

Über Oxycampher aus β -Bibromcampher.

Von J. Kachler und F. V. Spitzer.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1883.)

Die Darstellung dieser Verbindung haben wir bereits gelegentlich der Beschreibung der Eigenschaften des β -Bibromcamphers mitgetheilt.¹

Wenn man nämlich letztere Verbindung in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$ und geringe Mengen von Campher.

Der Oxycampher ist eine schwach gelblich gefärbte, öartige Flüssigkeit von terpeninöartigem Geruche und brennendem Geschmacke, die in Alkohol und Äther leicht, in Wasser nicht löslich ist; er besitzt bei 20° C. dieselbe Dichte wie Wasser von gleicher Temperatur und zeigt bei dem auf 0° reducirten Barometerstande von 753·5 Mm. den Siedepunkt von 265° C. (Correctur für den Quecksilberfaden inbegriffen).

In Alkalien löst sich der Oxycampher unter Bildung der entsprechenden Salze, zu einer klaren Flüssigkeit. Wir haben das Natrium und Baryumsalz dargestellt und untersucht.

Natriumsalz $C_{10}H_{15}NaO_2$. Wenn man die Lösung von Oxycampher in wässrigem Ätznatron eindampft, so scheidet sich die Natriumverbindung in Form einer weissen, in Wasser leicht löslichen, krystallinischen Masse aus. In reinem Zustande kann man jedoch das Salz leicht erhalten, wenn man den Oxycampher in trockenem Äther löst, Natrium zufügt und einige Zeit am

¹ Sitzb. d. k. Akad. 85 Bd., II. Abth., 596.
Monatshefte, 1882, 205.

Rückflusskühler erhitzt; dabei scheidet sich Oxycampher-Natrium in Form von blendend weissen Flocken ab, die auf einem Leinwandfilter gesammelt mit Äther gewaschen und von letzterem schliesslich durch längeres Stehen über Schwefelsäure, im Vacuum befreit wurden. Man erhält so eine weisse, spröde Krystallmasse, die an der Luft allmählig feucht wird und sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit löst.

0.5140 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0.1898 Grm. Na_2SO_4 .

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NaO}_2$
Na — 11.96	12.10%

Baryumsalz $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$. Wird Oxycampher mit einem Überschusse von Ätzbaryt gekocht, dann Kohlensäure eingeleitet, der abgeschiedene kohlensaure Baryt abfiltrirt und das klare Filtrat im Vacuum abgedunstet, so bleibt eine weisse, harte Krystallmasse zurück, die sich in kaltem Wasser schwer, jedoch in heissem Wasser und Alkohol leicht löst. Aus einer verdünnten alkoholischen Lösung krystallisirt die Baryumverbindung in kleinen, sternförmig gruppirten Krystallen.

0.3024 Grm. gaben über Schwefelsäure im Vacuum 0.0399 Grm H_2O ab und lieferten beim Glühen 0.1088 Grm. BaCO_3 .

Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$.
Ba — 25.02	25.23%
H_2O — 13.19	13.25 „

Es wurden noch weiterhin Versuche unternommen, das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Oxycampher zu beweisen; es verlief jedoch keiner derselben so glatt, um die entstehenden Producte isoliren zu können.

Acetylchlorid wirkt auf Oxycampher in der Kälte nicht merklich ein; wird jedoch mit einem Überschusse des ersteren am Rückflusskühler erhitzt, so spaltet sich Salzsäure ab und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorides bilden sich im Rückstande farblose Krystalle, die jedoch bei dem Versuche, sie von der Mutterlauge zu trennen, rasch zerfliessen.

Rauchende Bromwasserstoffsäure mit Oxycampher im geschlossenen Rohr durch 20 Stunden auf 100° C. erhitzt, gibt ein braunes, zähes Öl.

Phosphorpentachlorid wirkt lebhaft unter Entwicklung von Salzsäure ein; lässt man unter Abkühlung mit einem Überschusse an Phosphorchlorid durch mehrere Tage stehen und giesst dann die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich eine gelbbraun gefärbte Schichte ab, die selbst nach längerer Zeit nicht fest wird. Wird letztere in ätherischer Lösung mit Wasser gewaschen und mit Chlorealcium getrocknet, so bleibt nach dem Abdunsten des Äthers eine gelbliche Substanz zurück, die ebenfalls flüssig bleibt. Eine damit ausgeführte Chlorbestimmung ergab 13.15% Cl; für $C_{10}H_{15}ClO$ berechnet sich 18.93% Cl.

Offenbar werden aus einem Theile des Oxycamphers durch die bei dieser Reaction freiwerdende Salzsäure Condensationsproducte gebildet, von welchen das entstandene Chlorid nicht leicht getrennt werden kann.

Wenn auch diese Versuche kein positives Resultat lieferten, so halten wir uns doch für berechtigt, aus deren Verlaufe und im Zusammenhange mit der Existenz der oben beschriebenen Natriumverbindung, insbesondere der leichten Bildungsweise des Baryumsalzes, den Schluss zu ziehen, dass im Oxycampher eine Hydroxylgruppe enthalten ist, deren Wasserstoff durch Metalle leicht ersetzbar ist. Die Zusammensetzung des Oxycamphers muss demnach durch die Formel $C_{10}H_{15}(OH)O$ ausgedrückt werden.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Oxycampher. Wir haben bereits darüber Mittheilung gemacht,¹ dass der Oxycampher beim Erhitzen mit Chromsäuremischung nahezu vollständig zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt wird, dagegen durch Einwirkung von Salpetersäure ein Nitrosubstitutionsproduct entsteht.

Einwirkung von Chromsäure. Wird Oxycampher mit saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure in einem zugeschmolzenen Rohre durch 8 Stunden auf 96° C. erhitzt, so ist beim Öffnen des Rohres ein bedeutender Druck bemerkbar, der von entstandener Kohlensäure herrührt. Den Inhalt bildet

¹ Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2336.

eine dunkelgrüne Flüssigkeit neben einer festen Substanz, welche abfiltrirt und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet wurde. Sie bestand nur aus Chromoxyden, da beim Auskochen mit Äther nichts gelöst wurde. Das wässrige Filtrat wurde destillirt, wobei eine sauer reagirende Flüssigkeit übergieng.

Wird der Destillationsrückstand mit Äther ausgeschüttelt, so bilden sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung farblose Krystalle, die von einer nicht krystallinischen, dicken Masse durchzogen sind. Das Ganze in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und abgedampft, gab mit Ätzbaryt gekocht keine Fällung; mit essigsauerm Kupfer jedoch entstand in der Kälte ein geringer, beim Kochen ein bedeutender blaugrüner Niederschlag von hydrooxycamphoronsauerm Kupfer.

Das sauer reagirende Destillat mit Silberoxyd gekocht und abgedampft ergab farblose Krystalle von essigsauerm Silber.

0.2200 Grm. lieferten 0.1417 Grm. Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3AgO_2$
Ag — 64.41	64.66%

Unter den angeführten Bedingungen ist demnach aus dem Oxycampher durch Einwirkung der Chromsäure Kohlensäure, Essigsäure und Hydrooxycamphoronsäure gebildet worden.

Wenn man aber Oxycampher mit chromsauerm Kali und verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler durch mehrere Tage im Kochen erhält, so wird die Chromsäure ziemlich rasch reducirt, wobei Kohlensäure entweicht; allein im Kühlrohre sind noch Öltröpfchen zu bemerken, die nach dem Geruche zu schliessen, von einer höheren Fettsäure herrühren. Wird das Product destillirt, so erhält man ein klares, sauer reagirendes Destillat, das mit Silberoxyd gekocht und eingedampft wurde; beim fractionirten Krystallisiren wurde nur essigsaueres Silber erhalten.

I. 0.1839 Grm. der ersten Fraction gaben 0.1190 Grm. Ag;

II. 0.1388 „ „ zweiten „ „ 0.0883 „ „

Gefunden		Berechnet für $C_2H_3AgO_2$
I.	II.	
Ag — 64.71	63.62	64.66%

Die etwa bei der Reaction entstandene höhere Fettsäure konnte somit nicht nachgewiesen werden und ist wohl schliesslich weiter oxydirt worden.

Der Destillationsrückstand enthält keine in Äther lösliche Substanz.

Aus diesem Versuche ergibt sich, dass bei andauernder Einwirkung von Chromsäure, der Oxycampher vollständig zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt wird.

Übermangansauges Kali, einer Lösung von Oxycampher in wässerigen Ätzalkalien zugefügt, verändert bereits bei gewöhnlicher Temperatur rasch seine Farbe.

Oxycampher und Salpetersäure. Den über diese Reaction gemachten kurzen Angaben haben wir noch Folgendes beizufügen:

Wenn man Oxycampher mit etwa der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure zusammenbringt, so tritt heftige Reaction ein, wobei viel rothe Dämpfe und Kohlensäure entweichen. Lässt man nach längerem Kochen auskühlen und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich eine unlösliche bald fest werdende Masse aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, den in der früher erwähnten Abhandlung schon kurz beschriebenen Nitrooxycampher $C_{10}H_{15}(NO_2)O_2$ liefert. Die von der festen Substanz abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde mit Wasser mehrmals abgedampft und gab zuletzt eine unbedeutende Menge eines sauren Syrupes in welchem sich nach einziger Zeit farblose Krystalle bilden. Dieselben durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, schmelzen bei $100-102^\circ C.$ und sind Oxalsäure. Durch Füllen einer wässerigen ammoniakalischen Lösung mit Chlorealcium und Ansäuern mit Essigsäure, wurde ein weisses unlösliches Calciumsalz erhalten, das zur Analyse bei 200° getrocknet wurde.

0.1208 Grm. gaben 0.0525 Grm. CaO .

Gefunden	Berechnet
	für C_2O_4Ca .
<u>Ca — 31.04</u>	<u>31.25%</u>

Unter diesen Umständen wird ein grosser Theil des angewandten Oxycamphers oxydirt. Zur Darstellung grösserer Mengen von Nitrooxycampher haben wir folgendes Verfahren angewandt: 20 Grm. Oxycampher wurden in zwei Partien mit je 20 Grm. concentrirter Salpetersäure und 10 Grm. Wasser zusammengebracht, wobei sich derselbe nach einiger Zeit dunkel färbt. Wird dann auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so erfolgt eine heftige Einwirkung, die durch Abkühlung zu mässigen ist; erst dann wird noch zur vollständigen Beendigung der Reaction während einer halben Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen wird das aus zwei Schichten bestehende, manchmal auch krystallisirende Reactionsproduct mit Wasser versetzt, wobei sich eine gelbe krystallinische Substanz ausscheidet, die nach einiger Zeit erhärtet. Die davon abfiltrirte wässrige Lösung wurde, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen, wiederholt mit Wasser abgedampft; es bleibt schliesslich ein krystallinischer Rückstand, der sich in Wasser sehr leicht löst. Die Lösung gibt mit Ätzbaryt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, enthält somit keine Oxalsäure; selbst beim Kochen mit überschüssigem Ätzbaryt entsteht nur ein sehr geringer Niederschlag. Die davon abfiltrirte Lösung mit Kohlensäure behandelt und vom abgeschiedenen kohlensauren Baryt befreit, gibt beim Kochen mit essigsaurem Kupfer einen reichlichen blaugrünen Niederschlag, der filtrirt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat gab, nachdem es mit Salzsäure angesäuert und Äther geschüttelt wurde, an diesen nur geringe Mengen einer braunen syrupartigen Substanz ab.

Nachdem der mit essigsaurem Kupfer erhaltene Niederschlag unter heissem Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt war wurde die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung mit Ammoniak versetzt und abgedampft, hierauf wieder mit essigsaurem Kupfer gefällt und der entstandene Niederschlag ebenfalls mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt. Die wässrige Lösung sammt dem Schwefelkupfer stark eingedampft und dann filtrirt, gab nach dem Abdunsten circa 4 Grm. schöner, farbloser Krystalle, die bei 165—166° C. schmelzen und sich als Hydrooxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ erwiesen.

0.2124 Grm. gaben 0.3828 Grm. CO_2 und 0.1180 Grm. H_2O ;

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$
C — 49.15	49.54 %
H — 6.17	6.42 „

Ein Theil dieser Substanz wurde in Wasser gelöst, der dritte Theil der Lösung mit Ammoniak versetzt und von einem Überschusse desselben durch Abdampfen auf dem Wasserbade befreit, darauf mit der restlichen Menge der ursprünglichen Lösung vereinigt, etwas concentrirt und dann unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt.

In der Lösung bildeten sich nach längerem Stehen weisse strahlenförmig gruppirte Nadeln, die nochmals aus Wasser umkrystallisirt, den für das saure Ammonsalz der Hydrooxycamphonsäure charakteristischen Schmelzpunkt von 170°C . zeigten.

Die aus dem Reactionsproducte des Oxycamphers mit Salpetersäure beim Versetzen mit Wasser abgeschiedene, krystallinische Masse aus Alkohol umkrystallisirt, lieferte 5 Grm. farbloser, theilweise schön ausgebildeter Krystalle von Nitrooxycampher und circa. 1 Grm. weniger reiner Substanz; die letzte Fraction bestand aus einem gefärbten nicht krystallinischen Producte.

Der Nitrooxycampher bildet, wenn er aus wässrigem Alkohol krystallisirt, weisse, wollige Nadeln; beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung entstehen jedoch farblose Säulen, die bei 170°C . schmelzen und, wie es scheint, auch destillirbar sind. Sie lösen sich nicht in Wasser, dagegen leicht in kochendem Alkohol und in Äther. Auch von Alkalien werden sie gelöst, jedoch unter Abspaltung von salpetriger Säure, wesshalb auch Salze nicht dargestellt werden konnten.

Über die krystallographischen Verhältnisse stellte uns Herr Oberbergrath v. Zepharovich folgende Angaben zur Verfügung:

„Die anscheinend rhombischen Nadeln erweisen sich stets als Zwillinge des monosymmetrischen Systems, dessen Elemente einer rhombischen Form nahe stehen.

$$a:b:c=0.7617:1:0.4310$$

$$(ac)=\beta=89^{\circ} 18\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P2. P\infty > \infty P\infty. \infty P. \infty P\infty. 2P\infty. - P\infty.$$

Zwillingssebene $\infty P\infty$."

Die analytischen Daten sind folgende:

- I. 0.2776 Grm. gaben 0.5745 Grm. CO_2 und 0.1750 Grm. H_2O ;
 II. 0.2573 " " 0.5354 " " " 0.1682 " "
 III. 0.3903 " " 25 C. C. Stickstoff bei 22° C. und
 754.2 Mm. Druck
 IV. 0.4375 Grm. gaben 27.5 C. C. Stickstoff bei 23° C. u. 753.3 Mm.
 Druck

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}(\text{NO}_2)\text{O}_2$
	I	II	III	IV	
C —	56.44	56.75	—	—	56.34 %
H —	7.00	7.27	—	—	7.04 "
N —	—	—	7.19	7.01	6.57 "

Um einen Nachweis zu geben, dass die beschriebene Substanz eine Nitroverbindung ist, haben wir dieselbe in eine Amidoverbindung übergeführt. Zu diesem Behufe wurde Nitrooxycampher in Eisessig gelöst und mit Zinn am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, darauf mit Wasser verdünnt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das entstandene Schwefelzinn abfiltrirt. Die wässrige Lösung gab beim Eindampfen einen gummiartigen Rückstand, der nochmals in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade abgedunstet wurde. Dabei blieb eine Salzmasse zurück, die aus Wasser umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt, farblose im Wasser leicht lösliche Blätter lieferte, die bei 250° C. unter Zersetzung schmelzen. Dieselben erwiesen sich als salzsaure Amidooxycampher.

0.2103 Grm. gaben beim Fälen mit salpetersaurem Silber 0.1391 Grm. Ag Cl.

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}(\text{NH}_2)\text{O}_2. \text{HCl}$
Cl — 16.43	16.17 %.

Diese salzsaure Verbindung gibt mit Platinchlorid gelbe deutlich ausgebildete Krystalle oder Blättchen eines Platindoppelsalzes, das in Wasser schwer löslich ist.

I. 0.0839 Grm. Doppelsalz gaben 0.0209 Grm. Pt;

II. 0.1256 " " " 0.0316 " "

Gefunden

I. II.

Berechnet für:

$2[\text{C}_{10}\text{H}_{15}(\text{NH}_2)\text{O}_2 \cdot \text{HCl}] \cdot \text{PtCl}_4^1$

Pt — 24.91 25.15

25.06 %.

Während der Oxycampher beim andauernden Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure neben seinem Nitrosubstitutionsproducte ausser Kohlensäure Oxalsäure liefert, entsteht bei kürzerer Einwirkungsdauer von weniger concentrirter Säure, die Nitroverbindung und Hydrooxycamphoronsäure, neben Producten einer vollständigen Oxydation.

¹ Pt = 194.3.