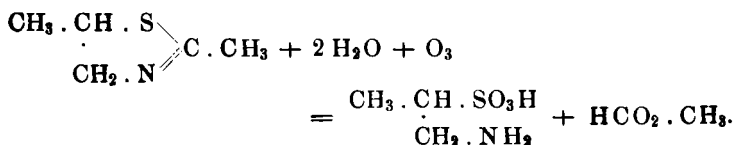


Analyse: Ber. für $C_3H_9NSO_3$:

Procente: N 10.1.

Gef. » » 10.4.

Die Oxydation durch Bromwasser ist also der Erwartung gemäss¹⁾ wie folgt verlaufen:



6) β - μ -Methyläthylthiazolin, $C_3H_6NSC \cdot C_2H_5$, wird aus 5 g rohem β -Brompropylaminbromhydrat und 2 g Thiopropionamid bei 140—150° bereitet, ist ein wasserhelles Oel vom Sdp. 172°, löslich in Wasser, aber damit nicht in jedem Verhältniss mischbar und bildet ein leicht lösliches Pikrat.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NS$.

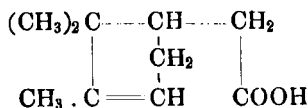
Procente: C 55.8, H 8.8, N 10.9.

Gef. » » 55.5, » 8.5, » 11.3.

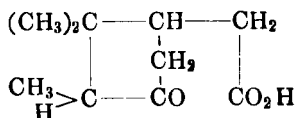
493. Ferd. Tiemann: Ueber die Constitution der Isocamphoronsäure.

(Aus dem I. Berliner Chem. Univ.-Laborat.; vorgetragen vom Verf.)

Aus den Producten eines methodischen Abbaus der α -Campholensäure habe ich²⁾ für dieselbe die Formel:



abgeleitet, und auf gleichem Wege sind Semmler und ich³⁾ durch das Studium der Oxydationsproducte des Pinens dazu gelangt, für die Pinonsäure die Formel:

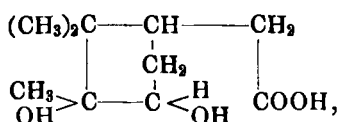


aufzustellen.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 21, 785.

²⁾ Diese Berichte 28, 2169. ³⁾ Diese Berichte 28, 1352.

Die durch Oxydation von α -Campholensäure leicht erhaltliche α -Dioxydihydrocampholensäure:



welche unschwer in Pinonsäure umzuwandeln ist, liefert, ebenso wie diese, bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure und soviel Schwefelsäure, als zur Bindung des gebildeten Chromoxydes nothwendig ist, zuerst Isoketocamphersäure und dann Isocamphoronsäure.

Zur sicheren Feststellung der Constitution der α -Campholensäure, wie der Pinonsäure, ist es von Wichtigkeit, die chemische Constitution mindestens eines ihrer nächsten Abbauproducte in einwandfreier Weise festzulegen.

Ich glaube zu diesem Ziele bei der Isocamphoronsäure auf folgendem Wege gelangt zu sein:

Die Isocamphoronsäure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ ist eine dreibasische Säure, welche unter Einwirkung von Acetylchlorid oder anderen wasserentziehenden Mitteln in eine Anhydromonocarbonsäure übergeht. Die letztere unterscheidet sich von der Isocamphoronsäure dadurch, dass sie von Chloroform leicht aufgenommen wird, während die Isocamphoronsäure darin unlöslich ist. Bemerkenswerth ist ihre leichte Zersetzlichkeit; sie wird bei Einwirkung feuchter Luft so schnell in Isocamphoronsäure zurückverwandelt, dass es bislang nicht gelungen ist, sie völlig zu isoliren.

Wenn man diese Anhydromonocarbonsäure oder die Isocamphoronsäure selbst in concentrirter Schwefelsäure löst und diese Lösung auf ca. 100° erwärmt, so tritt Entwicklung von Kohlenoxyd ein, welches an der charakteristischen Kohlenoxydflamme leicht erkannt werden kann. Nach Beendigung der Kohlenoxydentwicklung wird die schwefelsaure Lösung auf Eis gegossen, und die dabei resultirende schwach gefärbte Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieser Auszug hinterlässt beim Verdunsten Terpenylsäure, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. In krystallwasserhaltigem Zustande schmelzen dieselben bei 56° ; beim längeren Stehen unter der Luftpumpe verlieren sie das Krystallwasser und schmelzen sodann bei $88-90^\circ$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$.

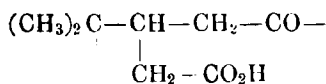
Procente: C 55.81, H 6.98.

Gef. " " 56.01, " 7.32.

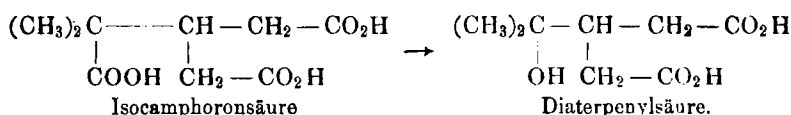
Bei dem Kochen mit Barytwasser ging die auf obige Weise dargestellte Terpenylsäure in diaterpenylsaures Baryum über, welches, in üblicher Weise gereinigt, in den für dieses Salz charakteristischen Krystallblättchen erhalten wurde.

Es kann mithin keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die Anhydroisocamphoronsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwicklung in Terpenylsäure übergeht.

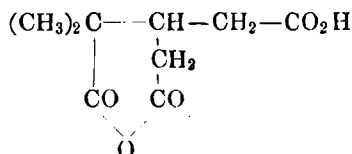
Die dreibasische Isocamphoronsäure muss demnach den Terpenylsäurerest:



enthalten, und kann sich von der der Terpenylsäure entsprechenden Diaterpenylsäure nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle des alkoholischen Hydroxyls der letzteren die Carboxylgruppe steht, wie es die nachstehenden Formelbilder ersehen lassen:



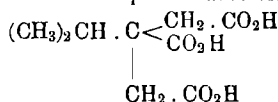
Der unbeständigen Anhydroisocamphoronsäure muss mithin die Formel:



zukommen.

Die Umwandlung dieser letzteren in Terpenylsäure beruht darauf, dass beim Erhitzen mit Schwefelsäure die an der Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ haftende CO-Gruppe in Form von Kohlenoxyd ausgestossen wird. Damit ist aber meines Erachtens die Formel der Isocamphoronsäure endgültig, wie vorstehend angegeben, festgestellt¹⁾.

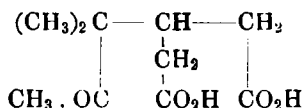
¹⁾ Anmerkung: Wenn man nur der nackten Thatsache Rechnung trägt, dass eine dreibasische, nach der Formel $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ zusammengesetzte Säure bei dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und Terpenylsäure liefert, so könnte man für die Isocamphoronsäure vielleicht auch an die Formel



denken. Eine Säure von dieser Zusammensetzung müsste bei dem unter Ausstossen von Kohlenoxyd erfolgenden Uebergang in Terpenylsäure zuerst eine β -Oxysäure geben und diese sodann in eine γ -Lactonsäure umgelagert werden.

Die angeführte Formel kann der Isocamphoronsäure aus folgenden Gründen nicht zukommen: Die Isocamphoronsäure muss wie andere Abkömmlinge der Campholensäure den Atomcomplex $\text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2$ mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden enthalten. Diese Art der Bindung des betreffenden Atomcomplexes ist durch Umwandlung der β -Campholensäure in asym. Dimethyl-

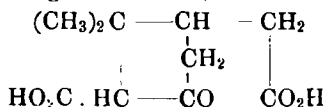
Die optisch stark active α -Dioxydihydrocampholensäure liefert bei der Oxydation optisch völlig inactive Isoketocamphersäure, welche demnach ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht mehr enthält. Dieser Bedingung entspricht die folgende Formel der Isoketocamphersäure:



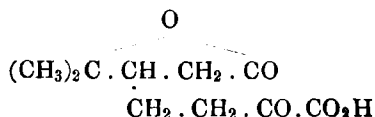
welche identisch ist mit der früher für diese Säure in Betracht gezogenen Formel und im vollsten Einklang steht mit der für die α -Campholensäure und die Pinonsäure festgestellten Constitution.

Die Derivate der Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure sollen in den demnächst erscheinenden Abhandlungen über die Abbauprodukte der α -Campholensäure und des Pinens ausführlicher beschrieben werden.

Schon heute bemerke ich noch, dass nach meinem Dafürhalten der jüngst von A. v. Baeyer (diese Berichte 29, 1911) beschriebenen sogenannten Pinoylameisensäure, auf welche auch Semmler und ich bei unseren Arbeiten gestossen sind, die Formel



zukommt, da sie bei vorsichtigem Abbau mit Chromsäure und Schwefelsäure ebenfalls in Isocamphoronsäure übergeht, und dass die Umlagerung der Pinoylameisensäure in Homoterpenoylameisensäure



trotz der Leichtigkeit, mit welcher sie eintritt, nicht auf einfacher, durch Anlagerung von Wasser bewirkter Ringöffnung beruht, sondern unter gleichzeitiger Verschiebung eines Sauerstoff- und eines Wasserstoff-Atoms, genau analog dem Uebergang von Pinonsäure in Methoxyheptanonolid, erfolgen muss.

Ich sage Hrn. Dr. Max Kerschbaum für die bei Anstellung dieser Versuche mir geleistete Hülfe besten Dank.

glutarsäure und asym. Dimethylbernsteinsäure mit Sicherheit nachgewiesen. Die Isocamphoronsäure liefert bei der Oxydation kein Oxyderivat bzw. keine Lactondicarbonsäure, eine Isopropylgruppe kann sich darin also nicht finden. Die Isocamphoronsäure bildet nur schwierig eine Anhydromonocarbonsäure, was unverständlich sein würde, wenn sie im Sinne der obigen Formel zweimal die Bernsteinsäuregruppierung im Molekül enthielte.