Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

Untersuchungen über die Constitution des Kamphers und seiner Derivate;

von *J. Bredt*.

[Neunte Abhandlung.]¹⁾

(Eingelaufen am 4. April 1906.)

Ueber die Elektroreduction der Camphocarbonsäure zu Borneolcarbonsäure und über Dehydroborneolcarbonsäure.

(Mitbearbeitet von Dipl.-Ing. *Karl Burkheiser*.)

Die Camphocarbonsäure besitzt als β -Ketonsäure mancherlei verwandtschaftliche Beziehungen zu den Verbindungen der Acetessigsäurereihe. Dies lässt darauf schliessen, dass die Camphocarbonsäure, ebenso wie jene, durch nascirenden Wasserstoff in die entsprechende Oxyssäure überführbar sei:

¹⁾ Frühere Mittheilungen: diese Annalen **326**, 249; **289**, 1; **292**, 55; **299**, 131; **310**, 112; **314**, 370; **328**, 338; Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte zu Braunschweig II. Theil, 1. Hälfte, Seite 243 (1897); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2989; **26**, 3047; **27**, 2092; **28**, 316; **35**, 1286; Studie über die räumliche Configuration des Kamphers und einiger seiner wichtigsten Derivate. (Aus der Festschrift Adolf Wüllner gewidmet zum 70. Geburtstage, 13. Juni 1905. Verlag von Teubner in Leipzig.)

Man durfte den Eintritt dieser Reaction um so mehr erwarten, als auch der Kampher unschwer zu Borneol reducirt werden kann.

Trotz vieler dahin zielender Bemühungen liess sich jedoch eine solche Reduction der Camphocarbonsäure bisher nicht ausführen.

So sagt W. Roser²⁾: „Eine Reduction der Camphocarbonsäure oder ihres Aethers mit Natrium in alkoholischer Lösung analog derjenigen des Kamphers zu Borneol ist mir noch nicht gelungen.“

Der Eine von uns hat diesen Versuch in Gemeinschaft mit Dipl.-Ing. Weiwers unter Variation der Lösungsmittel, der reducirenden Agentien und der Temperaturen wiederholt, aber gleichfalls keinen Erfolg erzielt.

Erst als wir den elektrischen Strom zu Hülfe nahmen, gelang es, die Camphocarbonsäure glatt und fast vollständig zu reduciren.

Die Elektroreduction wurde in alkalischer Lösung vorgenommen unter Anwendung von Kaliumamalgam als Kathode.

Die Zusammenstellung des Reductionsapparates ist die denkbar einfachste, sie ergibt sich aus nebenstehender Zeichnung.

a ist ein nach oben sich verjüngendes Becherglas (sogeannter Phillipsbecher) von circa einem Liter Inhalt, b eine dreifach durchbohrte Korkscheibe, die lose auf dem oberen Rande des Bechers aufliegt. Durch die Bohrung c führt eine Glasröhre d, in deren unteres Ende ein Platindraht e einge-

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3114 (1885).

schmolzen ist, der durch einen in das Rohr eingeschobenen Eisendraht *f* und das Quecksilber *g* den Contact mit dem eingeschmolzenen Platindraht *e* und dadurch mit dem Kaliumamalgam *h* vermittelt. Letzteres dient als Kathode; es wurde auf

elektrolytischem Wege aus einer Kaliumcarbonatlösung hergestellt und soll den Boden des Bechers in einer Schicht von etwa einem Centimeter Höhe bedecken.

Die zweite Bohrung enthält ebenfalls in eine Glasröhre eingeschmolzen die Platinanode *i* in ähnlicher Form, wie solche von Classen zu Elektrometallanalysen angegeben wurde. Der Abstand der Elektroden betrug etwa 15 Centimeter.

Eine dritte Bohrung durch die Korkplatte diente zur Aufnahme eines Thermometers, um die Temperatur des Elektrolyten verfolgen zu können. Zwecks Regulirung der Temperatur stand der Apparat in einem grösseren Gefäss, welches durch zwei am oberen und unterem Rande angebrachte Tubulaturen von einem continuirlichen Strom Wasser durchflossen wurde.

Die Camphocarbonsäure wurde nach dem Baubignyschen, von Brühl³⁾ verbesserten Verfahren dargestellt. Da

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3385 (1891); **36**, 1305 (1903). Einen Theil der verarbeiteten Camphocarbonsäure ver-

die Alkalisalze der Camphocarbonsäure im Gegensatz zu denjenigen der Borneolkohlensäure beim Kochen mit Wasser beständig sind, so lässt sich das bei Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Kampher gebildete camphocarbonsaure Natrium von unverändertem Kampher und entstandenem Borneol durch Destillation mit Wasserdampf vollständig befreien.

Durch Mineralsäure abgeschieden, krystallisirte die so gereinigte Camphocarbonsäure aus ätherischer Lösung in besonders schönen und grossen Krystallen von dem Aussehen des weissen Candiszuckers.

Zur Elektroreduction wurden 100 g Camphocarbonsäure mittelst 100 g Kaliumcarbonat in 1300—1400 g Wasser gelöst und in den oben beschriebenen Apparat gebracht. Das Kaliumamalgam war von einer sandig-körnigen Beschaffenheit. Der elektrische Strom wurde der hiesigen städtischen Centrale entnommen und hatte eine Spannung von 108 Volt. Durch vorgeschaltete Widerstände wurde diese auf 30 Volt herabgesetzt, wobei sich die Stromstärke zwischen 7 und 7,5 Ampère einstellte. Die Dauer der Elektrolyse betrug 24 Stunden (rund 175 Ampèrestunden); die Temperatur des Elektrolyten stieg, obwohl nur mit Wasser gekühlt wurde, nicht über 30°.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die wässrige Flüssigkeit von dem Kaliumamalgam abgegossen.

Das zurückbleibende Kaliumamalgam wurde mit Filtrirpapier getrocknet und in einer verschlossenen Flasche für weitere Versuche aufbewahrt.

Die wässrige, schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit wurde in einem Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether gehenden, neutralen Producte, deren Menge auf 100 g angewandte Camphocarbonsäure etwa 2 g betrug, sind

danke ich der Liberalität der Direction der Höchster Farbwerke und spreche dafür auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

B.

noch nicht näher untersucht worden. Säuert man die mit Aether ausgeschüttelte, stark alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an, so scheidet sich das Hauptproduct der Reaction als dickflüssige Masse ab, welche von Aether leicht aufgenommen wird. Zur Weiterbehandlung empfiehlt es sich, den Rückstand, der nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt, mit Wasserdampf zu destilliren, einmal um flüchtige Säuren abzutreiben, dann um eventuell noch unveränderte Camphocarbonsäure zu zerstören; dieselbe zerfällt nämlich im Gegensatz zu ihren Alkalisalzen bei längerem Kochen mit Wasser vollständig in Kohlensäure und in den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Kampher.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Theil wurde in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet; nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein dickflüssiges Oel, welches nach ein- bis zweitägigem Stehen zu krystallisiren begann. Schneller erfolgt die Krystallabscheidung, wenn man den sorgfältig getrockneten, von Aether befreiten Rückstand unter Erwärmen in wenig Benzol löst. Schon nach kurzer Zeit schiessen kleine Krystalle an und nach einigen Tagen ist die ganze Masse zu einem festen Krystallkuchen erstarrt, der entweder auf frisch ausgeglühte Thonteller aufgestrichen oder auf einer gut wirkenden Nutsche abgesaugt und mit wenig Benzol nachgewaschen wird. Die schon jetzt weisse Krystallmasse wird am besten aus siedendem Toluol umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung löst sich leicht in siedendem Wasser, sie fällt beim Erkalten in schönen, seideglänzenden Blättchen aus, vom Schmelzp. $170-171^{\circ}$. Die im Nachfolgenden angegebenen Elementaranalysen zeigen, dass die Camphocarbonsäure bei der Elektroreduction zwei Wasserstoffe aufgenommen hat unter Bildung einer β -Oxycamphancarbonsäure.

Neben dieser Säure vom Schmelzp. $170-171^{\circ}$ bildet sich noch eine zweite Säure, welche in dem flüssigen auf der Nutsche abgesaugten Filtrat enthalten ist, auch kann der Rest davon

aus den Thontellern, auf welche die feste Säure aufgestrichen worden war, mit Benzol extrahirt werden. Es ist uns noch nicht gelungen, diese zweite Säure im krystallisirten Zustande abzuscheiden, doch deuten verschiedene Umstände bereits darauf hin, dass hier eine isomere Säure vorliegt, welche zu obiger β -Oxycamphancarbonsäure in ähnlicher Beziehung steht wie Isoborneol zu Borneol⁴⁾.

Wird der flüssig gebliebene Antheil rasch im Vacuum destillirt, so geht unter einem Druck von 13 mm bei 190° ein festes Product über, welches aus Benzol oder Toluol umkrystallisirt die Blättchen vom Schmelzpt. 170—171° liefert. Nimmt man dagegen die Destillation langsam vor, indem man die Temperatur des Bades nicht über 190° steigen lässt, so findet Wasserabspaltung statt; es geht dann bei 160—170° eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_2$ über, welche von der β -Oxycamphancarbonsäure durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen unterschieden ist und sich dadurch leicht rein gewinnen lässt. Dieselbe Säure entsteht ebenfalls, wenn auch schwieriger, aus reiner β -Oxycamphancarbonsäure bei der wiederholten Destillation im Vacuum unter den gleichen Bedingungen. Diese Umwandlung erinnert an den Vorgang, welcher bei Einwirkung wasserentziehender Agentien auf Borneol und Isoborneol unter Bildung von Camphen eintritt. Im Nachfolgenden wollen wir die β -Oxycamphancarbonsäure als Borneolcarbonsäure und deren wasserärmeres Derivat als Dehydroborneolcarbonsäure bezeichnen. Das weitere Studium dieser Säuren bezüglich ihrer Constitution behalten wir uns vor und

4) Während der Drucklegung dieser Mittheilung ist es mir in Gemeinschaft mit den Herren Dr. Scheen und Quaritsch gelungen auch diese zweite Säure in festem Zustande abzuscheiden und als isomere Borneolcarbonsäure mit Sicherheit zu charakterisiren; sie ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 101—102° liegt.

lassen einstweilen dahingestellt, ob die Säure vom Schmelzp. 170—171° als Borneol- oder Isoborneolcarbonsäure anzusprechen und ob die ungesättigte Säure eine Camphen- oder Bornylencarbonsäure ist.

β-Oxycamphancarbonsäure (Borneolcarbonsäure?).

Zur Reinigung wird die rohe Säure ein- bis zweimal aus Toluol umkrystallisirt. Sie zeigt alsdann den Schmelzp. 170° bis 171°. In kochendem Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich; beim Erkalten krystallisirt sie in schönen, seideglänzenden Blättchen aus.

I. 0,3075 g gaben 0,7481 CO₂ und 0,2490 H₂O.

II. 0,3120 g „ 0,7615 CO₂ „ 0,2549 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₈ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	66,66	66,35	66,57
H	9,09	8,99	9,07

Das Kalksalz dieser Säure, durch Neutralisation mit Calciumcarbonat erhalten, scheidet sich beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade bei einer bestimmten Concentration in der Hitze krystallinisch aus.

I. 0,3520 g lufttrocknes Salz verloren bei 125° kein Wasser und gaben 0,1105 CaSO₄.

II. 0,1040 g gaben 0,0323 CaSO₄.

	Berechnet für (C ₁₁ H ₁₇ O ₃) ₂ Ca	Gefunden	
		I.	II.
Ca	9,25	9,23	9,13

Die Borneolcarbonsäure ist isomer mit der von Baubigny⁵⁾ erhaltenen sehr unbeständigen Borneolkohlensäure:

Borneolcarbonsäure

Borneolkohlensäure.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 299.

Dehydroborneolcarbonsäure (Camphencarbonsäure?).

Destillirt man die Borneolcarbonsäure vom Schmelzp. 170° bis 171° im Vacuum unter 13 mm Druck mehrmals langsam aus einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage, so geht, wenn man Sorge trägt, dass die Badtemperatur 190° nicht wesentlich übersteigt, bei 160 — 170° ein Destillat über, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Das übergegangene saure Product entfärbt Kaliumpermanganat momentan und ist im Gegensatz zur Borneolcarbonsäure mit Wasserdampf flüchtig. Die Wasserdampfdestillation bietet ein bequemes Mittel, die ungesättigte Säure von der bei der Destillation im Vacuum unverändert mit übergegangenen Borneolcarbonsäure zu trennen. Während diese im Kolben zurückbleibt, erstarrt jene zum Theil bereits im Kühler zu einer weissen, krystallinischen Masse, die in Wasser nur wenig löslich ist. Aus einem heissen Gemisch von Wasser und Aceton umkrystallisirt, schiesst sie in langen, fächerartig gruppirten Nadeln an, die den Schmelzp. 112 — 113° besitzen. Will man nur auf die ungesättigte Säure hinarbeiten, so ist es nicht nothwendig, die Borneolcarbonsäure zuerst zu isoliren. Einfacher kann man so verfahren, dass man das Rohproduct der Elektroreduction in vorher beschriebener Weise von unzersetzter Camphocarbonsäure befreit und dann direct im Vacuum unter denselben Bedingungen destillirt, wie solche für reine Borneolcarbonsäure angegeben wurden. Zweckmässig ist es, das Destillat, bevor man die ungesättigte Säure durch Wasserdämpfe übertreibt, zu neutralisiren und mit Aether auszuschütteln, um eine geringe Menge neutraler Nebenproducte (2—3 g aus 100 g Camphocarbonsäure) wegzunehmen.

Nach dem Wiederansäuern gewinnt man durch Wasserdampfdestillation die reine Dehydroborneolcarbonsäure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_2$.

0,4455 g gaben 1,1934 CO₂ und 0,3600 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	
C	73,33	73,10
H	8,88	8,98

Das Kalksalz krystallisirt aus Wasser beim Eindampfen in glänzenden Blättchen.

I. 0,3615 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0500 H₂O, während bei 110° keine weitere Gewichtsabnahme erfolgte. Beim Abrauchen mit Schwefelsäure blieb ein Rückstand von 0,1100 CaSO₄.

II. 0,3422 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0484 H₂O und gaben 0,1009 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden	
	(C ₁₁ H ₁₅ O ₂) ₂ Ca + 3½ H ₂ O	I.	II.
H ₂ O	13,66	13,83	14,09
Ca	8,67	8,94	8,67

Aus der wässrigen Lösung des Kalksalzes wurde durch Umsetzung mit Silbernitrat das schwer lösliche, ziemlich lichtbeständige Silbersalz erhalten.

I. 0,3387 g Silbersalz gaben 0,5663 CO₂ und 0,1603 H₂O. Als Rückstand blieben 0,1270 Ag.

II. 0,3422 g gaben 0,5738 CO₂, 0,1654 H₂O und 0,1292 Ag.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ Ag	I.	II.
C	46,07	45,60	45,73
H	5,23	5,25	5,37
Ag	37,63	37,49	37,76

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning haben durch Reduction des Claisen'schen Oxymethylenkamphers ein Glycol erhalten, welches sie als Camphylglycol bezeichnen^{o)}.

^{o)} D. R. P. Nr. 123909 (F. 12934) Kl. 120. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, VI, Seite 1268.

Das so hergestellte Camphylglycol besteht aus einem Gemenge von cis-Glycol und trans-Glycol, von denen aber nur letzteres in reinem Zustande mit dem Schmelzp. 117—118° gewonnen werden konnte. Nach der Entstehungsweise und nach dem chemischen Verhalten zu schliessen, stehen diese stereoisomeren Camphylglycole zu den von uns erhaltenen Borneolcarbonsäuren in engster Beziehung, sie verhalten sich zu denselben wie Alkohole zu Säuren resp. wie Glycole zu Oxyssäuren.

Wird das Gemisch von cis- und trans-Camphylglycol auf höhere Temperaturen erhitzt oder mit Mineralsäuren behandelt, so entsteht das wasserärmere Dehydrocamphylcarbinol, welches wahrscheinlich in seiner Constitution der von uns erhaltenen Camphencarbonsäure entspricht.

Die Höchster Farbwerke empfehlen zur Darstellung des Dehydrocamphylcarbinols in das geschmolzene Gemisch von cis- und trans-Camphylglycol oder besser noch in dessen heisse benzolische Lösung trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung einzuleiten und die Schmelze bezw. die benzolische Lösung sodann mit überschüssiger Sodalösung im Dampfströme zu destilliren. Das Dehydrocamphylcarbinol geht dabei als farblose Krystallmasse mit den Wasserdämpfen über, während das trans-Camphylglycol im Destillationskolben bleibt.

Das trans-Camphylglycol vom Schmelzp. 117—118° entspricht wahrscheinlich unserer Borneolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 170—171°, während es noch nicht gelungen ist, das cis-Camphylglycol und die entsprechende Isoborneolcarbonsäure in reinem Zustande zu erhalten. (Vergl. Nachtrag auf S. 204.)

Die durch Wasserabspaltung aus der Isoborneolcarbonsäure leicht, aus der Borneolcarbonsäure schwieriger entstehende Camphencarbonsäure giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte neben anderen Producten eine schön krystallisirende Säure vom Schmelzp. 209—210°, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind.

Wir hoffen dadurch auch die viel umstrittene Frage, ob Borneol und Isoborneol stereoisomere oder constitutionell verschiedene Verbindungen sind, von einer neuen Seite beleuchten zu können ⁷⁾.

⁷⁾ J. Bredt, Studie über die räumliche Configuration des Kampfers und einiger seiner wichtigsten Derivate. (Aus der Festschrift Adolf Wüllner gewidmet zum 70. Geburtstage, 13. Juni 1905.) Verlag Teubner in Leipzig. Vergl. A. Hesse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1132 (1906) und J. Kondakow, Cöthener Chem. Zeit. (1906), Nr. 41, 497.