der Naphthalin-Reihe auf die Derivate des Thio- $\alpha, \alpha$ -dinaphthylamins und des Thio- $\alpha, \beta$ -dinaphthylamins ausgedehnt. Die erhaltenen Resultate sollen nachstehend beschrieben werden.

### Thio- $\alpha, \beta$ -dinaphthylamin (I).

Diese Verbindung ist vor etwa 20 Jahren in der Dissertation von Hrn. Gressly<sup>2)</sup> beschrieben, aber an anderer Stelle darüber noch nichts veröffentlicht worden, was nunmehr hier nachgeholt werden soll.



16 g  $\alpha, \beta$ -Dinaphthylamin wurden mit 4.2 g Schwefel gemischt und im Ölbad 1½—2 Stdn. auf höchstens 240° erhitzt, wonach die Schwefel-

<sup>1)</sup> I. Mitt.: B. 54, 649 [1921].

<sup>2)</sup> Alfred Gressly, Contribution a l'étude des matières colorantes thiaziques, Genf (Henry Kündig) 1902.