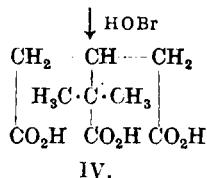
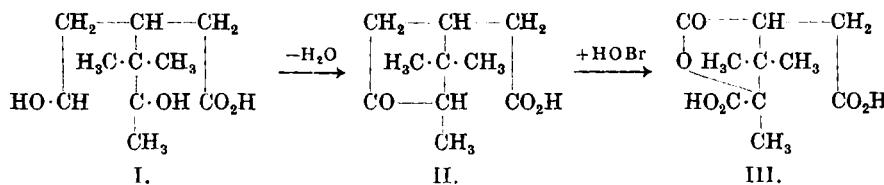


## 58. Siegfried Beckmann: Notiz über die Einwirkung von Hypobromit auf $\alpha$ -Campholonsäure und Dioxy-dihydro- $\alpha$ -campholensäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim.]  
(Eingegangen am 20. Februar 1950.)

Die bei der Behandlung der  $\alpha$ -Campholonsäure mit Hypobromit entstehende Dicarbonsäure  $C_{10}H_{14}O_6$  ist nicht, wie früher angenommen worden ist, Pinsäure, sondern das Lacton einer aliphatischen Mono-oxy-tricarbonsäure. Dioxy-dihydro- $\alpha$ -campholensäure liefert unter denselben Bedingungen Isocamphoronsäure.

Beim trockenen Erhitzen der Dioxy-dihydro- $\alpha$ -campholensäure (I) hatte F. Tiemann<sup>1)</sup> eine Ketosäure erhalten, die er für Pinonsäure hielt und die bei der Oxydation mit Hypobromit eine Dicarbonsäure lieferte, welche er mit Pinsäure identifizierte zu haben glaubte. Es ist gezeigt worden<sup>2)</sup>, daß die vermeintliche Pinonsäure Tiemanns eine  $\alpha$ -Campholonsäure (II) ist und die daraus mit Hypobromit erhaltenen Dicarbonsäure keineswegs mit Pinsäure identisch sein kann. Die Identität der „Pinonsäure“ aus Dioxy-dihydro- $\alpha$ -campholensäure mit  $\alpha$ -Campholonsäure konnte dann auch von M. Delépine<sup>3)</sup> bestätigt werden. Wegen Materialmangels mußte die Konstitutionsaufklärung der vermeintlichen „Pinsäure“ seinerzeit von uns aufgeschoben werden. Außerdem war eindeutig bewiesen worden<sup>2)</sup>, daß die aus den Angaben Tiemanns gezogene und in die Fachliteratur aufgenommene Schlußfolgerung eines leichten Überganges eines Cyclopentan- in einen Cyclobutanring den Tatsachen nicht entspricht.



Die nähere Untersuchung des Oxydationsproduktes der  $\alpha$ -Campholonsäure (II) mit Hypobromit, der vermeintlichen Pinsäure, ergab nun, daß es sich um eine Lactondicarbonsäure  $C_{10}H_{14}O_6$  mit dergleichen Kohlenstoffzahl wie  $\alpha$ -Campholonsäure handelt. Versuche, durch hydrolytische Spaltung des Lactonringes zur

freien Oxsäure zu gelangen, führten nicht zum Ziel; es wurde stets das Lacton zurückgebildet. Diese sehr große Beständigkeit ist nur mit dem Vorliegen eines  $\gamma$ -Lactonringes in Einklang zu bringen.

Die Lactondicarbonsäure muß mindestens ein asymmetrisches C-Atom enthalten, da aus optisch aktivem Ausgangsmaterial eine aktive Säure von etwas höherem Schmelzpunkt erhalten wird. Die Lactondicarbonsäure bildet auch bei längerem Kochen mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Zieht man dazu die

<sup>1)</sup> B. 28, 2173 [1895], 29, 129, 3006 [1896].

<sup>2)</sup> G. Komppa u. S. Beckmann, B. 69, 2783 [1936].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 4, 1145 [1937].

Erfahrungen in Betracht, die über den Reaktionsablauf bei Oxydationen mit Hypohalogeniten gewonnen wurden<sup>4)</sup>, so kommt für die vermeintliche „Pinsäure“ wohl nur die Konstitutionsformel III in Frage. Sie wäre demnach das  $\gamma$ -Lacton einer 4-Oxy-3,3-dimethyl-pantan-tricarbonsäure-(1,2,4).

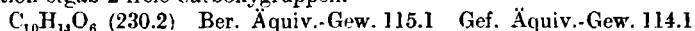
Daß die Oxydation der  $\alpha$ -Campholonsäure mit Hypobromit nicht eindeutig verläuft, geht, abgesehen von der mäßigen Ausbeute an Lactondicarbonsäure III, auch daraus hervor, daß sich nebenbei ölige, nicht krystallisierende Reaktionsprodukte und stets etwas Kohlenstofftetrabromid bilden, was auf einen tiefer gehenden Abbau der Kohlenstoffkette hinweist.

Vergleichsweise wurde auch die Dioxy-dihydro- $\alpha$ -campholensäure (I) der Oxydation mit alkalischer Hypobromit-Lösung unterworfen. Dabei wurde neben reichlich Kohlenstofftetrabromid nur Isocamphoronsäure (IV) isoliert, die sich auch sonst beim oxydativen Abbau der Dioxsäure leicht bildet. Hier wird also das C-Atom mit der tertiären Oxygruppe zu Carboxyl oxydiert, wobei die Methylgruppe als Kohlenstofftetrabromid abgespalten wird.

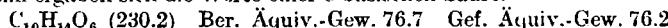
#### Beschreibung der Versuche.

Die Dioxy-dihydro- $\alpha$ -campholensäure (I) und  $\alpha$ -Campholonsäure (II) wurden auf dem Wege: Campher  $\rightarrow$  Campheroxim  $\rightarrow$   $\alpha$ -Campholensäurenitril  $\rightarrow$   $\alpha$ -Campholensäure  $\rightarrow$  Dioxy-dihydro- $\alpha$ -campholensäure (I)  $\rightarrow$   $\alpha$ -Campholonsäure (II) dargestellt<sup>1,2)</sup>. Das verwendete Material war optisch inaktiv.

Die Oxydation der *d,l*- $\alpha$ -Campholonsäure (II) mit Hypobromit wurde in früher beschriebener Weise<sup>5)</sup> ausgeführt; es trat dabei eine geringfügige Ausscheidung von Kohlenstofftetrabromid ein. Das Reaktionsprodukt (III), das von zähen, öligen Nebenprodukten durchsetzt war, wurde aus Essigester umkrystallisiert; Schmp. 212–213°. Die Titration ergab 2 freie Carboxygruppen.



Wurde die Säure mit  $n/10$  Lauge gekocht und danach die überschüss. Lauge zurücktitriert, dann ergaben sich die Werte einer 3-basischen Säure.



Beim Kochen mit Acetylchlorid wurde die unveränderte Säure zurückhalten.

Wurde die Lactondicarbonsäure mit Alkali gekocht, angesäuert und ausgeäthert, dann wurde statt der erwarteten freien Oxy-tricarbonsäure stets die Lactondicarbonsäure zurückgewonnen.

Aus optisch aktivem Ausgangsmaterial (*d*-Campher) gewonnene Lactondicarbonsäure schmilzt bei 229–230°. Die Drehung konnte nicht bestimmt werden, da das Material durch die Kriegsergebnisse verlorengegangen war und optisch reines Ausgangsmaterial in den letzten Jahren nicht beschafft werden konnte.

Die Oxydation der *d,l*-Dioxy-dihydro- $\alpha$ -campholensäure (I) mit Hypobromit wurde in genau der gleichen Weise wie die der  $\alpha$ -Campholonsäure durchgeführt, wobei reichliche Ausscheidung von Kohlenstofftetrabromid stattfand. Das Reaktionsprodukt wurde aus Essigester + Benzol umkrystallisiert und schmolz bei 167–168°. Die dreibasische Säure erwies sich nach Verhalten und Eigenschaften als identisch mit Isocamphoronsäure (IV).



<sup>4)</sup> Vergl. z.B. J. Ssuknewitsch u. A. Tschilingarjan, B. 68, 1216 [1935], 69, 1537 [1936]. <sup>5)</sup> G. Komppa u. S. Beckmann, B. 69, 2789 [1936].