Über Reaktionen mit α -Campholid und Bromcampholsäureester

von

H. Rupe und A. Jäggi.

(4. IX. 20.)

Die Fortsetzung der Untersuchungen über die optisch aktiven Ketone der Campherreihe liessen die bequeme Darstellung gewisser Verbindungen als wünschenswert erscheinen, welche bisher entweder schwer zugänglich, oder, wie die Mehrzahl unter ihnen, noch nicht bekannt waren. Dazu gehören die Bromcampholsäure und zahlreiche ihrer Abkömmlinge, dann das symmetrische Glykol des Trimethylcyclopentans I, ferner das semicyclische Methylenderivat der Campholsäure II. Das geeignetste Ausgangsmaterial für alle diese Substanzen war unstreitig das α -Campholid. Wir haben für diesen Körper eine bequeme Darstellungsmethode zur Gewinnung grösserer Mengen ausgearbeitet, desgleichen für eine Reihe anderer Verbindungen, die wir nachstehend mitteilen wollen.

Das Lacton α -Campholid III wurde zuerst von *Haller*¹⁾ durch Reduktion von Camphersäureanhydrid mit Natriumamalgam dargestellt, während später *Bouveault*²⁾ die Reduktion mit Natrium und Amylalkohol ausführte; *Baeyer* und *Villiger*³⁾ erhielten Campholid bei der Oxydation von Campher mit *Caro'scher Säure*. Zu demselben Körper gelangten später *Tafel* und *Bublitz*⁴⁾, indem sie Camphersäureimid zum α -Camphidon elektrolytisch reduzierten und dieses weiter zum Campholid verarbeiteten. Leider

1) *Haller* C. R. **122**, 293 (1896).

2) *Bouveault*, C. R. **139**, 1213 (1904).

3) *Baeyer* und *Villiger*, B. **32**, 3630 (1899).

4) *Tafel* und *Bublitz*, B. **38**, 3860 (1905).

geben alle diese Methoden derartig schlechte Ausbeuten, dass sie für eine praktische Darstellung nicht in Betracht kommen. Dagegen schien uns ein von *Eijkman*¹⁾ angegebenes Verfahren brauchbar zu sein, indem dieser Forscher Camphersäure-anhydrid nach der Methode von *Sabatier* und *Senderens* quantitativ zum α -Campholid reduzierte. Leider gibt *Eijkman* keine Mitteilungen über die experimentelle Durchführung seines Verfahrens, so dass wir gezwungen waren, dieses selbst vollständig auszuarbeiten.

Vorher versuchten wir noch, Camphersäure-anhydrid durch Schütteln in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol) und bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserstoff bei Gegenwart unseres Nickel-Katalysators zu reduzieren, aber ohne jeden Erfolg.

Wir benutzten zur Reduktion nach *Sabatier* und *Senderens* einen jener elektrischen Heizöfen, die wir schon mehrfach beschrieben haben²⁾, in diesem liegt ein Glasrohr von 180 cm Länge und 2,5 cm lichter Weite; in das Rohr bringt man den schon vorher präparierten, in grossen Glasröhren zum Aufbewahren eingeschmolzenen Nickel-Katalysator³⁾. Der hintere Teil des Rohres ragt 60 cm weit aus dem Ofen heraus und ist hier zur Aufnahme des Camphersäure-anhydrides etwas knieförmig gebogen, dieser Teil ist mit einem Blechmantel umgeben, der durch mehrere Bunsenbrenner erwärmt werden kann, das Knie wird mit 50 gr Camphersäure-anhydrid gefüllt und die Heizung wird so reguliert, dass dieses gerade geschmolzen bleibt (Smp. 216–217°). Das hintere Ende des Rohres ist durch einen Gummistopfen mit 3 Bohrungen verschlossen, durch die eine wird der einer Bombe entnommene, durch Permanganat und Schwefelsäure geleitete Wasserstoff geführt, durch die zweite ein Sicherheitsventil und durch die dritte wird ein dicker Draht gesteckt, der in Tätigkeit tritt, wenn sich der vordere Teil der Röhre verstopft hat. Dieses vordere, aus dem Ofen herausragende, ca. 40 cm lange Stück ist ebenfalls mit einem Blechmantel umgeben, der als Heizmantel dient. Man stellt jetzt die Temperatur des elektrischen Ofens auf 220–240° ein, unterhalb dieser Temperatur saugt sich der

¹⁾ *Eijkman*, C. 1907, I. 1616.

²⁾ *Helv.* 1, 452 (1918); 2, 205 (1919).

³⁾ Über die Darstellung dieses Katalysators vergl. die zitierten Abhandlungen.

Katalysator mit unreduziertem Camphersäure-anhydrid voll und wird unwirksam, oberhalb aber entstehen allerlei Nebenprodukte, welche die Ausbeute an Campholid sehr verschlechtern. Die Brenner unter dem hinteren Blechmantel werden so reguliert, dass das Camphersäure-anhydrid langsam im Verlaufe von 5 bis 6 Stunden verschwindet und in den Katalysator sublimiert; der Wasserstoffstrom muss ziemlich lebhaft sein. Nach 8 Stunden wird die Ofentemperatur auf 270—280° gesteigert, um die letzten Reste von Campholid aus dem Ofen herauszubekommen, dabei wird vom Nickel viel Wasserstoff entwickelt, so dass man die Gaszufuhr eine zeitlang abstellt. Lästig ist das häufig eintretende Verstopfen des Rohres; um nicht zu einer beständigen Ueberwachung gezwungen zu sein, wurde ein Alarmapparat eingerichtet; eine der Bohrungen des das hintere Ende des Glasrohres verschliessenden Gummistopfens enthielt eine Glasröhre, welche mittelst eines Gummischlauches mit einem U-Rohre verbunden war. In diesem befand sich etwas Quecksilber; verstopfte sich vorne das Rohr, so stieg der Wasserstoffdruck in diesem, das Quecksilber wurde emporgedrückt und berührte einen vorher eingestellten Draht, wodurch ein Kontakt hergestellt wurde, der eine elektrische Klingel zum Läuten brachte. Diese einfache Vorrichtung bewährte sich so gut, dass der ganze Apparat, einmal auf die richtige Temperatur eingestellt, während des grössten Teils der Reduktion sich selbst überlassen bleiben konnte¹⁾. — Über Nacht lässt man im Wasserstoffstrom erkalten; während man trockenes Kohlendioxyd durch das Rohr leitet, damit sich der Nickelkatalysator nicht oxydieren kann, kratzt man das Campholid aus dem vorderen Teile der Röhre heraus. Es bildet frisch geschmolzen eine zähe, glasige Masse, welche nur schwer entfernt werden kann; nach längerem Stehen aber wird es spröde und kann leicht aus der Röhre herausgeholt werden.

Um Campholid von kleinen Mengen unverändertem Camphersäure-anhydrid zu trennen, wurde es in fein gepulvertem Zustande 4—5 Stunden mit verdünnter Sodalösung unter Rückfluss gekocht; Camphersäure-anhydrid geht als camphersaures, eine kleine Menge Campholid als oxycampholsaures Natrium in Lösung.

¹⁾ Weitere Einzelheiten über die Apparatur findet man in der Dissertation des Herrn Jäggi, Basel 1920.

Nach dem Erkalten wird durch Ausäthern Campholid gewonnen; die alkalische Lösung wird angesäuert, Camphersäure fällt aus, Oxycampholsäure aber geht in's Lakton, in Campholid über, und dieses kann, durch Destillation mit Wasserdampf, von der Camphersäure getrennt werden. Das Destillat wird ausgeäthert, die Ätherextrakte werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet, nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt das Campholid als weisse, feste, zur Weiterverarbeitung genügend reine Masse. 50 gr Camphersäure-anhydrid liefern 45 gr des Laktones (gleich 98% der Theorie). Es kann aus Ligroin umkrystallisiert in derben Nadeln erhalten werden vom Smp. 210—211°.

0,1326 gr Subst. gaben 0,3474 gr CO₂ und 0,1134 gr H₂O

C₁₀H₁₆O₂ Ber. C 71,38 H 9,59 %
Gef. „ 71,47 „ 9,57 %

Die bei der Reduktion des Camphersäure-anhydrides entstehenden Nebenprodukte.

Ist die Temperatur des Ofens zu hoch und der Wasserstoffstrom nicht rasch genug, so entstehen neben Campholid sehr flüchtige Öle. Um sie zu sammeln, wurden die Abgase aus dem Reduktionsrohr durch eine mit Eis gekühlte Waschflasche geleitet, das austretende Gas enthielt in solchen Fällen reichlich Kohlendioxyd, aber kein Kohlenmonoxyd. Das kondensierte Öl besitzt stark terpenartigen Geruch, ist aber keine einheitliche Substanz. Durch mehrmaliges Fraktionieren über metallischem Natrium konnte es in 5 Fraktionen zerlegt werden. 1) Sdp. 108—115°. 2) Sdp. 115—120°. 3) Sdp. 120—125°. 4) Sdp. 125—132°. 5) Sdp. 132—230°. Die ersten vier Fraktionen waren leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeiten, die letzte war gelb und etwas dickflüssiger. Die ersten drei Bestandteile bildeten die Hauptmenge, von allen bildete sich ungefähr gleich viel.

Während die Fraktionen 3) und 4) noch Sauerstoff enthielten, bestanden die beiden ersten Fraktionen aus Kohlenwasserstoffen von der Formel C₉H₁₆.

Fraktion 1) 0,1486 gr Subst. gaben 0,4734 gr CO₂ und 0,1749 gr H₂O
0,1098 gr Subst. gaben 0,3496 gr CO₂ und 0,1285 gr H₂O
C₉H₁₆ Ber. C 87,01 H 12,99 %
Gef. „ 86,91; 86,86 „ 13,10; 12,97 %

Fraktion 2) 0,1254 gr Subst. gaben 0,3999 gr CO₂ und 0,1459 gr H₂O
0,2972 gr Subst. gaben 0,9470 gr CO₂ und 0,3444 gr H₂O
C₉H₁₆ Ber. C 87,01 H 12,99 %
Gef. „ 87,00; 86,95 „ 13,02; 12,97 %

Nach ihrem Verhalten gegenüber Brom und Permanganat zu schliessen waren es ungesättigte Kohlenwasserstoffe; da ihre Menge nicht gross genug

war, wurden sie nicht näher untersucht. Aus Campholid können unter Abspaltung von CO_2 verschiedene Kohlenwasserstoffe von der Formel C_9H_{16} entstehen.

Bromcampholsäure. •

Baeyer und Villiger¹⁾ übergossen α -Campholid mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig und erhielten nach zweitägigem Stehen die Bromcampholsäure in einer Ausbeute von 60%.

Es gelang uns, die Ausbeute durch eine geringe Abänderung des Verfahrens auf 80% der theoretischen zu steigern.

80 gr α -Campholid wurden in 230 gr Eisessig gelöst und hierauf wurde bis zur Sättigung Bromwasserstoff eingeleitet, zuletzt unter Kühlung mit Eiswasser. Es schieden sich bald blättrige Krystalle ab, und nach einiger Zeit erstarrte alles. Nach dreitägigem Stehen wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und die glänzenden weissen Blättchen im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 86 gr. Das Filtrat wurde nochmals mit 80 gr Campholid beschickt und in gleicher Weise behandelt. Ausbeute 105 gr. Zusammen aus 160 gr Campholid 191 gr Bromcampholsäure. Gesamtausbeute 80,6%.

Die Bromcampholsäure krystallisiert aus Äther, Essigester beim Verdunsten des Lösungsmittels in grossen Tafeln, besser aus heissem Methylalkohol in Blättchen. Smp. 177° unter Zersetzung. In Äther, Alkohol, Benzol, Essigester leicht löslich, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. In Soda löst sie sich klar; die Lösung trübt sich aber bald durch Ausscheidung von Campholid.

Bromcampholsäure-Chlorid.

Die Darstellung des Chlorides der Bromcampholsäure mit Phosphortrichlorid ergab, wie die zuerst ausgeführten Versuche zeigten, kein günstiges Resultat; die Ausbeute an Chlorid er-

¹⁾ Baeyer und Villiger, B. **32**, 3631 (1899).

reichte bloss 53% der Theorie. Viel besser lässt sich der gesuchte Körper unter Verwendung von Thionylchlorid erhalten. Nach dem Übergiessen von 42 gr Bromcampholsäure mit 50 gr Thionylchlorid beginnt die Reaktion schon in der Kälte, nach dem Stehen über Nacht wurde sie durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids auf dem Wasserbade ging Bromcampholsäurechlorid ohne Vorlauf und Nachlauf bei 142° unter 11 mm Druck als wasserhelle Flüssigkeit über, die beim Erkalten rasch erstarrte. Ausbeute: 43,5 gr = 97% der theoretischen. Der Körper krystallisiert aus Benzol in derben, gut ausgebildeten Krystallen (von monoklinem Habitus); Smp. 57,5°.

0,1668 gr Subst. gaben 0,2066 AgCl + AgBr und 0,1790 gr AgCl (nach dem Erhitzen des Halogensilbergemisches im Chlorstrom).

$C_{10}H_{16}OClBr$	Ber. Cl + Br	43,13	Cl	13,25	Br	29,87%
	Gef. „ „	43,16	„	13,37	„	29,74%

Bromcampholsäure-amid.

In eine Lösung von 5 gr reinem Bromcampholsäurechlorid in absolutem Äther wurde unter Eiskühlung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Der abgeschiedene weisse Niederschlag wurde mit mehr Äther erwärmt und heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich das Amid in feinen Nadelchen ab. Ausbeute 4,5 gr = 98%. Smp. 207°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester.

0,3438 gr Subst. gaben 17,50 cm³ N₂ (21°, 744 mm)

$C_{10}H_{18}ONBr$	Ber. N	5,65%
	Gef. „	5,65%

Bromcampholsäure-anilid.

Eine ätherische Lösung von 5 gr Bromcampholsäurechlorid wurde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2,5 gr reinem Anilin versetzt. Es schied sich ein weisser Niederschlag aus und

die ganze Masse erstarrte rasch. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute 5,7 gr = 95%. Weisse hübsche Nadelchen vom Smp. 142°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, schwer in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

0,2664 gr Subst. gaben 10,5 cm³ N₂ (20°, 739 mm)

0,2460 gr Subst. gaben 0,1420 gr AgBr

C₁₆H₂₂ONBr Ber. N 4,32 Br 24,65%

Gef. „ 4,36 „ 24,57%

Bromcampholsäure-phenylhydrazid.

Darstellung wie die des Anilides. Ausbeute 96%. Krystallisiert aus Äther oder Benzin in feinen Nadelchen vom Smp. 150 bis 151°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser.

0,1574 gr Subst. gaben 12,05 cm³ N₂ (22°, 736 mm)

0,1674 gr Subst. gaben 0,0929 gr AgBr

C₁₆H₂₃ON₂Br Ber. N 8,26 Br 23,56%

Gef. „ 8,35 „ 23,62%

Bromcampholsäure-methylester.

83 gr festes Bromcampholsäure-chlorid wurden mit 100 cm³ absolutem Methylalkohol (ca. 5 Mol.) übergossen und der Kolben mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr versehen. Der Inhalt erwärmte sich und das Säurechlorid schmolz langsam unter schwachem Perlen von Salzsäuregasbläschen. Die beiden Schichten wurden durch Schütteln zur Mischung gebracht und auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäuregasentwicklung erwärmt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und das ausgeschiedene schwere Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Waschen mit Sodalösung wurde der ätherische Auszug mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther ab-

destilliert. Die Destillation unter vermindertem Drucke ergab ein wasserhelles, schwach zugleich nach Campher und nach Pfeffer riechendes, sich fettig anführendes Öl vom Sdp. $15\text{ mm} = 139^\circ$. Ausbeute 74 gr = 82%.

0,1546 gr Subst.	gaben 0,1093 gr AgBr
$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}$	Ber. Br 30,37 %
	Gef. „ 30,03 %

Bromcampholsäure-äthylester.

Der Äthylester wurde genau so wie der Methylester dargestellt. Farbloses Öl; Ausbeute 38 gr aus 43 gr Chlorid. Unter 13 mm destilliert der Ester zwischen $142\text{—}143^\circ$; er erstarrt beim Abkühlen mit Eis und schmilzt dann bei $9\text{—}10^\circ$.

0,1712 gr Subst.	gaben 0,1154 gr AgBr
$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$	Ber. Br 28,84 %
	Gef. „ 28,69 %

Bromcampholsäure-phenylester.

10 gr Bromcampholsäure-chlorid und 12 gr Phenol (4 Mol.) wurden in Benzol gelöst und mit 25 gr geglühter Pottasche 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Im übrigen wurde wie bei den vorhergehenden Estern verfahren, nur wurde der ätherische Auszug mit verdünnter Natriumhydroxydlösung gewaschen. Die Destillation ergab ein farbloses Öl vom Sdp. $11\text{ mm} = 204^\circ$. Ausbeute 10,4 gr = 85%. Nach längerem Stehen schieden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit grosse Krystallplatten aus und 24 Stunden später war alles erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus verdunstendem Benzin wurde der Ester in grossen farblosen Platten vom Smp. $46\text{—}47^\circ$ erhalten.

0,2033 gr Subst.	gaben 0,1164 gr AgBr
$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$	Ber. Br 24,58 %
	Gef. „ 24,37 %

Die Einwirkung von Magnesium und Magnesiumverbindungen auf Bromcampholsäureester.

Bei den Versuchen, eine Magnesiumadditionsverbindung des Bromcampholsäure-esters darzustellen, stiessen wir auf grosse Schwierigkeiten. In

Äther oder in Benzol mit Äther war, auch mit aktiviertem Magnesium, eine Reaktion nicht zu erzwingen. Das gelang erst unter Benützung der von *Tschelinzeff* empfohlenen Arbeitsmethode, wobei Xylol und Dimethylanilin verwendet werden. 20 gr Bromcampholsäure-methylester wurden in 100 cm³ trockenem Benzol gelöst, mit 2 gr Magnesiumspähnen und 10 Tropfen reinem frisch destilliertem Dimethylanilin gekocht. Da zunächst keine Reaktion zu beobachten war, wurde etwas aktiviertes Magnesium und eine kleine Menge Methyljodid hinzugefügt; nun trat allmählich Reaktion ein, und nach zwölfstündigem Kochen hatte sich das meiste Magnesium gelöst und eine reichliche Ausscheidung weisser Krusten gebildet. Es scheint indessen, dass hier keine normale Magnesiumverbindung entstand, da es sich als unmöglich erwies, irgend eine synthetische Reaktion damit auszuführen. Anderseits aber reagierte

Bromcampholsäure-ester mit Benzyi-magnesiumchlorid.

Zu einer Lösung, hergestellt aus 9,6 gr Benzylchlorid, 50 cm³ Äther und 1,8 gr Magnesium liess man langsam unter beständigem Rühren, aber ohne Erwärmen, eine Lösung von 20 gr Bromcampholsäure-methylester binzutropfen. Nach einiger Zeit schied sich ein grauweisser Niederschlag aus, worauf noch 2 Stunden weiter geführt wurde. Nach der Zersetzung mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure und der üblichen Aufarbeitung wurde unter vermindertem Drucke destilliert. Zuerst gingen 14 gr unveränderter Bromcampholsäure-ester über, hierauf folgten unter 14 mm Druck bei 245–250° 4,5 gr eines dicken Öles, das nach dem Anreiben mit Alkohol zu erstarren begann. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnten grosse, glänzende Blätter erhalten werden, vom Smp. 119°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Benzin, ziemlich schwer in Alkohol.

0,1354 gr Subst. gaben 0,4278 gr CO₂ und 0,1078 gr H₂O

C₂₄H₃₀O Ber. C 86,17 H 9,04 %

Gef. „ 86,19 „ 8,91 %

Die Analysenzahlen stimmen für einen Körper von der Konstitution eines 1,2,2-Trimethyl-3-phenäthyl-cyclopentan-1-benzylketons, dessen Entstehung so zu deuten ist, dass nicht nur das Brom, sondern auch die Carboxäthylgruppe des Bromcampholsäure-esters mit Magnesiumbenzylchlorid in Reaktion trat:

Obgleich diese Reaktion durchaus möglich ist, so müssen wir diese Formel doch nur mit Vorbehalt geben, da wir wegen der geringen Ausbeuten keine Bestimmung der Konstitution ausführen konnten.

1,2,2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-1-carbonsäure-äthylester.

Von besonderem Interesse war für uns das Verhalten des Bromcampholsäure-esters gegenüber halogenwasserstoff-abspaltenden Agentien, denn hier konnte entweder die Bildung eines Körpers mit einer ungesättigten Seitenkette, einer semicyclischen Methylenverbindung erwartet werden, oder aber die Aufspaltung des Cyclopentanringes¹⁾.

Die ersten Versuche wurden vermitteltst Aminen ausgeführt. In drei Parallelversuchen wurde Bromcampholsäure-äthylester mit dem gleichen Volum reinem Chinolin, Anilin und Dimethylanilin in drei Reagensgläsern mit aufgesetztem Luftkühler 20 Stunden lang im Wasserbad erwärmt. Es schieden sich in allen drei Gläschen weisse Krystalle aus. Nach dem Versetzen mit Wasser, wobei sich die Krystalle lösten, wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung zur Entfernung der Basen mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat und Verjagen des Äthers blieben braune Öle zurück, welche nach einigem Stehen lange Nadeln ausschieden. Diese wurden auf Ton gestrichen und aus Ligroin mehrmals umkrystallisiert. Sie zeigten den Smp. 210° und erwiesen sich in allen drei Fällen durch den Mischschmelzpunkt als α -Campholid. Die Amine entziehen also dem Bromcampholsäure-ester Äthylbromid:

Die Versuche wurden jetzt unter Verwendung von methylalkoholischem Kali fortgesetzt, man konnte erwarten, dass damit bloss Bromwasserstoff abgespalten und nicht auch der Ester verseift werden würde, da die Widerstandsfähigkeit der Campholsäure-ester gegenüber verseifenden Mitteln eine aussergewöhnlich grosse ist.

¹⁾ Über eine derartige Reaktion, die zusammen mit Herrn Briellmann, ausgehend von Campholcarbinol, aufgefunden wurde, wird demnächst eine Mitteilung erfolgen.

In der Tat konnte durch Kochen von Bromcampholsäure-ester mit konzentriertem methylalkoholischem Kali ein ungesättigter Ester erhalten werden, daneben entstanden aber noch allerlei bromhaltige Produkte, die Reaktion schien nicht einheitlich zu verlaufen. Weit bessere Ergebnisse erzielten wir mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat.

Eine Lösung von 5 gr Natrium in 100 cm³ absolutem Äthylalkohol wurde mit 28 gr Bromcampholsäure-ester während 12 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, wobei sich ein reichlicher Niederschlag abschied. Nachdem dann ein Teil des Alkohols abdestilliert worden war, wurde das nach dem Versetzen mit Wasser abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und diese Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein bräunliches Öl, bei der Destillation unter vermindertem Drucke ging die Hauptmenge unter 12 mm von 91—95° über, ein kleiner Nachlauf folgte bei 130—140°. Da der Körper vom Sdp. 91—95° sich noch als bromhaltig erwies, musste er noch zwei Mal über metallischem Natrium destilliert werden. Der reine Ester kocht unter 12 mm Druck bei 93°, er ist ein farbloses Öl von angenehm aromatischem Geruche.

0,1156 gr Subst. gaben 0,3108 gr CO₂ und 0,1065 gr H₂O

C₁₂H₂₀O₂ Ber. C 73,42 H 10,28 %

Gef. „ 73,35 „ 10,31 %

Die Konstitution dieses neuen Körpers konnte leicht dadurch festgestellt werden, dass er, mit gesättigter Eisessig-bromwasserstoffsäure zusammengebracht, Bromcampholsäure-ester lieferte.

Damit war bewiesen, dass eine semicyclische Methylenverbindung entstanden war, und nicht etwa eine Öffnung des Cyclopentanringes stattgefunden hatte.

Versetzt man eine Lösung des ungesättigten Esters in Chloroform unter guter Kühlung mit Brom, so entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und dem Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzin

erhält man schöne weisse Nadelchen oder Blättchen, welche bei 149° schmelzen.

0,1526 gr Subst. gaben 0,1048 gr AgBr

$C_{12}H_{19}O_2Br$ Ber. Br 29,05 %

Gef. „ 29,23 %

Aus der Analyse geht hervor, dass der Körper nur ein Atom Brom enthält. Wahrscheinlich bildete sich zuerst ein normales Additionsprodukt, aus welchen dann sekundär Bromwasserstoff abgespalten wurde.

Polarisation des 1,2,2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-1-carbonsäure-äthylester.

		C	D	Hg ¹⁾	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_D^2
a) in Substanz								
Rohr = 0,5 dm	α_λ	9,76°	12,65°	14,94°	19,52°			
$d_{\frac{20}{4}} = 0,9466$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	20,62°	26,73°	31,57°	41,24°	2,000	650,8	0,0395
	$[M]_\lambda$	40,47	52,45	61,94	80,93			
b) in Benzol								
Rohr = 1 dm	α_λ	1,15°	1,45°	1,68°	2,25°			
p = 10 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	12,99°	16,38°	18,97°	25,41°	1,957	663,3	0,0258
$d_{\frac{20}{4}} = 0,8854$	$[M]_\lambda$	25,49	32,14	37,25	49,87			

Refraktion des 1,2,2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-1-carbonsäure-äthylesters.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M_\alpha = 1,45575$	Ber.	56,32	56,60	57,27	57,86	0,95	1,54
$M_D = 1,45773$	Gef.	56,33	56,54	57,27	57,86	0,94	1,53
$M_\beta = 1,46466$	M E	+ 0,01	- 0,06	0,00	0,00	- 0,01	- 0,01
$M_\gamma = 1,47005$	Σ E	+ 0,005	- 0,03	0,00	0,00	- 1 %	- 0,7 %

¹⁾ $\lambda = 546,3 \mu\mu$.

Reduktion des α -Campholides:
1,2,2-Trimethyl-cyclopentan-di-methanol-1,3.

In einen mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben von 500 cm³ Inhalt wurden 20 gr Campholid mit 125 cm³ absolutem Alkohol gebracht und die Lösung auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter kräftigem Turbinieren wurden nun 20 gr Natrium in kleinen Portionen zugegeben, so dass bei ausgedrehter Flamme der Alkohol doch stets in kräftigem Sieden blieb. Unter starkem Schäumen wurde die Reaktionsmasse immer dicker, weshalb nach einiger Zeit noch 30 cm³ Alkohol zugegeben wurden. Nach beendeter Lösung des Natriums wurde mit wenig Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Alkohols wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wieder mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen des Auszugs mit Magnesiumsulfat wurde der Äther abdestilliert; es hinterblieb ein bräunliches, dickes Öl, welches beim Erkalten erstarrte. Bei der Destillation unter vermindertem Drucke wurde ein farbloses rasch erstarrendes Öl vom Sdp. 12 mm = 151—154° erhalten. Das Glykol krystallisierte aus Ligroin in feinen glänzenden, bis 2 cm langen Nadelchen vom Smp. 130°. Ausbeute 67%. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Benzol, Chloroform, fast unlöslich in kaltem Ligroin.

0,1178 gr Subst. gaben 0,2992 gr CO₂ und 0,1222 gr H₂O.

C₁₀H₂₀O₂ Ber. C 69,71 H 11,71
 Gef. „ 69,53 „ 11,65

α -Camphidon.

Durch elektrolytische Reduktion von Camphersäure-imid erhielten *Tafel* und *Eckstein*¹⁾ eine Verbindung, welcher sie den

¹⁾ *Tafel* und *Eckstein*, B. **34**, 3274 (1901).

Namen: α -Camphidon erteilen, der Körper war schon vorher von *Oddo* und *Leonardi*¹⁾ durch Erhitzen des Chlorhydrates der α -Aminocampholsäure und später von *Rupe* und *Splittgerber*²⁾ auf dieselbe Weise dargestellt und mit der Substanz von *Tafel* und *Eckstein* als identisch erkannt worden. Sehr bequem und mit guter Ausbeute lässt sich α -Camphidon aus α -Campholid gewinnen.

10 gr Campholid wurden mit 20 gr Zinkchlorid-ammoniak 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150–160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze herausgekratzt und mit stark verdünnter Salzsäure bis zur klaren Lösung aufgeköcht. Durch Ausäthern wurden 9 gr α -Camphidon (=91%) erhalten, das aus Benzin in kleinen Nadelchen vom Smp. 233° krystallisierte.

0,1101 gr Subst. gaben 8,5 cm³ N₂ (21,5°, 738.5 mm)

C₁₀H₁₇ON Ber. N 8,37 %

Gef. „ 8,48 %

Zur Darstellung des Pikrats versetzte man die alkoholische Lösung von etwas α -Camphidon mit alkoholischer Pikrinsäure und nach einigem Stehen mit Wasser. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. Bei Erkalten schied sich das Pikrat in feinen kanariengelben Nadelchen vom Smp. 191–192° ab. (*Tafel* und *Eckstein* geben als Smp. 190–192° an.)

Das Nitrosamin wurde nach der Vorschrift von *Tafel* und *Bublitz*³⁾ dargestellt. Etwas α -Camphidon wurde in 30%iger Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer Natriumnitritlösung versetzt. Das Nitroso- α -camphidon schied sich als gelbes Öl aus, welches rasch erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bildete es gelbe Nadelchen vom Smp. 127°. (*Tafel* und *Bublitz* fanden den gleichen Smp.)

Camphidin.

Bei der elektrolytischen Reduktion des Camphersäure-imides erhielten *Tafel* und *Eckstein* auch eine sauerstofffreie Base, das

¹⁾ *Oddo* und *Leonardi*, G. **26**, 409 (1896).

²⁾ *Rupe* und *Splittgerber*, B. **40**, 4311 (1907).

³⁾ *Tafel* und *Bublitz*, B. **38**, 3806 (1905).

Camphidin, derselbe Körper kann auch aus dem oben erwähnten Glykol dargestellt werden.

5 gr Glykol wurden mit 20 gr Zinkchlorid-ammoniak 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 150—160° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Salzsäure unter Erwärmen in Lösung gebracht und die Lösung nach dem Versetzen mit überschüssiger Natronlauge der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Camphidin als weisse Masse sich im Kühlrohr absetzte. Es wurde mit Äther herausgespült, das wässrige Destillat ebenfalls ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen abdestilliert. Das Camphidin wurde noch durch Sublimation gereinigt, wobei es zarte farnkraut-artige Kryställchen bildete. Es zeigte den Smp. 182° ¹⁾ und einen ziemlich starken, zugleich an Basen und Campher erinnernden Geruch. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und mit Wasserdampf leicht flüchtig.

0,1580 gr Subst. gaben 12,80 cm³ N₂ (15°, 740 mm)

C₁₀H₁₉N Ber. N 9,14 %

Gef. „ 9,18 %

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ *Tafel* und *Eckstein* fanden Smp. 186° für ein unter vermindertem Drucke destilliertes Produkt.