

64. Yasuhiko Asahina, Morizo Ishidate und Tyotaro Tukamoto: Über ein neues Campher-Derivat: „Oxo-bornylen“.

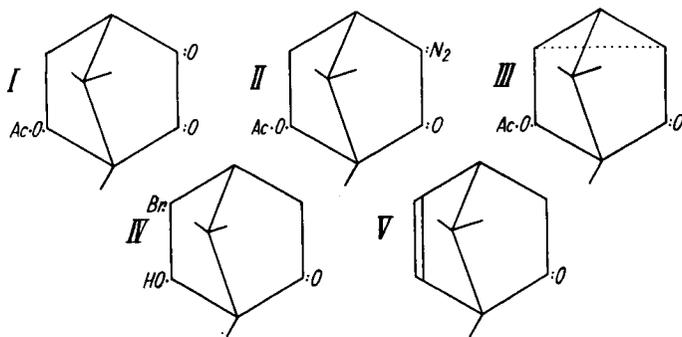
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1935.)

Früher hat man geglaubt, daß der Diazo-campher beim Erhitzen in den Dehydro-campher (Camphenon) übergeht¹⁾; Bredt²⁾ hat aber gezeigt, daß der so gebildete Körper kein Dehydro-campher, sondern der *pericyclo*-Campher ist. Gelegentlich der voranstehenden Untersuchung haben wir unerwartet den echten Dehydro-campher, den wir, um die Verwechslung zu vermeiden, „Oxo-bornylen“ zu nennen vorschlagen, in Händen gehabt.

Es war unsere Absicht, das 6-Acetoxy-campherchinon (I) auf folgendem Wege in den 6-Oxy-campher überzuführen: Durch Einwirkung von 1 Mol. Hydrazin-Hydrat auf 6-Acetoxy-campherchinon haben wir zwei Mono-hydrazone (Schmp. 175^o und 99^o) erhalten, die aber beim Behandeln mit Quecksilberoxyd ein und denselben Diazo-Körper (II) lieferten. Daß das Hydrazin nicht die 2-, sondern die 3-Keto-Gruppe angreift, ist aus den folgenden Umsetzungen ersichtlich: Wird nämlich der Diazo-Körper mit Kupfer-Bronze erhitzt, so wird 6-Acetoxy- β -*pericyclo*-camphanon (III) gebildet, das durch Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig in einen Brom-6-oxy-campher (IV) übergeht. Beim Ersetzen des Bromatoms durch Wasserstoff sind wir auf Schwierigkeiten gestoßen, weshalb man wohl annehmen darf, daß das Bromatom von IV nicht etwa in 2-, sondern in 5-Stellung haftet. Durch Einwirkung von Alkali und Zinkstaub wird 6-Oxy- β -*pericyclo*-camphanon gebildet, während bei längerem Erhitzen mit Zink und Eisessig eine gegen Permanganat unbeständige Verbindung C₁₀H₁₄O erhalten wird, die sich durch ihre Leichtflüchtigkeit und ihr großes Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = 735^o$) auszeichnet.

Bei der katalytischen Reduktion absorbiert sie 1 Mol. Wasserstoff und geht in den *d*-Campher von normalem Drehwert über. Mit Rücksicht auf die sog. Bredtsche Regel, die eine Doppelbindung zum Brückenkopf des Camphan-Skeletts nicht zuläßt, bleibt für die ungesättigte Verbindung C₁₀H₁₄O nur die Konstitution (V) übrig; sie ist mithin als Oxo-bornylen zu bezeichnen.



¹⁾ B. 14, 1373 [1881], 27 Ref., 590 [1894].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 95, 133 [1917].

Beschreibung der Versuche.

α - und β -6-Acetoxy-campherchinon-Monohydraton-(3).

36 g 6-Acetoxy-campherchinon (I) werden in möglichst wenig Alkohol in der Wärme gelöst und 8.5 g Hydrazin-Hydrat hinzugefügt, wobei eine ziemlich starke Selbsterhitzung eintritt. Nach weiterem 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wird erkalten gelassen und die gebildete Krystallmasse abgesaugt. Ausbeute 13 g. Aus der dunkelrot gefärbten Mutterlauge scheiden sich bei Äther-Zusatz noch 1.2 g derselben Krystalle aus. Beim Umlösen aus Benzol werden farblose, lange Nadeln vom Schmp. 175° (α -Hydrazon) erhalten. Die Äther-Alkohol-Lösung hinterläßt beim Verdampfen einen sirupösen Rückstand, der, im Hochvakuum destilliert und dann aus Ligroin umgelöst, schwach gelbe Prismen vom Schmp. 99° (β -Hydrazon) bildet.

3.330 mg α -Hydrazon: 0.350 ccm N (24°, 763 mm). — 2.910 mg β -Hydrazon: 0.320 ccm N (24°, 746 mm).

$C_{12}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.88 (α -Hydrazon), 12.04 (β -Hydrazon).

6-Acetoxy-3-diazo-campher (II).

1.2 g α -Hydrazon werden in 100 ccm heißem Benzol gelöst, mit 1.5 g gelbem Quecksilberoxyd versetzt und auf dem Wasserbade 3 Stdn. gekocht. Dann wird der Quecksilber-Schlamm abfiltriert, das Benzol-Filtrat im Vakuum verdampft und der Rückstand (1.1 g) aus Ligroin umgelöst. Der so gereinigte Diazo-Körper bildet gelbe Prismen vom Schmp. 120°. Bei der gleichen Operation liefert das β -Hydrazon denselben Diazokörper, doch verläuft die Reaktion etwas langsamer.

3.328 mg Sbst.: 0.348 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{12}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 11.87. Gef. N 11.87.

6-Acetoxy- β -pericyclo-camphanon-(2) (III).

10 g Diazo-Körper werden mit 15 g Kupfer-Bronze innig gemischt und im Ölbade destilliert. Gegen 120° findet eine starke Stickstoff-Entwicklung statt, und bei 145° (18 mm) destilliert ein gelbes Öl über. Ausbeute 5 g.

4.122 mg Sbst.: 10.440 mg CO₂, 2.765 mg H₂O.

$C_{12}H_{18}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69. Gef. C 69.08, H 7.50.

6-Oxy- β -pericyclo-camphanon-(2).

1 g 6-Acetoxy- β -pericyclo-camphanon-(2) wird mit 50 ccm 5-proz. alkohol. Kali 1 Stde. auf dem Wasserbade gekocht, mit Wasser verdünnt und von der Hauptmenge des Alkohols befreit. Beim Ausäthern des wäßrig-alkalischen Rückstandes wird das Verseifungs-Produkt erhalten, welches, aus Ligroin umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 234° bildet. Die Substanz ist in Petroläther schwer, in Wasser ziemlich gut löslich. Die Lösung ist gegen Permanganat in der Kälte beständig.

3.705 mg Sbst.: 9.790 mg CO₂, 2.782 mg H₂O.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.29, H 8.43. Gef. C 72.07, H 8.40.

5-Brom-6-oxy-campher (IV).

25 g 6-Acetoxy- oder 6-Oxy- β -pericyclo-camphanon werden mit 10 ccm gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr 70 Stdn. bei

Raum-Temperatur stehen gelassen. Dann wird der Inhalt in Eis-Wasser eingegossen und das Ausgeschiedene (3.2 g) aus Benzin umgelöst. Das so erhaltene Brom-Derivat bildet farblose Nadeln vom Schmp. 123°. Die Substanz ist in kaltem Alkohol und Ligroin schwer, in warmem Wasser etwas löslich.

5.021 mg Sbst.: 9.014 mg CO₂, 2.710 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂Br. Ber. C 48.60, H 6.07. Gef. C 48.96, H 6.04.

Einwirkung von Alkali und Zinkstaub auf 5-Brom-6-oxy-campher.

2 g Brom-Körper werden in Alkohol gelöst, mit einer konz. wäßrigen Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd versetzt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade 3 g Zinkstaub allmählich hinzugefügt. Nach 2 Stdn. wird die Lösung filtriert, mit Wasser verdünnt, mit Kohlensäure gesättigt und der Alkohol verdampft. Der wäßrige Rückstand liefert beim Extrahieren mit Äther 0.8 g einer krystallinen Substanz, die sich beim Umlösen (unter Kohle-Zusatz) aus Ligroin in farblose Nadeln vom Schmp. 234° (6-Oxy-β-*pericyclo-camphanon*-(2)) verwandelt. Beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig wurde aus letzterem der bei 123° schmelzende 5-Brom-6-oxy-campher zurückgebildet.

Einwirkung von Zink und Eisessig auf 5-Brom-6-oxy-campher:

Bildung von Oxo-bornylen.

3 g Brom-Körper werden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von 5 g Zinkstaub 2 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt. Dann wird das Gemisch abgesaugt und das Filtrat nach Neutralisieren mit Bicarbonat ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt etwa 1 g Rückstand, der beim Umlösen aus 30-proz. Alkohol farblose, nach Campher riechende, sehr leicht flüchtige Krystalle vom Schmp. 148° liefert. Die Substanz reduziert in der Kälte Permanganat und entfärbt langsam Brom in Eisessig. Sie ist in den meisten organischen Solvenzien leicht löslich.

0.1 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst (1-dm-Rohr, 20°): $\alpha = -7.35^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -735^\circ$.

5.660 mg Sbst.: 16.540 mg CO₂, 4.635 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.00, H 9.33. Gef. C 79.70, H 9.16.

Semicarbazon: Dargestellt durch Einwirkung von Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol. Farblose Nadeln vom Schmp. 234° unt. Zers.

4.395 mg Sbst.: 10.268 mg CO₂, 3.105 mg H₂O. — 2.210 mg Sbst.: 0.379 ccm N (17°, 759 mm).

C₁₁H₁₇ON₃. Ber. C 63.77, H 8.21, N 20.29. Gef. C 63.72, H 7.91, N 20.09.

Hydrierung von Oxo-bornylen: Bildung von *d*-Campher.

0.3 g Oxo-bornylen werden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von 0.3 g Palladium-Kohle (10% Pd) in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, wobei 45 ccm Wasserstoff (1 Mol.) absorbiert werden. Die von der Kohle befreite Eisessig-Lösung wird dann mit Bicarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert. Beim Verdampfen des Äthers bleiben 0.3 g einer krystallinen Substanz zurück, die gegen Permanganat beständig ist. Aus verd. Alkohol umgelöst, bildet sie farblose Krystalle vom Schmp. 178°. $[\alpha]_D = +34.5^\circ$ in 1-proz. Alkohol-Lösung. Das Semicarbazon vom Schmp. 240° zeigt bei der Misch-Schmp.-Bestimmung keine Depression mit dem *d*-Campher-Semicarbazon.