

XXVII. Der Einfluss der Reduktionsmethoden auf das Entstehen
von Stereoisomeren.

Die katalytische Reduktion des 2,3-Campher-chinons

von Hans Rupe und Fritz Müller.

(30. X. 41.)

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung des von *Haefliger*¹⁾ beschriebenen Camphocean-2,3-dialdehydes (des Aldehyds der Camphersäure²⁾) bildet das 2,3-Camphan-Glykol. Diese Verbindung ist schon vor längerer Zeit von *Manasse*³⁾ erhalten worden. Er reduzierte Campher-chinon zu einem Gemisch zweier Oxycampher durch Behandeln mit Zinkstaub in Eisessiglösung, und in diesem Gemisch konnte er die noch vorhandenen Ketogruppen mit Natrium und Alkohol zu sek. Alkoholgruppen reduzieren, damit entstand 2,3-Dioxycamphan (die Bezeichnung „Campherglykol“ ist nicht ganz richtig).

Es schien uns möglich zu sein, diese etwas umständliche Darstellungsmethode zu vereinfachen und Campher-chinon ohne Isolierung eines Zwischenproduktes zum Glykol zu reduzieren, und zwar vermittelst katalytischer Reduktion⁴⁾. In der Tat gelingt es leicht, das Diketon mit Nickelkatalysator zu einem Dioxycamphan zu hydrieren, leicht unter Atmosphären-Druck, viel rascher unter erhöhtem Druck, in theoretischer Ausbeute, so dass dieses Dioxycamphan jetzt leicht zugänglich wurde. Aber dieses Glykol ist nicht identisch mit dem von *Manasse*. Es hat einen höheren Schmelzpunkt, vor allem aber eine ganz andere optische Drehung; denn es zeigt eine Linksdrehung, die fast genau ebenso gross ist wie die Rechtsdrehung des älteren Glykols. Hier liegt zweifellos Stereoisomerie vor. Es sei das Dioxycamphan von *Manasse* mit I, das von uns dargestellte neue mit II bezeichnet. Ob das Glykol II sterisch einheitlich ist, ist noch nicht sicher; auf Grund der Kurve der Rotationsdispersion (Fig. 1) sind wir jetzt der Ansicht, es liege darin eine Mischung von 2 Isomeren vor, die Kurven dieser beiden würden sich überdecken; das führt zu einer anomal verlaufenden Resultante. Sehr charakteristisch ist ein cyclischer, schön krystallisierender Schwefligsäure-ester, der leicht mit Thionylchlorid entsteht, ferner bildet sich mit Aceton und Schwefelsäure⁵⁾ eine Acetonverbindung.

¹⁾ Helv. **23**, 90 (1940).

²⁾ Wie später gezeigt wird, erhält man mehrere Aldehyde.

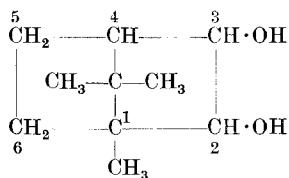
³⁾ B. **30**, 659 (1897); **35**, 3811 (1902).

⁴⁾ Vgl. die vorläufige Mitteilung Helv. **24**, 1093 (1941).

⁵⁾ Boëseken, C. **1922**, III, 548 (nur cis-Form reagiert bei 1,2-Diolen).

Das alles lässt den Schluss zu, dass in diesem Dioxycamphan eine *cis*-Verbindung vorliegt¹⁾. Das Glykol I von *Manasse* dürfte die *trans*-Verbindung sein; indessen scheint es uns nicht ganz einheitlich zu sein, es enthält noch eine kleine Menge einer andern Substanz beigemengt. Es gibt mit Thionylechlorid in geringer Menge einen weissen Körper, der bis jetzt nicht untersucht werden konnte, liefert aber kein Acetonderivat. Bei der Oxydation mit Bleitetraacetat verhalten sich aber beide Glykole ziemlich ähnlich (darüber mehr in einer folgenden Abhandlung).

Da die optischen Drehungen der beiden Dioxycamphane innerhalb der Fehlerngrenze gleich gross sind, aber mit umgekehrtem Vorzeichen, wurde eine Lösung von genau gleichen Mengen der beiden Körper polarisiert, sie zeigte die für ein Camphanderivat charakteristische sehr kleine spez. Drehung $[\alpha]_D^{20} + 1,64^\circ$; denn die Wirkung der beiden asym. C-Atome der sekund. Alkoholgruppen ist jetzt so gut wie ausgeschaltet, es bleibt bloss die Drehung des Camphanringes, welche immer eine sehr kleine ist. Die beiden Glykole sind insofern Diastereoisomere, als bei der Reduktion des zuerst entstehenden Oxycamphers ein neues asym. C-Atom entsteht, so dass 2 Formen sich bilden können.



Aber da der Einfluss der beiden asym. C-Atome bei 1 und 4 des Camphan-Ringes sehr klein sein muss²⁾, so verhalten sich die beiden Glykole ähnlich wie zwei Spiegelbild-Isomere zueinander (natürlich ohne es zu sein). Diese Betrachtungen gelten nur für das Glykol I und II, aber nicht für das dritte, rechtsdrehende, von uns erhaltene Dioxycamphan.

Die Versuche, im Glykol II die Hydroxylgruppen durch 2 Halogene zu ersetzen — wir arbeiteten mit Bromwasserstoff, mit Phosphorhalogeniden usw. —, ergaben bisher noch kein klares Resultat.

¹⁾ Es ist bekannt, dass bei der katalytischen Hydrierung in der Regel zuerst die energiereicheren *cis*-Verbindungen entstehen. So erhielten z. B. *Fuson, Scott, Horning* und *Mc Keever*, Am. Soc. **62**, 2091 (1940), bei der Reduktion der alkylierten Benzile zuerst die *cis*-Glykole. Über den Einfluss des Milieus (p_H vor allem) auf die Bildung von Stereoisomeren bei katalytischer Hydrierung besonders von geometrisch isomeren Formen vgl. hauptsächlich die Arbeiten von *Skita*, B. **53**, 1792 (1920), **64**, 779 (1931), und *Auwers*, A. **420**, 92 (1919), ferner *Freudenberg, Lautsch, Piazolo* und *Scheffer*, B. **74**, 173 (1941), Einfluss des Alkalis, dann die Arbeiten von *Weidlich* und *Meyer-Delius*, B. **74**, 1195, 1213 (1941).

²⁾ Camphan selbst ist optisch inaktiv, Isocamphan hat $[\alpha]_D^{20} - 0,67^\circ$ (G. **70**, 604 (1940)), also sehr kleiner Einfluss der Alkylgruppen.

Die Reduktion des Campher-chinons, gelöst in wässrigem Alkohol, verläuft in 2 Stufen, die ersten beiden H-Atome werden sehr rasch aufgenommen, dann aber erleidet die Hydrierungskurve einen deutlichen Knick (siehe Fig. 2), und nun verläuft die Aufnahme der weiteren 2 H-Atome sehr viel langsamer. Wir haben deswegen, um rasch zum Glykol zu gelangen, häufig einen Überdruck von 100 Atm. angewendet, aber ohne Temperaturerhöhung.

Obgleich Campher-chinon in kaltem Wasser unlöslich ist, so konnten wir doch in Wasser suspendiertes Chinon verhältnismässig rasch hydrieren, dann aber bleibt die Reduktion bei der ersten Stufe stehen und geht gewöhnlich nicht weiter.

Es ist nicht zu vermeiden, dass dem ersten Hydrierungsprodukt, dem α -Oxycampher, stets schon etwas Glykol beigemengt ist. Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt in üblicher Weise in das Semicarbazon verwandelt, hierauf wird mit Oxalsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, das Oxyketon geht dann in ganz reiner Form über¹⁾.

Der neue, reine α -Oxycampher hat eine für ein gesättigtes Camphan-Derivat sehr hohe Drehung von $[\alpha]_D^{20} + 115,58^\circ$; der Schmelzpunkt liegt etwas höher als der des α -Oxycamphers von *Bredt*. Wir haben diese hohe Drehung nicht nur einmal, sondern mehrere Male feststellen können, bei jeder neuen Halbhydrierung des Campher-chinons. Der von *Bredt* und *Ahrens*²⁾ zuerst bei der Reduktion des Campher-chinons mit Zinkstaub und Eisessig rein dargestellte α -Oxycampher besitzt die Drehung $[\alpha]_D^{20} + 17,3^\circ$, das Semicarbazon des *Bredt*'schen Körpers zeigt den Smp. 197—198°, unser Semicarbazon den Smp. 198—200°. Wir haben es zweifellos mit einem neuen stereoisomeren Oxycampher zu tun. Da bei der Reduktion der einen Ketogruppe zur sekundären Alkoholgruppe 2 diastereoisomere Verbindungen entstehen können, so frägt es sich, ob wir in den beiden Oxycamphern diese Isomeren vor uns haben. Unser neuer Oxycampher lässt sich unter Druck mit Nickelkatalysator glatt weiter reduzieren zum Glykol II, das vollkommen identisch ist mit dem bei der direkten Reduktion erhaltenen. Dass es ferner eine α -Verbindung ist, also ein 2-Keto-3-oxycamphan, geht daraus hervor, dass es mit Natrium-Amalgam behandelt, den gewöhnlichen Japancampher liefert (festgestellt durch die Überführung in α -Brom-campher³⁾.

¹⁾ Beim Umkristallisieren des Semicarbazons aus verdünnter Essigsäure wurde in der Mutterlauge häufig ein niedrig schmelzendes Semicarbazon erhalten (Smp. 180°), welches bei der Spaltung mit Oxalsäure einen Oxycampher liefert, der eine spez. Drehung von ca. +40° besitzt. Was hier vorliegt, können wir noch nicht genau sagen, möglicherweise handelt es sich um eine Racemisierung.

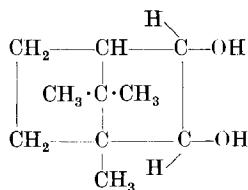
²⁾ J. pr. [2] 112, 273 (1926); 121, 153 (1929).

³⁾ *Manasse* hat schon die bemerkenswerte Tatsache gefunden, dass sein Oxycampher sich mit Natrium-Amalgam zum Campher reduzieren liess, B. 35, 3820 (1902).

Wir haben das Glykol I nach den Angaben von *Manasse* dargestellt und konnten seine Angaben vollkommen bestätigen, nur dass wir die optische Drehung einige wenige Grade höher fanden. ($[\alpha]_D^{20} + 14,24^\circ$ statt $[\alpha]_D^{20} + 12,3^\circ$ ¹⁾).

Ebenso haben wir den α -Oxycampher von *Bredt-Manasse* der Reduktion mit Nickel und Wasserstoff unter Druck unterworfen und erhielten dabei ein Glykol, welches eine Drehung besitzt, die nicht unbeträchtlich höher liegt als die des Glykols I ($[\alpha]_D^{20} + 25,5^\circ$ statt $[\alpha]_D^{20} + 12,3^\circ$ ²⁾).

Es geht daraus hervor, dass die katalytische Hydrierung in der Reihe dieser Substanzen immer eine besondere Wirkung ausübt. Wie nachher gezeigt werden soll, liefert auch der reine β -Oxycampher von *Bredt* und *Bredt-Savelsberg* ein Glykol, das den gleichen, höheren Drehwert besitzt. Vorläufig dürfen wir annehmen, dass die beiden α -Oxycampher die beiden diastereoisomeren Formen sind, die neue hoch drehende die Form +A+B, die andere (Oxycampher *Bredt*) die Form +A-B, wobei A den Camphanring mit den beiden asym. C-Atomen 1 und 4 bedeutet, B aber das neu gebildete asym. C-Atom bei 3. Da unser neues Glykol II zweifellos eine cis-Form ist, so könnte man ihm die Modellform geben:



Die auffallende Erscheinung, dass der neue, stark rechtsdrehende α -Oxycampher bei der Reduktion ein linksdrehendes Glykol gibt, ist nicht ganz einfach zu erklären. Es sei wieder darauf hingewiesen, dass dieses Glykol zweifellos eine cis-Form ist. Wollte man die Regeln der optischen Superposition zu Hilfe nehmen, so könnte man annehmen, dass bei der Hydrierung der Ketogruppe eine neue isomere Form entstanden wäre von einer starken Linksdrehung, welche die Rechtsdrehung des ersten asymmetrischen Kohlenstoff-Atoms in der Stellung 3 überwiegt und überdeckt. In diesem Falle wäre vielleicht eine anomale Rotationsdispersion zu erwarten. Die Bestimmung der Rotationsdispersion ergab jetzt, dass zweifellos eine ziemlich bedeutende Anomalie vorliegt, ein Blick auf die Kurve (Fig. 1) zeigt dies sofort.

Zur Erklärung der Entstehung des linksdrehenden neuen Glykols II aus dem stark rechtsdrehenden neuen α -Oxycampher könnte man ferner annehmen, unter dem Einfluss der katalytischen Hydrie-

¹⁾ Dieser kleine Unterschied mag auf die Verwendung des Polarisationsapparates zurückzuführen sein, der damals in München ein sehr primitives Instrument darstellte.

²⁾ Es sei als Glykol III bezeichnet.

rung habe eine Umlagerung am asym. Kohlenstoff 3 stattgefunden, und die Reduktion der Ketogruppe führte dann zum *cis*-(links-drehenden)-Glykol. Aber diese Annahme erscheint wenig befriedigend.

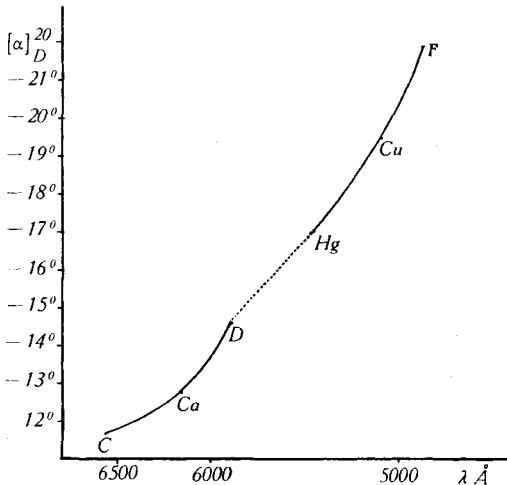
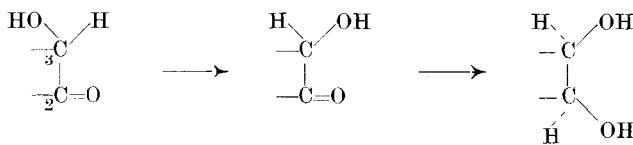
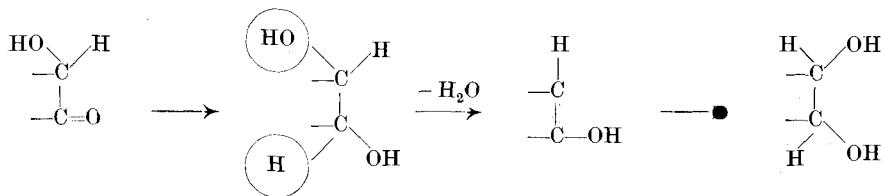


Fig. 1.

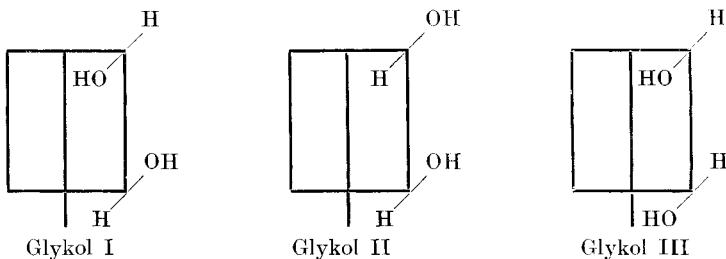
Eine andere Hypothese wäre die folgende: Die Ketogruppe des α -Oxycamphers wird zunächst hydriert, dann wird Wasser abgespalten unter Bildung eines ungesättigten Körpers, der nun wieder Wasser anlagert, was zur Bildung einer *cis*-Form führt.



Es ist ferner zu bemerken, dass das von *Manasse* zuerst erhaltene Glykol I wahrscheinlich die *trans*-Form ist, und seine Eigenschaften scheinen auch damit übereinzustimmen.

Wie ebenfalls schon erwähnt, erhält man bei der katalytischen Hydrierung des reinen α -Oxycamphers von *Bredt* ein Glykol von einer höheren Drehung. Es ist zweifellos, dass die katalytische Hydrierung des reinen α -Oxycamphers und ebenso des reinen β -Oxy-

campfers von *Bredt* und Mitarbeitern mit Nickel ein neues Glykol III liefert, das eine nicht unbedeutend höhere Drehung hat, als sie seinerzeit von *Manasse* gefunden worden ist. Zieht man ferner in Betracht, dass dieser Körper einen cyclischen Schwefligsäure-ester liefert, so haben wir in diesem dritten Glykol eine rechtsdrehende neue cis-Verbindung. Folgende Konfigurationsformeln kämen zur Diskussion:



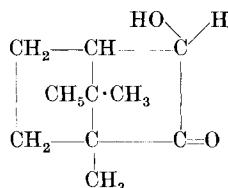
Es ist nun sehr bemerkenswert, dass dieses neue, dritte Glykol von der spez. Drehung $+25,8^{\circ}$ aus 2 verschiedenen Isomeren entsteht, 1. durch katalytische Hydrierung des Gemisches der beiden Oxycampher α und β von *Manasse-Bredt*, 2. des reinen α -Oxycamphers und 3. des reinen β -Oxycamphers von *Bredt* und Mitarbeitern.

Reduziert man aber diese reinen Oxycampher mit Natrium und Alkohol, dann erhält man ein Glykol, das nur wenige Grade stärker nach rechts dreht, als das alte Glykol I, nämlich $[\alpha]_D^{20} + 17,6^\circ$, und einen Körper von derselben optischen Drehung liefert auch der neue α -Oxycampher ($[\alpha]_D^{20} + 115,58^\circ$) mit dieser Reduktionsmethode. Wird der letztere aber mit Nickel katalytisch hydriert, dann entsteht das linksdrehende Glykol II. Wir glauben, in dem Glykol von der Drehung $+17,6^\circ$, da es durch Reduktion von reinem einheitlichem α - und β -Oxycampher dargestellt wurde, das erste Glykol I (Manasse) in reinster Form zu finden.

Das Produkt der ersten Halbhydrierung des Campher-chinons ist nicht ganz einheitlich; denn in der Mutterlauge von dem schön krystallisierenden reinen Semicarbazon der α -Verbindung konnten wir in allen Fällen ein leichter lösliches Semicarbazon von etwas niedrigerem Schmelzpunkt isolieren. Bei der Spaltung mit Oxalsäure aber liefert es einen bedeutend weniger stark rechts-drehenden Oxycampher, $[\alpha]_D^{20} + 9,81^\circ$ (statt $[\alpha]_D^{20} + 115,58^\circ$). Nun lag die Möglichkeit vor, dass hier eine Epicampher-Form entstanden wäre, da diese Drehung ziemlich genau übereinstimmt mit der Drehung des β -Oxycamphers von Bredt, aber die Reduktion mit Natrium-Amalgam ergab einen Campher, der zweifellos der gewöhnliche Japancampher ist (identifiziert durch sein Mono-bromderivat). Es scheint hier also noch eine weitere Form des α -Oxy-camphers entstanden zu sein. Da theoretisch nur 2 diastereoisomere

α -Oxycampher möglich sind, so dürfte es nicht ausgeschlossen sein, dass wir es hier mit einer racem. Form zu tun haben. Diese Erscheinungen müssen noch näher überprüft werden¹⁾.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Reduktion des Campher-chinons mit katalytisch angeregtem Wasserstoff ganz andere Resultate liefert als die ältere Reduktionsmethode (Zinkstaub und Eisessig, Natrium und Alkohol), und zwar speziell was die Bildung der verschiedenen Stereoisomeren betrifft. Schon die erste Zwischenstufe besteht aus einem andern, stark rechtsdrehenden α -Oxycampher, der sehr verschieden ist von dem bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entstandenen; er ist eines der beiden möglichen Diastereoisomeren, welche hier erwartet werden können, und da später daraus bei weiterer Reduktion der 2. Ketogruppe ein Glykol von einer ziemlich starken Linksdrehung, mit der eis-Stellung der beiden OH-Gruppen, entsteht, so können wir ihm vorläufig folgende Konstitutionsformel geben:



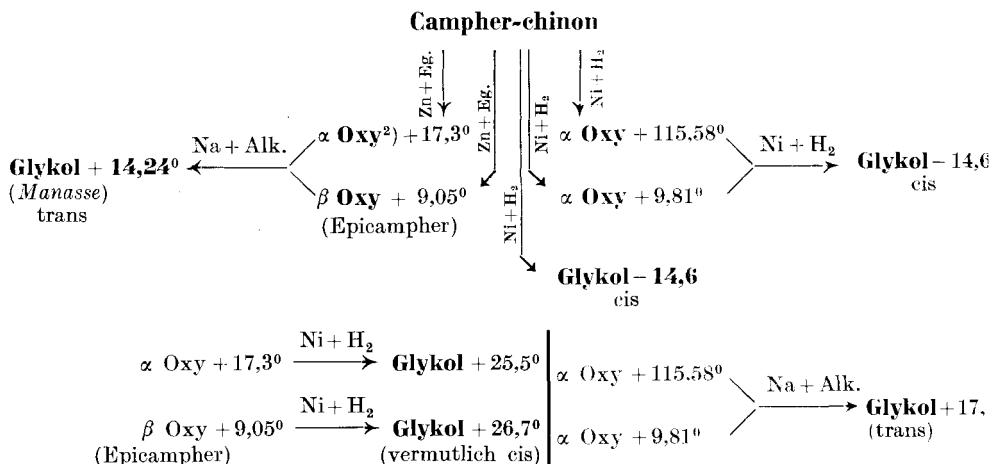
Die hohe Rechtsdrehung ist sehr bemerkenswert; dann muss natürlich die Drehung der andern Diastereoisomeren kleiner sein.

Unser neuer α -Oxycampher liefert bei der weiteren katalytischen Reduktion ein Glykol, für das die cis-Form sicher steht; auch dieses Glykol ist, wie gezeigt wurde, durchaus verschieden von dem früher von *Manasse* beschriebenen, dann war dies letztere die trans-Form. Als neues Moment kommt aber dazu, dass der reine α -Oxycampher von *Bredt* bei der katalytischen Hydrierung ein neues Glykol liefert, das eine stärkere Rechtsdrehung besitzt als das frühere Glykol I. Der reine β -Oxycampher von *Bredt* gibt bei der katalytischen Reduktion mit Nickel das gleiche rechtsdrehende Glykol.

Das Halbhydrierungsprodukt ist nicht einheitlich, denn es liess sich durch das Semicarbazone ein zweiter α -Oxycampher isolieren, der eine sehr viel kleinere spezifische Drehung hat als der α -Oxycampher, aber auch rechtsdrehend ist. Ob hier ein neues Stereoisomeres vorliegt oder eine racem. Form, wird erst durch spätere Versuche entschieden werden können. Während der hochdrehende α -Oxycampher sich zweifellos als Derivat des Japancampfers erwies, konnte dies für den zweiten niedrig drehenden α -Oxycampher

¹⁾ Es sei hier noch betont, dass alle diese Versuche häufig wiederholt worden sind, immer mit dem gleichen Resultat.

ebenfalls nachgewiesen werden. Es ist also zum Schluss noch sehr bemerkenswert, dass bei der katalytischen Hydrierung des Campher-chinons kein Epicampher-Derivat entsteht¹⁾. Diese Arbeiten werden fortgesetzt.



Experimenteller Teil.

Katalytische Hydrierung von Campher-chinon.

16 g Campher-chinon³⁾ werden in 200 cm³ wässrigem Alkohol gelöst und unter Zusatz von 20 g frisch reduziertem Nickelkatalysator⁴⁾ unter Atmosphärendruck hydriert. Die Wasserstoffaufnahme geschieht sehr rasch, im Verlaufe einer halben Stunde werden 2 H-Atome aufgenommen; nun verläuft die Aufnahme der weiteren 2 H-Atome viel langsamer, dazu braucht es weitere 6—7 Stunden. Die berechnete Wasserstoffmenge (2 H₂) beträgt 4,32 Liter.

Das Hydrierungsprodukt wird vom Katalysator abfiltriert und der letztere mit heissem Alkohol ausgewaschen. Aus dem Filtrat destilliert man das Lösungsmittel mit einem Dreikugelaufsaß ab, wobei das Glykol zu einem weissen Krystallkuchen erstarrt. Man krystallisiert aus Alkohol-Wasser um und zwar in der Weise, dass man das Glykol in kochendem Wasser suspendiert und tropfenweise

¹⁾ Wie *Asahina* und *Jshidate* gezeigt haben (B. 61, 533 (1928)), entsteht auch aus Campher durch biologische Oxydation im Organismus α-Oxycampher, also kein Derivat des Epicamphers.

²⁾ „Oxy“ bedeutet Oxycampher, die Zahlen sind die spezifischen Drehungen. Die Oxycampher + 17,3° und + 9,05° sind die von *Bredt* und Mitarbeitern dargestellten.

³⁾ Wir stellen Campher-chinon schon seit längerer Zeit durch Oxydation von Campher mit Selendioxyd dar. Das Rohprodukt wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, es muss aber, damit es ganz von Campher befreit wird, ein- bis zweimal aus Benzin umkrystallisiert werden.

⁴⁾ „Rupe“-Katalysator“.

Alkohol zugibt, bis gerade Lösung eintritt. Beim Erkalten scheiden sich schöne, weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 253—255° (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen) aus¹). Aus Ligroin umkristallisiert schöne federförmige Krystallchen. Die Ausbeute beträgt 100 %.

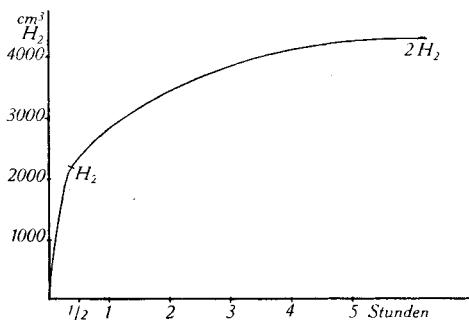


Fig. 2.

Das Glykol ist mit Wasserdampf flüchtig, sublimiert, riecht schwach campherartig, Geschmack mentholartig, stark erfrischend. Leicht löslich in Alkohol, Benzin, Benzol, Chloroform, Aceton, schwer löslich in kaltem Wasser, etwas besser in warmem Wasser.

4,254 mg Subst. gaben 10,985 mg CO₂ und 4,000 mg H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,53 H 10,66%
Gef. „ 70,42 „ 10,52%

Polarisation:

10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

$$d_4^{20} = 0,8218.$$

α_C^{20}	α_{Ca}^{20}	α_D^{20}	α_{Hg}^{20}	α_{Cu}^{20}	α_F^{20}
- 0,96°	- 1,08°	- 1,20°	- 1,40°	- 1,60°	- 1,80°
$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_{Ca}^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$	$[\alpha]_{Cu}^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
- 11,68°	- 12,84°	- 14,60°	- 17,03°	- 19,47°	- 21,90°

Polarisation des Glykols I (von Manasse):

Dieses Glykol wurde genau nach seinen Angaben dargestellt²). Polarisation: 10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8218	+ 1,17°	+ 14,24°

¹⁾ Alle Schmelzpunkte wurden im „Berl.-Block“ bestimmt, aber nicht korrigiert.

²⁾ B. 35, 3823 (1902).

Polarisation einer Mischung des neuen Glykols (II) mit der gleichen Menge des Glykols (I) von *Manasse*:
10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8222	+ 0,135°	+ 1,64°

Hydrierung unter Druck.

Rascher geht die Hydrierung unter Druck. 20 g Campher-chinon wurden in 200 cm³ wässrigem Alkohol gelöst, mit 20 g Nickelkatalysator versetzt und unter Druck, bei 100 Atm. hydriert. Die Druckabnahme entsprach bereits nach 10 Minuten der für 2 H-Atome berechneten Menge Wasserstoff, im Verlaufe einer weiteren Stunde wurden die restlichen 2 H-Atome aufgenommen. Die Aufarbeitung geschieht in der oben angegebenen Weise.

Die Hydrierung in anderen Lösungsmitteln, wie Essigester, wässrigem Alkohol plus 1% Natronlauge, verläuft in analoger Weise, in Wasser aber etwas anders.

Fein gepulvertes Campher-chinon wurde in Wasser suspendiert und mit Nickelkatalysator unter Atmosphärendruck hydriert. Die Wasserstoffaufnahme verläuft viel langsamer und hört nach Aufnahme von 2 H-Atomen vollständig auf. Dazu braucht es über 2 Stunden, die Lösung wird ganz farblos.

Acetyl derivat.

5 g Glykol II wurden in Pyridin gelöst und mit der berechneten Menge Acetylchlorid versetzt. Nach längerem Stehen wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Als Reaktionsprodukt wurde ein Öl erhalten, das unter 12 mm Druck bei 142° destillierte. Angenehm riechende, farblose, sirupöse Flüssigkeit.

31,3 mg Subst. gaben 75,6 mg CO₂ und 23,8 mg H₂O

C₁₄H₂₂O₄ Ber. C 66,12 H 8,72%

Gef. „, 65,88 „, 8,51% ,

Die Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat verläuft in analoger Weise.

Benzoylderivat.

5,1 g Glykol werden mit 40 cm³ Natronlauge von 15% übergossen, worauf unter Schütteln und zeitweiser Kühlung mit Eis in kleinen Portionen 13 g Benzoylchlorid allmählich zugefügt werden. Die Substanz verwandelt sich bald in ein weisses Öl, das gegen das Ende der Operation fest und kristallin wird. Man lässt noch einige Stunden im Eisschrank stehen, saugt scharf ab, wäscht mit Wasser nach. Rohausbeute 9 g. Man kristallisiert aus Benzin mehrmals um und erhält silberglänzende Blättchen, die den Smp. 108—110° zeigen.

37,6 mg Subst. gaben 103,8 mg CO₂ und 27,5 mg H₂O

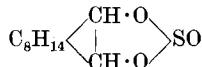
C₂₄H₂₆O₄ Ber. C 76,16 H 6,92%

Gef. „, 75,29 „, 8,18%¹⁾

¹⁾ Eine grössere Reihe von Analysen gab nie ein vollkommen stimmendes Resultat. Eine ähnliche Beobachtung hat schon *Bredt* gemacht bei der Benzoylierung seines α -Oxy-camphers (J. pr. [2] 121, 171 (1929)); er glaubte, dieses Derivat nicht frei von Benzoesäure erhalten zu haben.

Das Benzoylderivat soll noch genauer überprüft werden; vielleicht liegt ein Mono-benzoylderivat vor. Es sei noch erwähnt, dass bei der Benzoylierung nach der Pyridin-Methode stets ein leichter lösliches Produkt mit niedrigerem Schmelzpunkt erhalten wird.

Schwefeligsäure-ester.



3 g Glykol werden langsam in einen Überschuss von Thionylchlorid eingetragen, man wartet bei jedem Zusatz so lange, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung etwas nachgelassen hat. Das Reaktionsgemisch lässt man über Nacht unter Calciumchlorid-Verschluss stehen. Nun entfernt man das unveränderte Thionylchlorid auf dem Wasserbade an der Wasserstrahlpumpe, wobei das Reaktionsgemisch im Kölbchen zu einer schwach gelb gefärbten Masse erstarrt. Das Produkt wird auf Ton gepresst, die Ausbeute beträgt 3,5 g. Aus Alkohol-Wasser umkristallisiert bildet es schöne, weisse Nadeln vom Smp. 55°. Die Verbindung ist sehr charakteristisch für dieses 2,3-Dioxycamphan.

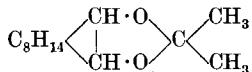
4,356 mg Subst. gaben 8,862 mg CO₂ und 2,911 mg H₂O

0,1908 g Subst. gaben 0,2112 g BaSO₄

C₁₀H₁₆O₃S Ber. C 55,55 H 7,40 S 14,85%
Gef. „ 55,48 „ 7,48 „ 15,20%

Der Ester wird durch Kochen mit verdünnter Säure und Alkali leicht verseift unter Abspaltung von Schwefeldioxyd, und wir erhalten das Glykol vom Smp. 250° zurück.

Aceton-Verbindung.



5 g Glykol wurden in 30 cm³ wasserfreiem Aceton gelöst und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Das Gemisch wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit Ammoniak neutralisiert, ausgeäthert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert, unter 11 mm Druck destillierte bei 109—110° ein farbloses, angenehm nach Pfefferminze riechendes Öl über.

31,1 mg Subst. gaben 85,3 mg CO₂ und 28,5 mg H₂O

C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,30 H 10,47%
Gef. „ 74,33 „ 10,18%

Polarisation:

Dezimeterrohr.

d ₄ ²⁰	α _D ²⁰	[α] _D ²⁰
1,0048	− 9,39°	− 9,31°

1)

¹⁾ Es ist bemerkenswert, dass diese optische Drehung von der des neuen Glykols II nicht viel abweicht.

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Produkt gespalten. Im Destillate konnte Aceton mit Natriumnitrosopentacyanoferrat(III) nachgewiesen werden, im Kölbchen sublimierte ein weisser Körper vom Smp. 245—246°, also wieder Glykol II.

Die Acetonisierung gelingt auch schon in der Kälte, entwässertes Kupfersulfat wird dabei blau gefärbt, doch verläuft die Reaktion nicht vollständig, auch nach mehreren Tagen bleibt noch unverändertes Glykol zurück.

Mit Aceton und Zinkchlorid geht die Reaktion, auch in der Wärme, nicht. Alle Versuche, aus dem Glykol (I) von *Manasse* ein solches Derivat darzustellen, verliefen resultatlos.

Versuche zur Darstellung eines 2, 3-Dihalogen-Camphans.

1,5 g Glykol wurden in 15 cm³ Eisessig gelöst, worauf unter Eiskühlung $\frac{1}{2}$ Stunde trockener Bromwasserstoff eingeleitet wurde. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, am Boden des Gefäßes schied sich ein braunes Öl aus. Das Gemisch wurde ausgeäthert, mit Hydrogencarbonat neutralisiert, gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein dunkelbraunes Öl zurück. Das Produkt konnte auch im Vakuum nicht destilliert werden; unter 12 mm Druck ging unter Bromwasserstoff-Abspaltung bei 120—130° ein helles, halogenhaltiges Öl über, das sich aber bald wieder dunkelbraun färbte.

Derselbe Versuch wurde so wiederholt, dass nach dem Einleiten von Bromwasserstoff im Rohr 3 Stunden im Wasserbad erhitzt und wie oben aufgearbeitet wurde. Dabei entstand ein Öl von denselben Eigenschaften.

Mit Phosphorpentachlorid verläuft die Reaktion in ähnlicher Weise. 2 g Glykol wurden in Chloroform gelöst und dazu in kleinen Mengen Phosphorpentachlorid im Überschuss gegeben, solange, bis noch eine Spur unverändertes Phosphorpentachlorid zurückblieb. Die Reaktion ist sehr heftig. Das Reaktionsgemisch wurde unter Calciumchlorid-Verschluss über Nacht stehen gelassen, das Chloroform dann abdestilliert, der Rückstand bildete ein dunkelbraunes Öl, das ebenfalls nicht destilliert werden konnte.

Versuche mit Phosphortrichlorid und Phosphortribromid verliefen unter heftiger Reaktion, aber nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielt man immer wieder das Glykol zurück, möglicherweise wird das Dihalogenderivat (oder ein Halogenhydrin) bei der Behandlung mit Wasser verseift.

Versuche zur Darstellung eines Methyläthers.

Es gelang uns nicht, einen Methyläther des Glykols II darzustellen. Wir versuchten dies mit Dimethylsulfat, Diazomethan, Methyljodid, methylalkoholischer Salzsäure in der Kälte und durch 24-stündiges Kochen, immer nur konnte unverändertes Glykol isoliert werden.

Oxydation zu Camphersäure mit Kaliumpermanganat.

2 g Glykol wurden in viel Wasser in der Wärme gelöst und mit Soda alkalisch gemacht. Dazu liess man unter Rühren und Erwärmen auf 30—40° eine 4-proz. Kaliumpermanganatlösung zu tropfen. Es wurde vom Braunstein abfiltriert, der mit warmem Wasser ausgewaschen wurde, und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft. Durch Ansäuern wurde Camphersäure erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Smp. 183—184° zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit der reinen *d*-Camphersäure (cis) war 183—184°.

Die Oxydation mit Chromsäure in schwach essigsaurer Lösung zeigte als Zwischenstufe gelbes Campher-chinon.

Halbhydrierung von Campher-chinon.

20 g Campher-chinon werden in 200 cm³ wässrigem Alkohol gelöst und mit 20 g Nickelkatalysator unter Atmosphärendruck hydriert. Nachdem die für 2 H-Atome berechnete Menge Wasserstoff (2,7 Liter) aufgenommen ist, wird die Hydrierung unterbrochen. Das Hydrierungsprodukt wird vom Katalysator abfiltriert, dieser mit heissem Alkohol gewaschen und der Alkohol mit einer Widmer-Kolonne abdestilliert. Ein solcher Aufsatz ist hier notwendig, da sonst ziemlich viel Oxycampher mit dem Alkohol übergeht. Der Rückstand wird ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 19 g eines schwach gelblich gefärbten Körpers, der nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den Smp. 205—209° zeigt. Der Schmelzpunkt ist unscharf, da, wie später gezeigt wird, bereits etwas Glykol beigemengt ist. So zeigt auch die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Zerewitjoff ein höheres Resultat (117,1%).

0,0969 g Subst. gaben 17,3 cm³ CH₄ (19°, 730 mm)

Ber. 1 akt. H 12,92 Gef. 15,13%

Nach längerem Stehen wird das Halbhydrierungsprodukt weich, und nach Monaten verwandelt es sich in eine zähflüssige, honigartige Masse, die sehr stark sauer reagiert.

Semicarbazone des Halbhydrierungsproduktes.

19 g des halbhydrierten Produktes werden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 19 g Semicarbazid-hydrochlorid und 19 g Kaliumacetat versetzt. Nach 5—6 Tagen beginnt ein Semicarbazone in schönen Nadeln auszukristallisieren, es wird abfiltriert und zeigt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig (1 Teil Eisessig, 2—3 Teile Wasser) oder Alkohol-Wasser den Smp. 199—201°, Ausbeute 10,8 g. Es bildet schöne, lange Prismen von einem Zentralpunkt ausgehend, es ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol in der Kälte.

2,725 mg Subst. gaben 0,448 cm³ N₂ (24°, 743 mm)

C₁₁H₁₉O₂N₃ Ber. N 18,66 Gef. N 18,43%

Polarisation:

10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

$\alpha_D^{20} - 8,24^\circ$

Nach einigen Tagen bildet sich nochmals ein Niederschlag eines schön kristallisierenden Semicarbazons, das für sich abfiltriert wurde, Ausbeute 4,5 g. Der Schmelzpunkt ist etwas niederer, nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man aber dieselben schönen Krystalle vom Smp. 199—201°.

Spaltung des Semicarbazons zum neuen α -Oxycampher.

Das Semicarbazon wurde mit Oxalsäure versetzt und hierauf mit Wasserdampf destilliert. Durch Aussalzen und Ausäthern des Destillates konnte ein Oxycampher erhalten werden, der nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den Smp. 210—211° zeigte. Er bildet ein weisses Krystallpulver, aus Benzol umkristallisiert schöne federförmige Nadelchen, er ist fast geruchlos.

33,4 mg Subst. gaben 87,3 mg CO_2 und 28,4 mg H_2O

0,1261 g Subst. gaben 20,6 cm^3 CH_4 (19°, 733 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 71,39 H 9,59% 1 akt. H 16,8 cm^3 CH_4
Gef. „, 71,28 „, 9,51% 1 „, „, 18,1 „, „,

Polarisation:

10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	1)
0,8920	+ 10,31°	+ 115,58°	

Reduktion mit Natrium-Amalgam zu Campher.

3 g α -Oxycampher wurden in 150 cm^3 warmem Wasser gelöst und unter Röhren 150 g Natrium-Amalgam (3%) in kleinen Mengen hinzugefügt. Die Campherausscheidung begann augenblicklich und war nach 4 Stunden beendet. Nachdem man das Reaktionsgemisch noch einige Stunden hatte stehen lassen, wurde der gebildete Campher mit Wasserdampf überdestilliert. Wir erhielten reinen Japan-Campher vom Smp. 174—176°.

Verwandlung in α -Bromcampher.

1 g des auf diese Weise erhaltenen Campers wurde mit der berechneten Menge Brom (0,31 cm^3) im Einschmelzrohr zwei Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt, das Reaktionsgemisch wurde ausäthert, mit Soda gewaschen; wir erhielten nach dem Abdestillieren des Äthers einen Körper, der nach dem Umkristallisieren aus Benzin schöne weisse Nadeln bildete vom Smp. 74—75°; der Mischschmelzpunkt mit technischem α -Bromcampher lag bei 74—76° (Brom-epicampher hat den Smp. 133°).

Hydrierung des neuen α -Oxycamphers.

1,5 g von unserem α -Oxycampher wurden in wässrigem Alkohol gelöst, mit Nickelkatalysator versetzt und unter 100 Atm. Druck hydriert. Wir erhielten ein Glykol vom Smp. 253—255°.

Polarisation:

10-proz alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

$[\alpha]_D^{20} - 14,3^{\circ}$

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, dass alle diese Versuche häufig wiederholt wurden, stets mit dem gleichen Resultat.

Dieses Glykol ist also identisch mit dem bei der direkten katalytischen Hydrierung von Campher-chinon erhaltenen (Glykol II).

Reduktion des α -Oxycamphers ($[\alpha]_D^{20} + 115,58^\circ$) mit Natrium und Alkohol.

2 g dieses α -Oxycamphers wurden in 40 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und in einem Zweihalskölbchen unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit wurden allmählich 3 g Natrium in kleinen Scheiben eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit etwas Wasser versetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade unter Verwendung eines Aufsatzes abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Essigsäure annähernd neutralisiert und der Niederschlag abfiltriert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser bildeten sich schöne, weisse, glänzende Blättchen vom Smp. $227-229^\circ$. Wie schon in der Einleitung erwähnt, sehen wir in diesem Körper bis auf weiteres das Glykol I (*Manasse*) in reinster Form.

Polarisation:

10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8218	$+ 1,46^\circ$	$+ 17,76^\circ$

Versuche zur Darstellung eines Methyläthers.

Es gelang uns nicht, einen Methyläther dieses neuen Oxycamphers darzustellen. Wir arbeiteten mit Diazomethan, Dimethylsulfat, 10-proz. alkoholischer Salzsäure und vermittelst 20-stündigem Kochen einer methylalkoholischen Lösung; unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas. Es konnte immer nur das unveränderte Ausgangsmaterial isoliert werden¹⁾.

Darstellung eines zweiten neuen α -Oxycamphers.

Nachdem das schön krystallisierende Semicarbazone des α -Oxycamphers ($[\alpha]_D^{20} + 115,58^\circ$) abfiltriert worden war (Gesamtausbeute 15,3 g), bildete sich beim längeren Stehen ein amorpher Niederschlag, der durch Zusatz von Wasser vollständig gefällt wurde und eine harzige Kruste gab. Diese Ausfällung wurde mit Wasserdampf destilliert, hierbei ging ein Körper über, der als Glykol II identifiziert werden konnte, der Smp. lag bei $249-251^\circ$, die Ausbeute betrug 1,5 g. Dann wurde mit Oxalsäure gespalten, nochmals mit Wasserdampf destilliert und aus dem Destillate durch Ausäthern ein neuer

¹⁾ Wird jedoch das Rohprodukt der Halbhydrierung (Gemisch von α -Oxycampher $[\alpha]_D^{20} + 115,58^\circ$ mit dem später beschriebenen α -Oxycampher $[\alpha]_D^{20} + 9,81^\circ$ und Glykol II) in einer methylalkoholischen Lösung unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas 20 Stunden gekocht, so erhält man eine kleine Menge eines Methyläthers. (Das Glykol II lässt sich nicht methylieren.) Die Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel ergab aber kein klares Resultat (13% statt 18%).

Oxycampher erhalten, der aus Ligroin umkristallisiert ein weisses Krystallpulver bildet vom Smp. 210—213°.

36,6 mg Subst. gaben 96,1 mg CO₂ und 31,2 mg H₂O
 $C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 71,39 H 9,59%
 Gef. „ 71,61 „ 9,53%

Polarisation:

10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8151	+ 0,80°	+ 9,81°

Semicarbazone.

1 g dieses Oxycamphers wurde in wenig Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1 g Kaliumacetat versetzt. Nach 14 Tagen schied sich ein Semicarbazone aus, das den Smp. 196—198° zeigte. Es bildet eine körnige, weisse Substanz.

2,365 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (22°, 740 mm)
 $C_{11}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 18,66 Gef. N 18,67%

Reduktion mit Natrium-Amalgam zu Campher und Überführung in Bromcampher.

0,7 g Oxycampher wurden in 70 cm³ warmem Wasser gelöst und unter häufigem Schütteln mit 50 g Natrium-Amalgam versetzt. Nach 12 Stunden wurde der entstandene Campher mit Wasserdampf destilliert, er zeigte den Smp. 175—177°.

0,2 g dieses Camphers wurden mit 0,06 cm³ Brom im Einschmelzrohr im Wasserbad 2 Stunden auf 100° erhitzt und durch Ausäthern des Reaktionsgemisches ein Bromcampher erhalten, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 73—75° zeigte. Er war identisch mit α -Bromcampher.

Hydrierung dieses α -Oxycamphers.

0,5 g α -Oxycampher wurden mit Nickelkatalysator hydriert. Wir erhielten ein Glykol vom Smp. 249—251°, das ebenfalls eine Linksdrehung aufweist, also wahrscheinlich identisch ist mit dem Glykol II, das wir durch direkte Hydrierung von Campher-chinon erhalten haben.

Hydrierung der Oxycampher (*Manasse-Bredt*).

Darstellung der Oxycampher nach *Manasse-Bredt*.

Campher-chinon wurde nach den Angaben von *Manasse*¹⁾ mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung reduziert und auf diese Weise das

¹⁾ B. 35, 3812 (1902).

Gemisch von α - + β -Oxycampher erhalten. Dieses Gemisch wurde genau nach den Angaben von *Bredt*¹⁾ in seine Komponenten zerlegt; es wurde mit 10-proz. methylalkoholischer Salzsäure versetzt, dabei schied sich der β -Oxycampher-methyläther in fester Form ab, der nach 3 Tagen abfiltriert werden konnte; diese Arbeit wurde noch zweimal wiederholt. Das Filtrat wurde mit Soda alkalisch gemacht und der α -Oxycampher mit Wasserdampf überdestilliert. Der β -Oxycampher-methyläther wurde mit konz. Salzsäure²⁾ zerlegt und der β -Oxycampher mit Wasserdampf überdestilliert. Zur vollständigen Reinigung wurden die getrennten Oxycampher in ihre Semicarbazone verwandelt und mit Oxalsäure gespalten.

Hydrierung des α - + β -Oxycamphers (Gemisch *Manasse*) zum Glykol III.

1 g dieses Gemisches wurde in 50 cm³ wässrigem Alkohol gelöst und mit 3 g Nickelkatalysator unter 100 Atm. Druck hydriert. Das Hydrierungsprodukt wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser wurde ein rechtsdrehendes Glykol in schönen weissen Blättchen erhalten vom Smp. 227—228°.

Polarisation:

10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8218	+ 2,12°	+ 25,8°

Hydrierung des α -Oxycamphers (*Bredt*) zum Glykol.

1 g dieses Oxycamphers wurde wie oben beschrieben mit Nickelkatalysator hydriert und aufgearbeitet. Wir erhielten ein Glykol in schönen, weissen, glänzenden Blättchen vom Smp. 226—228°.

Polarisation:

10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8219	+ 2,1°	+ 25,5°

Hydrierung des β -Oxycamphers (*Bredt*) zum Glykol.

1 g β -Oxycampher wurde ebenso hydriert und aufgearbeitet. Das Reduktionsprodukt bildete glänzende, weisse Blättchen vom Smp. 226—227°.

¹⁾ J. pr. [2] 121, 164 (1929).

²⁾ J. pr. [2] 112, 287 (1926).

Polarisation:

10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8218	+ 2,2°	+ 26,7°

29,9 mg Subst. gaben 77,4 mg CO_2 und 28,5 mg H_2O
 $C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 70,53 H 10,66%
 Gef. „ 70,60 „ 10,67%

Schwefligsäure-ester des Glykols III.

In Thionylchlorid wurde langsam 1 g Glykol eingetragen; dann wurde in der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es entstanden schöne weisse Nadelchen vom Smp. 57—59°. Der Schmelzpunkt des Schwefligsäure-esters des *cis*-Glykols II liegt bei 55°.

30,2 mg Subst. gaben 61,8 mg CO_2 und 19,5 mg H_2O
 $C_{10}H_{16}O_3S$ Ber. C 55,55 H 7,40%
 Gef. „ 55,80 „ 7,22%

Reduktion der reinen Oxycampher (*Manasse-Bredt*) mit Natrium und Alkohol.Reduktion des α -Oxycamphers.

1 g dieses Oxycamphers wurde in 20 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit wurden 1,5 g Natrium in kleinen Scheiben eingetragen und das Reaktionsgemisch in der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet. Wir erhielten ein Glykol vom Smp. 230—231°.

Polarisation:

10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8217	+ 1,45°	+ 17,6°

Reduktion des β -Oxycamphers.

1 g dieses Oxycamphers wurde ebenfalls in derselben Weise mit Natrium und Alkohol reduziert und dabei ein Glykol erhalten, das den Smp. 229—230° zeigte.

Polarisation:

10-proz. alkoholische Lösung, Dezimeterrohr.

d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0,8219	+ 1,4°	+ 17,04°