

einemal einen Verlust an Verbrennungswärme, andererseits — was wichtiger ist — eine Erschwerung des Wärmedurchgangs durch die Kühlfläche zur Folge hat<sup>1</sup>).

Karlsruhe, Chemisch-Technisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

---

### 562. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

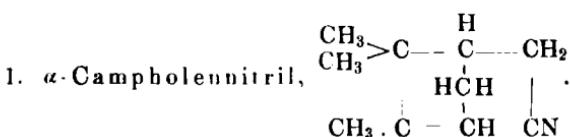
[Aus dem Berliner I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In mehreren früheren Abhandlungen<sup>2</sup>) habe ich meine Ansichten über die Constitution des Camphers niedergelegt. Ich veröffentliche in dieser und den in folgenden Heften dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Mittheilungen die experimentellen Einzelheiten der von mir ausgeführten Campheruntersuchungen.

#### I. Verbindungen der $\alpha$ -Campholenreihe.

Diese Verbindungen sind seit längerer Zeit bekannt;  $\alpha$ -Campholen-nitril und  $\alpha$ -Campholensäure sind indessen erst im Verlaufe dieser Arbeit in reinem Zustande erhalten worden.



$\alpha$ -Campholen-nitril hat zuerst Naegeli durch Einwirkung von Acetylchlorid<sup>3</sup>) auf Campheroxim erhalten. Später ist dieselbe Verbindung von Goldschmidt<sup>4</sup>) untersucht worden.

Manche Derivate des Camphers zeigen die Erscheinung der Tautomerie und verhalten sich unter gewissen Bedingungen wie die damit isomeren Derivate des Campholenaldehyds. Zu diesen Campher-abkömmlingen gehört auch das Campheroxim, welches bei der Einwirkung wasserentziehender Agentien durchaus im Sinne des damit isomeren Oxims des  $\alpha$ -Campholenaldehyds reagiert und unter Wassersabspaltung fast noch leichter als die Oxime anderer Aldehyde in das

<sup>1</sup>) Bezüglich der Frage nach dem praktischen Nutzeffect bei der Erhitzung eines Gefäßes durch eine dagegen schlagende Leuchtgasflamme verweise ich auf die ausführliche Darstellung dieser Materie in meiner Habilitationsschrift.  
Haber.

<sup>2</sup>) Diese Berichte 28, 1079, 2166. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann, diese Berichte 28, 2151.

<sup>3</sup>) Diese Berichte 16, 2981.

<sup>4</sup>) Diese Berichte 20, 485.

entsprechende Nitril übergeht. Es bedarf in diesem Falle nicht einmal der Einwirkung des Essigsäureanhydrids oder des Acetylchlorids, um die Wasserabspaltung zu bewirken. Wenn man die Auflösung von Campheroxim in verdünnten Mineralsäuren gelinde erwärmt, tritt nach einiger Zeit eine Trübung der klaren Lösung ein, welche auf der Bildung von Campholennitril beruht.

Die Umwandlung des Campheroxims in  $\alpha$ -Campholennitril wird zweckmäßig durch verdünnte Schwefelsäure bewirkt. Die Concentration ist dabei nur insofern von Bedeutung, als eine zu starke Säure leicht weiter gehende, später zu erörternde Umwandlungen hervorruft, wodurch die Reinigung des entstandenen Nitrils erschwert wird.

Man arbeitet zweckmäßig mit 25 prozentiger Schwefelsäure und erhält dabei nahezu quantitative Ausbeuten von Nitril unter den folgenden Bedingungen.

500 Theile Campheroxim werden mit 1500—2000 Theilen der verdünnten Schwefelsäure übergossen und in einem mit Rückflusskübler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Die Einwirkung beginnt, sobald das Oxim zu schmelzen anfängt. Bei zu stürmischer Einwirkung muss die Wärmequelle zeitweise entfernt werden, um ein Hinausschleudern des im Küllerrohr zurückfließenden Wassers und Nitrils zu verhindern. Nach ca.  $\frac{1}{4}$  stündigem Erhitzen ist die Operation beendet. Man lässt erkalten, fügt etwas Aether hinzu, schüttelt um und hebt das ätherhaltige Nitril ab.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein farbloses Oel zurück. Dasselbe enthält neben  $\alpha$ -Campholennitril unzersetztes Oxim,  $\alpha$ -Campholsäureamid und Dihydrocampholenlacton. Es wird durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure von beigemengtem Oxim und Amid befreit und durch Schütteln mit warmer verdünnter Alkalilauge von gleichzeitig gebildetem Lacton getrennt.

Naegeli giebt an, dass das  $\alpha$ -Nitril beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $170^{\circ}$  nicht verändert wird. Wenn man dagegen einen Strom trockener Salzsäure in die Auflösung des Nitrils in überschüssigem Alkohol leitet, so wird dasselbe in bekannter Weise in den Aether zunächst der  $\alpha$ -Campholsäure unter Abscheidung von Salmiak übergeführt, daneben bilden sich aber gewisse Mengen Isoaminocampher.

Das reine  $\alpha$ -Nitril ist ein farbloses, in Wasser unlösliches und in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliches Oel, welches im 1 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtstrahles um  $7^{\circ} 30'$  nach rechts ablenkt. Es siedet unter Luftdruck bei  $226—227^{\circ}$ . Wenn man das Nitril nicht auf die angegebene Weise gereinigt hat, sondern es direct der fractionirten Destillation unterwirft, so beobachtet man Siedepunkte, welche zwischen  $218—235^{\circ}$  schwanken. Die von  $220^{\circ}$  an übergehenden Fractionen bestehen aus nahezu reinem

Nitril, die über 230° siedenden Antheile enthalten indessen deutlich nachweisbare Mengen von Dihydrocampholenlacton.

Die Reinheit des bei 226—227° übergehenden Nitrils wurde durch eine Stickstoffbestimmung controlirt:

Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N.

Procente: N 9.04.

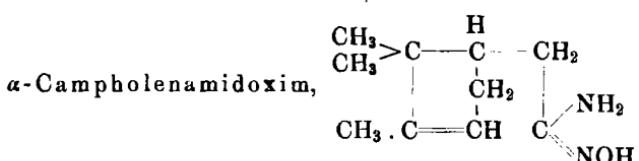
Gef.      »      » 9.56.

Volumgewicht bei 23°: 0.9152.

Brechungsindex n<sub>D</sub> \* 23°: 1.46653.

Mol.-Ref.: Gef. 45.241.

Ber. f. |= 45.335.



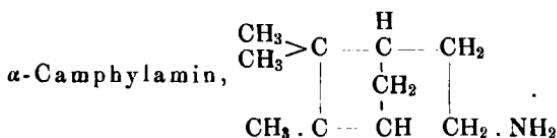
*α*-Campholenamidoxim ist bereits von Goldschmidt und Zürrer<sup>1)</sup> dargestellt worden. Es wird durch mehrtägiges Erhitzen von *α*-Campholenitril mit einer wässrigen Auflösung von Hydroxylamin in einer Druckflasche gewonnen. Man übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade ein, zieht das im Abdampfrückstande vorhandene Chlorhydrat des *α*-Amidoxims mit Essigäther aus und krystallisiert dasselbe aus Alkohol unter Zusatz von etwas Aether um.

Das Chlorhydrat bildet lange Nadeln, welche bei 181° schmelzen. Das freie Amidoxim wird gewonnen, indem man die concentrirte wässrige Auflösung seines Chlorhydrates vorsichtig mit Sodalösung neutralisiert. Das Amidoxim krystallisiert dabei aus der Lösung in weissen, bei 102° schmelzenden Nadeln.

Stickstoffbestimmung: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O.

Procente: N 15.38.

Gef.      »      » 15.22.



Diese Verbindung ist bereits von Goldschmidt und Koreff<sup>2)</sup>, sowie von Goldschmidt und Schulhoff<sup>3)</sup> dargestellt und untersucht worden.

Ich habe die Base ebenso wie die letztgenannten Forseher durch Reduction einer alkoholischen Lösung des *α*-Campholenitrils mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2070.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1632, 3297.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 708.

Natrium dargestellt. Die freie Base wurde nach Zusatz von Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Sie siedet unter 25 mm Druck bei 111° bis 112°, unter Atmosphärendruck bei 194—196°, und dreht im 1 dm-Rohr + 6° nach rechts. Aus der Luft zieht sie begierig Kohlensäure an. Wie die Isonitrilreaction anzeigt, ist sie ein primäres Ammoniak-derivat. Jodmethyl wirkt heftig darauf ein und wandelt sie voraussichtlich in das Jodhydrat einer dimethylirten Base um.

Das Chlorhydrat des  $\alpha$ -Camphylamins ist beständig und lässt sich durch Abdampfen seiner wässrigen Lösung in Krystallen erhalten. Mit Goldchlorid und Platinchlorid lassen sich aus der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrats die betreffenden Doppel-salze fällen, die analysirt wurden.

a) Golddoppelsalz: Ber. für  $C_{10}H_{19}NHCl \cdot AuCl_3$ .

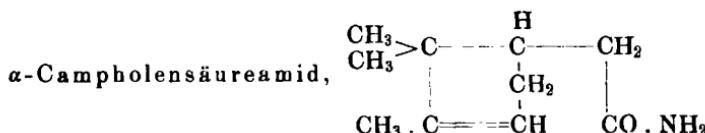
Procente: Au 39.92.

Gef.      »      » 39.98.

b) Platindoppelsalz: Ber. für  $(C_{10}H_{19}NHCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 27.19.

Gef.      »      » 27.11.



$\alpha$ -Campholensäureamid ist bereits von Naegeli<sup>1)</sup> durch Kochen des rohen Nitrils mit alkoholischem Kaliumhydrat und von Goldschmidt und Schmidt<sup>2)</sup> durch Erhitzen von  $\alpha$ -campholensaurem Ammoniak auf 250° erhalten worden.

Das Amid ist eine gut krystallisirende, leicht zu reinigende Verbindung. Man braucht daher zu seiner Darstellung nicht von völlig reinem  $\alpha$ -Campholennitril auszugehen. Die Umwandlung vollzieht sich rasch unter folgenden Bedingungen.

Eine abgewogene Menge Kaliumhydrat wird mit so viel Alkohol übergossen, dass beim Erhitzen eine 30 prozentige Lösung entsteht. Man wendet davon einen Ueberschuss an und erhitzt nach dem Hinzufügen des Nitrils etwa 5 Stunden zum Sieden. Es ist nicht zu vermeiden, dass ein Theil des Amids weiter verseift wird und in das Kaliumsalz der  $\alpha$ -Campholensäure übergeht, was sich durch eine deutliche Ammoniakentwickelung zu erkennen giebt. Nach Beendigung der Reaction versetzt man mit Wasser, wobei das gebildete Amid in fester Form ausgefällt wird; daneben scheidet sich das unveränderte Nitril aus, während das Kaliumsalz der  $\alpha$ -Campholensäure in Lösung bleibt. Die ausgeschiedene Masse nimmt man in Benzol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 808.

<sup>2)</sup> ebendaselbst 17, 2071.

auf und versetzt mit Ligroin. Auf diese Weise wird das Amid in glänzenden Krystallblättchen abgeschieden.

Will man schnell kleinere Mengen von  $\alpha$ -Campholensäureamid bereiten, so kann dies geschehen, indem man  $\alpha$ -Campholennitril mit festem Kaliumbydrat zusammenschmilzt und die Masse etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde im geschmolzenen Zustande erhält. Man fügt dann Wasser hinzu und verarbeitet das Reactionsproduct weiter, wie oben angegeben.

Nur sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin, wird das Amid von heissem Benzol und Essigäther leicht aufgenommen und ist durch Krystallisation aus diesen Lösungsmitteln unschwer zu reinigen. In reinem Zustande schmilzt es bei  $130^{\circ}$ . Die Lösungen drehen links,  $\alpha_{[D]}$  in alkoholischer Lösung wurde zu  $-49'$  bestimmt.

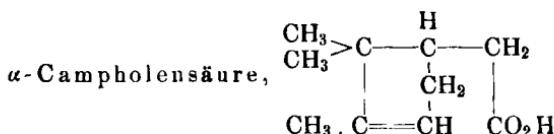
Mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, geht das  $\alpha$ -Campholen reamid in das Sulfat des Isoaminocamphers über; bei unvorsichtigem Erhitzen erhält man indessen nicht diese Verbindung, sondern das durch Umsetzung mit Wasser unter Ammoniakabspaltung daraus leicht entstehende Dihydrocampholenlacton.

Das  $\alpha$ -Campholensäureamid kann mithin nicht durch Mineralsäuren zu der entsprechenden Säure verseift werden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Procente: C 71.85, H 10.18.

Gef.      \*      » 72.19,    » 10.18.



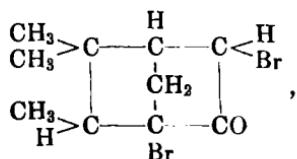
Die unter dem Namen Campholensäure beschriebene ölige Säure<sup>1)</sup> besteht, wie unsere Versuche darthun, aus einem Gemenge von  $\alpha$ -Campholensäure und Dihydrocampholenlacton. Die Anwesenheit der letzteren Verbindung in der rohen  $\alpha$ -Campholensäure ist leicht verständlich, da, wie erläutert, sich kleine Mengen von Dihydrocampholenlacton dem  $\alpha$ -Nitril bei seiner Darstellung aus Campheroxim beilegen.

Ein unter dem Namen Campholensäure bekanntes saures Oel ist indessen noch auf einem anderen Wege, nämlich aus  $\beta$ -Dibromcampher durch langes Erhitzen mit verdünntem Alkohol und Natriumamalgam dargestellt und wohl auch als Oxycampher bezeichnet worden. Diese Darstellungsweise einer Campholensäure verdient in theoretischer Beziehung Interesse. Das erwähnte saure Oel bildet sich aus  $\beta$ -Dibromcampher, indem ein Bromatom desselben durch Wasserstoff ersetzt, und das zweite zunächst gegen die Hydroxyl-

<sup>1)</sup> Goldschmidt und Zürrer, diese Berichte 17, 2070.

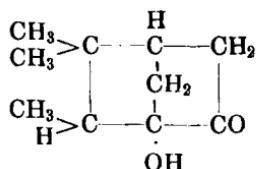
gruppe ausgetauscht wird; des weiteren ist die Oeffnung eines der beiden im Campher vorhandenen Atomringe anzunehmen.

Dem  $\beta$ -Dibromcampher muss die Formel:



zukommen.

Voraussichtlich geht die so zusammengesetzte Verbindung unter den angeführten Bedingungen zunächst in einen Oxycampher,



über, der sich sofort zu Dihydrocampholenlacton und, wie es scheint, auch zu  $\alpha$ -Campholensäure umsetzt. Dihydrocampholenlacton geht bei der Destillation theilweise in  $\beta$ -Campholensäure über, und die von Kachler und Spitzer<sup>1)</sup> als Oxycampher beschriebene Verbindung ist daher ein Gemenge von Dihydrocampholenlacton,  $\beta$ -Campholensäure und wahrscheinlich auch  $\alpha$ -Campholensäure gewesen, welches Gemenge, wie ich mich überzeugt habe, die von Kachler und Spitzer angegebenen Eigenschaften zeigt.

Die soeben erörterte Bildung einer Campholensäure lässt von Neuem ersehen, dass die Ketoncarbonylgruppe des Camphers, wie dies meine Campherformel zum Ausdruck bringt, einerseits mit einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe und andererseits mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, welches noch ein freies Wasserstoffatom trägt.

Wenn man  $\alpha$ -Campholennitril lange Zeit mit alkoholischem Kaliumhydrat behandelt, so bilden sich ebenfalls geringe Mengen von Dihydrocampholenlacton. Man erhält daher die  $\alpha$ -Campholensäure am reinsten, wenn man  $\alpha$ -Campholensäureamid möglichst schnell mit alkoholischem Kaliumhydrat verseift.

Für die Darstellung grösserer Mengen von  $\alpha$ -Campholensäure ist ein solches Verfahren aber unbequem. Man hat in diesem Falle immer auf das  $\alpha$ -Campholennitril zurückzugreifen, welches erst bei mehrtagigem Erhitzen vollständig in  $\alpha$ -Campholensäure übergeht. Man verjagt den Alkohol mittels eines Dampfstromes, scheidet die gebildete Säure unter möglichster Vermeidung von Temperatursteigerung durch Zusatz von Schwefelsäure aus und nimmt sie in Äther auf.

<sup>1)</sup> Monatshefte 3, 216.

Das so dargestellte Product enthält immer gewisse Mengen der Oxydihydrocampholensäure, d. h. von der dem Dihydrocampholenlacton entsprechenden Säure. Um letztere zu entfernen, erhitzt man das Gemenge der beiden freien Säuren einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei die Oxydihydrocampholensäure in ihr Lacton übergeht.

Die Anwesenheit von Oxydihydrocampholensäure bzw. von Dihydrocampholenlacton in der  $\alpha$ -Campholensäure lässt sich leicht durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge nachweisen. Aether fällt aus dem erkalteten Reactionsgemisch sofort ein bei 88° schmelzendes, überschüssiges Natriumhydrat enthaltendes Natriumsalz der Oxydihydrocampholensäure, wenn diese Säure oder ihr Lacton zugegen sind. Das Natriumsalz der  $\alpha$ -Campholensäure scheidet sich erst auf Zusatz einer grösseren Menge Aethers in ölicher Form ab.

Ein Gemenge von  $\alpha$ -Campholensäure und Oxydihydrocampholensäure darf man keinenfalls destilliren, da das aus der Oxysäure zunächst gebildete Dihydrocampholenlacton unter diesen Umständen theilweise in  $\beta$ -Campholensäure übergeht.

Um das der  $\alpha$ -Campholensäure beigemengte Dihydrocampholenlacton zu entfernen, wird das Gemenge in Aether aufgenommen, und ein Strom trockenen Ammoniaks eingeleitet. Dabei scheidet sich das in Aether fast unlösliche Ammoniaksalz der  $\alpha$ -Campholensäure als feste weisse Masse ab, während das Lacton in Lösung bleibt. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes wird die  $\alpha$ -Campholensäure durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt, durch sorgfältiges Waschen mit Wasser von anhaftenden Mineralsäuren befreit, darnach getrocknet und gesiedet.

Die so dargestellte  $\alpha$ -Campholensäure ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel, das unter Atmosphärendruck bei 256° unzersetzt siedet. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes werden durch Silbernitrat, Kupferacetat und Bleiacetat die entsprechenden Salze der  $\alpha$ -Campholensäure gefällt.

Charakteristisch ist auch das Calciumsalz der  $\alpha$ -Campholensäure, welches entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit Calciumcarbonat erhitzt. Das dabei gebildete  $\alpha$ -campholensaure Calcium bleibt in Alkohol gelöst und scheidet sich aus dieser Lösung auf vorsichtigem Zusatz von Wasser, in welchem es schwer löslich ist, aus. Es wird durch Umkristalliren aus absolutem Alkohol in weissen verfilzten Nadeln gewonnen.

Calciumbestimmung: Ber. für  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ .

Procente: CaO 15.00.

Gef.      →      → 15.22.

Durch Mineralsäuren wird die  $\alpha$ -Campholensäure mit grösster Leichtigkeit in Dihydrocampholenlacton umgewandelt. Wenn man sie mit Salpetersäure erwärmt, so geht sie in Nitrodihydrocampholenlacton

über, welches zuerst von Kachler und Spitzer<sup>1)</sup> und später von Zürrer<sup>2)</sup> auf gleichem Wege aus der rohen Campholensäure dargestellt und unter dem Namen Nitrocampholensäure beschrieben worden ist. Ich komme auf diese Verbindung im einer späteren Mittheilung zurück.

Beim Erhitzen des  $\alpha$ -campholensauren Ammoniaks im geschlossenen Rohr auf eine  $200^{\circ}$  überschreitende Temperatur geht daselbe, wie Goldschmidt und Schmidt<sup>3)</sup> bereits bei dem rohen campholensauren Ammoniak beobachtet haben, in  $\alpha$ -Campholensäure-amid über. Drehung der  $\alpha$ -Campholensäure in 1 dem-Rohr:  $+9^{\circ} 37'$ .

Vol.-Gew. 0.9918. Brechungsindex  $n_D$  1.4690.

Molekularrefraction Gefunden: 47.29.

Berechnet [= 47.34.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_2$ .

Procente: C 71.43, H 9.53.

Gef.      »      » 71.61, 71.31, » 9.71, 9.54.

Wenn man  $\alpha$ -Campholensäure längere Zeit unter Bedingungen erhitzt, welche gestatten, die Temperatur der siedenden Flüssigkeit etwas über ihren Siedepunkt zu steigern, so zerfällt sie in Kohlensäure und Campholen,  $C_9H_{16}$ . Das so gebildete Campholen hat sich als identisch mit dem unter gleichen Bedingungen, aber schneller und leichter aus  $\beta$ -Campholensäure zu erhaltenden Kohlenwasserstoff  $C_9H_{16}$  erwiesen. In einer speciellen Abhandlung sollen diese Versuche des Näheren beschrieben werden.

#### Aethylester der $\alpha$ -Campholensäure.

Die Verbindungen der  $\alpha$ -Campholenreihe gehen unter der Einwirkung von Mineralsäuren im Allgemeinen schnell in die Verbindungen der  $\beta$ -Reihe über. Dies trifft zweifellos auch bei der  $\alpha$ -Campholensäure zu. In diesem Falle erhält man aber nicht  $\beta$ -Campholensäure, sondern das daraus sofort entstehende Dihydrocampholenlacton.

Béhal<sup>4)</sup> hat vor einiger Zeit angegeben, dass er durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Campholensäure den Aethylester der  $\beta$ -Campholensäure dargestellt hat. Um den Ester der  $\alpha$ -Reihe zu erhalten, bin ich daher zuerst, ebenso wie Béhal (loc. cit.) vor mir, von dem Natriumsalz der  $\alpha$ -Campholensäure ausgegangen und habe dieses durch Erhitzen mit überschüssigem Jodäthyl zu dem Aethylester der  $\alpha$ -Säure umgesetzt. Der so dargestellte  $\alpha$ -Campholensäureäthylester ist ein farbloses Oel von obstartigem Geruch, das bei  $222-224^{\circ}$  siedet und die Ebene des polarisierten Lichtstrahles im 1 dem-Rohr um  $10^{\circ} 20'$  nach rechts dreht.

Monatshefte 4, 648.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2228.

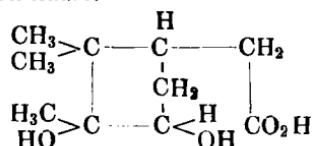
<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 2071.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 120, 927.

Einen Ester von genau denselben Eigenschaften und besonders auch der nämlichen optischen Drehung habe ich indessen auch bei kurzem Einleiten von Salzsäure in die abgekühlte alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Campholensäure dargestellt. Es ist dies ein Beweis, dass zumal bei niedriger Temperatur unter der Einwirkung von Mineralsäuren die Verbindungen der  $\alpha$ -Reihe nicht sofort in die Verbindungen der  $\beta$ -Reihe übergehen. Auf den Aethylester der  $\beta$ -Campholensäure komme ich in einer späteren Mittheilung zurück.

*Abbau der  $\alpha$ -Campholensäure.*

$\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure,



Diese Verbindung hat Wallach<sup>1)</sup> bereits durch Oxydation von roher Campholensäure mit überschüssiger Chamäleonlösung dargestellt und dabei ein schwierig von anhaftendem Syrup zu befreidendes Oxydationsproduct erhalten.

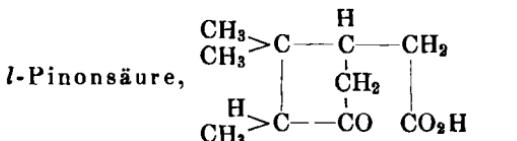
Bessere Resultate erzielt man, wenn man etwas weniger Kaliumpermanganat (auf 1 Molekül Campholensäure ca. 1 Molekül Kaliumpermanganat entsprechend  $1\frac{1}{2}$  Atomen Sauerstoff) anwendet und die folgenden Bedingungen innehält:

Zu einer Auflösung von  $\alpha$ -campholensaurem Natrium, welche durch hineingeworfene Eisstücke auf möglichst niedriger Temperatur gehalten wird, lässt man unter stetem Umrühren die angegebene Menge Kaliumpermanganat in 2prozentiger wässriger Lösung tropfen. Die Operation nimmt je nach den zu oxydirenden Mengen eine bis zwei Stunden in Anspruch. Die Zersetzung des Kaliumpermanganats erfolgt augenblicklich, so dass man nach dem Hinzufügen der gesammten erforderlichen Menge dieses Reagens sofort in einer grossen Schale über freiem Feuer erhitzen kann, um ein Zusammensehen des abgeschiedenen Manganschlammes zu bewirken. Ist dies erreicht, so wird filtrirt, in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet, und die Flüssigkeit auf ein geringes Volum eingedampft. Man fügt Schwefelsäure hinzu und äthert die entstandene  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure aus. Bei dem Verdunsten des Aethers bleibt sie in langen, concentrisch gruppirten Nadeln zurück, die von anhaftendem Syrup schwach braun gefärbt sind. Die Krystallmasse wird mit Chloroform angerührt, welches die vorhandenen Verunreinigungen aufnimmt, und durch ein Saugfilter von der Chloroformlösung getrennt. Die  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure lässt sich aus Wasser oder Chloroform umkrystallisiren und schmilzt im reinen Zustande bei  $144^{\circ}$ . Ihr Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  wurde zu  $+58^{\circ} 2'$  bestimmt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 269, 338.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O_4$ .

Procente: C 59.40, H 8.91,  
Gef.      »      » 59.08,    » 8.93.



Die ölichen Beimengungen der krystallisierten  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure bestehen aus einem Gemenge dieser Säure mit Pinonsäure. Die letztere wurde daraus mittels einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung in Form ihres später beschriebenen Semicarbazons isolirt. Die Aboxydation der  $\alpha$ -Campholensäure durch verdünnte Chamäleonlösung erfolgt also, wie ich in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> bereits erörtert habe, in der Weise, dass sich entweder an jedes Kohlenstoffatom des in der  $\alpha$ -Campholensäure vorhandenen Aethylrestes,  $-\text{C}=\text{CH}$ , eine Hydroxylgruppe anlagert, oder dass nach Aufhebung der doppelten Bindung durch Anlagerung von Wasser eine weitere Sauerstoffsauernahme an dem hydroxylirten Kohlenstoffatom stattfindet.

Pinonsäure, und zwar optisch-active *l*-Pinonsäure, lässt sich im reinen Zustande ohne Schwierigkeit durch trockene Destillation der krystallisierten  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure gewinnen. Man kann zu ihrer Darstellung aber auch das ölige Gemenge von  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure und fertig gebildeter Pinonsäure verwenden.

Der Uebergang von  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure in Pinonsäure erfolgt unter Wasserabspaltung. Es entsteht dabei als Zwischenproduct, wie kaum zu bezweifeln ist, eine Verbindung, welche die Aethylen-

$$\begin{array}{c}
 \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{---}}} \overset{\text{CH}}{\underset{\diagdown}{\text{---}}} \text{---} \\
 \text{oxydgruppe} \qquad \qquad \qquad \text{enthält, und welche sich alsbald unter Ver-}
 \end{array}$$

schiebung von Wasserstoff und Sauerstoff in dieser Gruppe, wie es das Formelfragment  $-\text{CH}=\text{CO}$  angibt, in eine Ketonsäure umlagert.

Die behufs Darstellung der *l*-Pinonsäure auszuführende Destillation der  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure nimmt man zweckmässig nur mit kleinen Mengen, in maximo 20 g, vor, da bei längerem Erhitzen grösserer Mengen anderweitige Zersetzung eintreten.

Die auf den angegebenen Wege gewonnene *l*-Pinonsäure bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel von dem bekannten Siedepunkte der Pinonsäure (178—180° bei 12 mm Druck), welches bei längerem Stehen zu Krystallen erstarrt. Die von der ölichen Pinonsäure abgesaugten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2172.

Krystalle lassen sich aus Wasser umkristallisiren und schmelzen bei 98—99°. Sie scheiden sich aus Wasser in glänzenden Krystallformen des tetragonalen Systems ab, wie Hr. A. Fock gütigst für uns ermittelte hat.

Das Drehungsvermögen  $\alpha_{(D)}$  der auf die angegebene Weise dargestellten *l*-Pinonsäure wurde zu — 21° 24' gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_3$ .

Procente: C 65.22, H 8.69.

Gef.    »    » 64.91, » 8.86.

Das in bekannter Weise dargestellte Oxim der *l*-Pinonsäure:  $C_{10}H_{16}O_2NOH$ , lässt sich aus Essigäther durch Ligroin fällen, oder auch aus Wasser umkristallisiren. Es bildet weisse, bei 147° schmelzende Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO_3$ .

Procente: N 7.04.

Gef.    »    » 7.37.

Das Semicarbazone der *l*-Pinonsäure  $C_{10}H_{16}O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  wurde durch Aufnehmen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure gereinigt und aus Alkohol umkristallisiert. Es schmilzt bei 232°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_3O_3$ .

Procente: C 54.77, H 7.88.

Gef.    »    » 54.51, » 7.90.

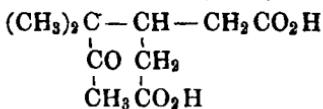
Aus der *l*-Pinonsäure wird durch Einwirkung alkalischer Bromlösung etwas schwieriger als aus der bekannten, aus Pinen leicht erhältlichen inaktiven Pinonsäure Bromoform bzw. Tetrabromkohlenstoff abgespalten und Pinsäure gebildet.

Durch conc. Schwefelsäure wird die *l*-Pinonsäure ebenso wie die inactive, aber etwas langsamer in Methoäthylheptanonolid umgewandelt. Man giesst die Lösung nach halbstündigem Stehen auf Eis und zieht mit Chloroform aus, welches beim Verdampfen die bekannten, in diesem Falle bei 62° schmelzenden Krystalle des Methoäthylheptanonolids zurücklässt. Das aus der *l*-Pinonsäure dargestellte Methoäthylheptanonolid scheint optisch aktiv zu sein. Ich habe davon nicht genügende Mengen erhalten, um diese Beobachtung controliren zu können.

Die *l*-Pinonsäure stimmt in allen übrigen Eigenschaften (Löslichkeit, Verhalten bei der Salzbildung etc.) mit der aus Pinen erhältlichen inaktiven Pinonsäure genau überein.

Die  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure und die neben derselben aus  $\alpha$ -Campholensäure gebildete Pinonsäure liefern bei weiterem Abbau genau dieselben Producte.

**Isoketocamphersäure aus  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure,**



Die Umwandlung vollzieht sich am glattesten, wenn man bei der selben nur wenig mehr als die berechnete Menge von Chromsäure (3 Atome Sauerstoff auf ein Molekül der Dioxsäure) anwendet. Man löst die letztere in etwa der fünffachen Menge Wasser und fügt dazu langsam eine Lösung der gleichen Gewichtsmenge Chromsäure und der entsprechenden Menge Schwefelsäure in der zehnfachen Menge Wasser. Die Chromsäure wird sofort reducirt. Man hat daher im Anfang zu kühlen, um einer zu heftigen Oxydation, welche weitergehende Oxydationsproducte liefert, vorzubeugen; zuletzt erwärmt man auf dem Wasserbade, um die Oxydation zu Ende zu führen. Ein Dampfstrom nimmt aus dem Oxydationsgemisch bei richtiger Leitung des Proesses nur geringe Mengen flüchtiger organischer Säuren auf. Die so behandelte wässrige Lösung wird ausgeäthert. Der Aether-rückstand erstarrte nach kurzem Stehen krystallinisch. Man nimmt denselben in Wasser auf, fügt Kupferacetat in geringem Ueberschuss hinzu und erwärmt gelinde. Unter diesen Umständen scheidet sich sofort das Kupfersalz der Isoketocamphersäure in reinem Zustande ab. Die Ausbeute ist sehr befriedigend, bei gut geleiteter Operation nahezu quantitativ.

Die Isoketocamphersäure ist in Aether sehr schwer löslich. Das Oxydationsgemisch muss daher wiederholt ausgeäthert werden, wenn die Ausbeuten befriedigend ausfallen sollen. Die Säure krystallisiert in grossen, glänzenden, bei  $128-129^{\circ}$  schmelzenden Krystallen und lässt sich am leichtesten reinigen, indem man ihre Auflösung in Essigäther mit Ligroïn fällt. Vom Wasser und Alkohol wird sie leicht aufgenommen.

Die aus der optisch stark activen  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure dargestellte Isoketocamphersäure ist optisch völlig inaktiv.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ .

Procente: C 55.55, H 7.41.

Gef.      »      » 55.25, » 7.51.

Durch eine ausgeführte Titration wurde die Säure als zweibasisch ermittelt. Das fünfte Sauerstoffatom befindet sich in einem Ketoncarbonyl.

**Oxim der Isoketocamphersäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 : \text{NOH}$ .**

Dasselbe wird erhalten, indem man die mit Hydroxylaminechlorhydrat versetzte Lösung der Ketonsäure in überschüssiger Sodalösung nach 2tägigem Stehen mit Schwefelsäure ansäuert und ausäthert. Es

wird in weissen, bei 185—186° schmelzenden Nadeln gewonnen, wenn man den Aetherrückstand aus Wasser umkristallisiert.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO_5$ .

Procente: C 51.95, H 7.31, N 6.06.

Gef. » » 51.89, » 7.67, » 6.08.

Semicarbazone der Isoketocamphersäure,  
 $C_{10}H_{16}O_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ .

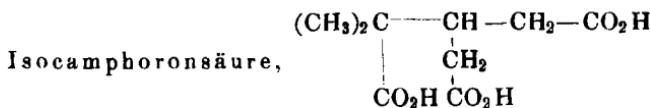
Dasselbe bildet sich, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung der Säure mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung versetzt. Man erwärmt gelinde und lässt erkalten. Das Reactionsproduct scheidet sich in prismatischen Kristallen aus, welche durch Umkristallisiren aus Wasser gereinigt werden, und bei 187° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_3O_5$ .

Procente: N 15.38. .

Gef. » » 15.24.

Die Isoketocamphersäure ist bereits von W. Thiel<sup>1)</sup> durch Oxydation von roher Campholensäure mit Chromsäuregemisch dargestellt und unter dem Namen Isooxycamphersäure beschrieben worden. Sie geht, wie auch der genannte Forscher dargethan hat, bei weiterer Oxydation unter Ersetzung eines Methyls durch Hydroxyl in die dreibasische Isocamphoronsäure über.



Dieselbe ist zuerst von Kachler<sup>2)</sup> durch Oxydation des Camphers mit Salpetersäure dargestellt und aus den bei Bereitung der Camphersäure erhaltenen Mutterlaugen außer Camphoronsäure und anderen Säuren isolirt worden. Kachler und Spitzer<sup>3)</sup> haben die Bildung derselben Säure bei der Oxydation des aus  $\beta$ -Dibromcampher mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung dargestellten, oben charakterisierten Gemisches aus  $\alpha$ -Campholensäure, Dihydrocampholenlacton und  $\beta$ -Campholensäure mit Salpetersäure beobachtet. Auch die Isocamphoronsäure ist also ein seit langer Zeit bekanntes Oxydationsproduct des Camphers und der Campholensäure.

Wenn man Isocamphoronsäure aus  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure gewinnen will, so muss man zur Oxydation etwas grössere Mengen von Chromsäuregemisch anwenden und die Reaction ohne Kühlen heftig weiter verlaufen lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 922. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 191, 143.

<sup>3)</sup> Wiener Monatshefte 4, 648.

In diesem Falle kann man aber nicht verhindern, dass sich neben der Isocamphoronsäure bezw. Isoketocampfersäure erheblichere Mengen von Terpenylsäure und Terebinsäure bilden. Dieses Säuregemisch lässt sich auf folgendem Wege trennen: Man nimmt dasselbe in Wasser auf, fügt Kupferacetat im Ueberschuss zu und kocht 30—40 Minuten. Dabei scheidet sich die Isocamphoronsäure als dreibasisches Kupfersalz ab. In den Kupferniederschlag geht auch die Isoketocampfersäure über, wenn davon kleine Mengen dem weiteren Abbau entgangen sind. Aus der verdünnten Lösung eines Gemenges von Isoketocampfersäure und Isocamphoronsäure wird die Isoketocampfersäure durch Kupferacetat immer zuerst und zwar schon nach kurzem gelinden Erhitzen gefällt. Dieser Umstand ist zu beachten, wenn man bei mässig weit getriebener Oxydation der  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure es mit einem Gemenge der genannten beiden Säuren zu thun hat. Im festen Zustande lassen die beiden Säuren sich übrigens auch durch Chloroform annähernd von einander trennen, da dieses Lösungsmittel die Isoketocampfersäure leicht, die Isocamphoronsäure dagegen äusserst schwierig aufnimmt.

Die von isocamphoronsaurem Kupfer abfiltrirte grüne Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und von Neuem ausgeäthert. Dieser Aetherauszug hinterlässt ein Gemenge von Terpenylsäure und Terebinsäure, welche in der von Fr. Mahla und mir<sup>1)</sup> wiederholt beschriebenen Weise unschwer von einander zu trennen sind.

Die Isocamphoronsäure kann man am leichtesten im reinen Zustande gewinnen, indem man reine Isoketocampfersäure mit einem gelinden Ueberschuss von alkalischer Bromlösung zersetzt. Sie geht dabei unter Bromoform- resp. Tetrabromkohlenstoff-Abspaltung quantitativ in Isocamphoronsäure über.

Die letztere lässt sich am besten aus Essigäther unter Zusatz von etwas Chloroform umkristallisiren. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und ist in reinem Zustande nahezu unlöslich in Chloroform. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 166—167°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_6$ .

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. • » 49.64, » 6.42.

Durch die alkalimetrische Probe wurde die Säure als dreibasisch festgestellt.

Von den Salzen der Isocamphoronsäure sind das Kupfer-, Blei- und Silber-Salz schwer löslich und aus wässrigen Lösungen der Säure direct zu fällen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2621.

Analyse des mit Kupferacetat dargestellten krystallinischen Kupfersalzes:

Analyse: Ber. für  $Cu_3C_{18}H_{22}O_{12}$ .

Procente: Cu 30.58.

Gef.      »      » 30.23.

**Aethylester der Isocamphoronsäure,  $C_9H_{11}O_3(OCH_3)_3$ .**

Derselbe bildet sich, wenn man die Säure mit dreiprozentiger alkoholischer Salzsäure einige Stunden am Rückflusskübler kocht. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert, ausgeäthert und der Aetherrückstand in vacuo destilliert.

Der Triäthylester bildet eine farblose, sirupartige Flüssigkeit von schwachem, lauchartigen Geruch, welche unter 36 mm Druck zwischen 195—200° übergeht.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{26}O_6$ .

Procente: C 59.60, H 8.61.

Gef.      »      » 59.38, » 8.94.

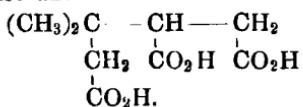
Durch Verseifen des Esters kann die Isocamphoronsäure unschwer zurückgewonnen werden.

**Anhydrosäure der Isocamphoronsäure.**

Die Isocamphoronsäure enthält, wie aus der obigen Formel ersichtlich ist, zweimal die Atomgruppierung der Glutarsäure; sie ist dementsprechend nicht leicht in eine Anhydrosäure umzuwandeln. Beim Erhitzen sublimiert sie nahezu unzersetzt und ist in eine Anhydrosäure nur durch längeres Erhitzen mit Acetylchlorid überzuführen. Die so gebildete Anhydrosäure unterscheidet sich von der Isocamphoronsäure durch Löslichkeit in Chloroform, zieht aber unter Rückbildung von Isocamphoronsäure so leicht Wasser an, dass wir bei ihrer Analyse bislang gut stimmende Zahlen nicht erhalten haben.

**Constitution der Isocamphoronsäure.**

A. v. Baeyer<sup>1)</sup> nimmt die Isocamphoronsäure nach der folgenden Formel constituiert an:



Eine so zusammengesetzte Säure enthält im Molekül einmal die Atomgruppierung der Bernsteinsäure, kann also als eine substituirte Bernsteinsäure aufgefasst werden, welche Körperklasse bekanntlich durch leichte Anhydridbildung ausgezeichnet ist. Wenn der Isocamphoronsäure die von A. v. Baeyer in Betracht gezogene Formel zukäme, so würde

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2780.

das geschilderte Verhalten derselben beim Uebergang in eine Anhydrosäure völlig unverständlich sein. Die Constitution der Isocamphoronsäure ist indessen durch die kürzlich von mir<sup>1)</sup> beschriebene Umwandlung in Terpenylsäure, welche durch gelindes Erhitzen ihrer Lösung in conc. Schwefelsäure leicht zu bewirken ist, in sicherer Weise festgestellt worden. Die dabei stattfindende Reaction ist keineswegs, wie A. v. Baeyer annimmt, complicirt und undurchsichtig. Die  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure HO<sub>2</sub>C—C—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>H zeigt, wie ich



inzwischen durch besondere Versuche nachgewiesen habe, genau das-selbe Verhalten.

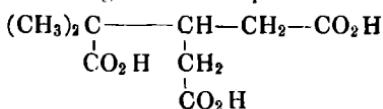
Wenn man reine, bei 85° schmelzende  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure (Siehe F. Tiemann, diese Berichte 28, 2176) in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure löst und die Flüssigkeit gelinde erwärmt, so beginnt um 70° eine deutlich nachweisbare Kohlenoxyd-entwickelung, welche immer stärker wird und zu Ende kommt, ohne dass man die Temperatur über 110° zu steigern braucht. Das Reactionsgemisch wird auf Eis gegossen, ausgeäthert, und der Aether-rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei geht eine Fraction bei 205—210° und eine zweite Fraction um 260° über. Die letztere besteht aus dem Anhydrid der  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure. Die niedriger siedende Fraction wurde mit Sodalösung behandelt und sodann von Neuem in Aether aufgenommen. Der bei dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand ging genau ebenso wie das zum Vergleich nach der Vorschrift von R. Fittig und J. Bredt (Ann. d. Chem. 208, 55) durch langsame Destillation von Terebinsäure dargestellte  $\gamma$ -Isocaprolacton CH<sub>3</sub>C—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CO bei 207° über



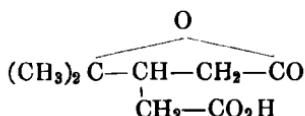
und zeigte alle Eigenschaften dieser Verbindung.

Zur Controle wurde das aus  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure gewonnene  $\gamma$ -Isocaprolacton schliesslich noch in das charakteristische Baryumsalz der  $\gamma$ -Oxyisocapronsäure übergeführt und als solches analysirt.

Die analoge Zersetzung der Isocamphoronsäure

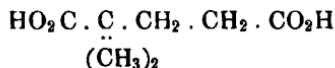


in Terpenylsäure

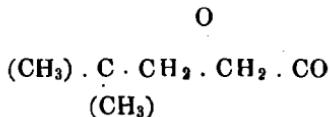


<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2612.

und der  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure



in Isocaprolacton



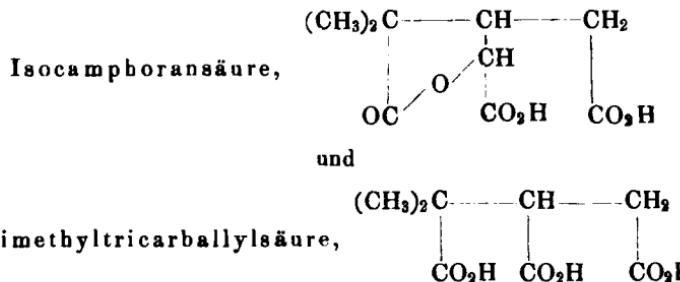
macht den Verlauf der dabei stattfindenden Reactionen vollständig durchsichtig. Glutarsäure selbst wird durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nicht in ein Lacton umgewandelt. Ob andere  $\alpha$ -substituirte Glutarsäuren unter gleichen Bedingungen Lactone liefern, müssen weitere Versuche lehren. Die Umwandlung von Camphersäure in Sulfocamphylsäure dürfte indessen in ihrer ersten Phase auf einer analogen Reaction beruhen.

Die Constitution der Isocamphoronsäure lässt sich übrigens auch noch auf anderem Wege mit Sicherheit ableiten.

Der leichte Uebergang des Camphers beim Erhitzen mit Jod in Carvacrol, sowie in *p*- und *m*-Cymol, wenn man darauf bei höherer Temperatur Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentasulfid einwirken lässt, ferner die Bildung von Trimethylbernsteinsäure bzw. Trimethylbernsteinsäureanhydrid 1) bei der trockenen Destillation der Camphoronsäure, 2) bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäuregemisch, 3) bei dem Erhitzen von Trimethylpentanondisäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche unter Ausstossung von Kohlenoxyd in bekannter Weise beim Erhitzen erfolgt, sowie 4) der neuerdings von Fr. Mahla und mir geführte noch nicht veröffentlichte Nachweis, dass Camphersäure auch durch Kaliumpermanganat mit beträchtlichen Ausbeuten bis zur Trimethylbernsteinsäure abgebaut werden kann, lassen klar ersehen, dass im Campher molekül ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, welches eine Methylgruppe und ein zweites, welches zwei Methylgruppen trägt. Der directe Abbau des Camphers bis zur Trimethylbernsteinsäure, welcher sich schrittweise unter Abbrechung eines Kohlenstoffatoms nach dem anderen ausführen lässt, beweist, dass im Campher selbst, sowie in allen Derivaten desselben, bei deren Bildung eine Atomumlagerung nicht hat stattfinden können, das die eine Methylgruppe tragende Kohlenstoffatom mit dem die zwei Methylgruppen tragenden Kohlenstoffatom direct verbunden ist. Der Uebergang von Campher in Carvacrol und Cymol andererseits zeigt an, dass bei gewissen Umwandlungen des Camphers die beiden soeben gekennzeichneten Kohlenstoffatome, beziehungsweise die Gruppen  $\text{C}(\text{CH}_3)$  und  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  sich von einander trennen.

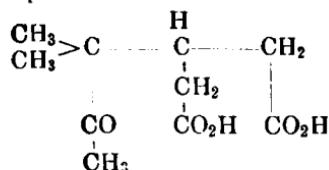
Campheroxim zeigt, wie ich neuerdings wiederholt betont habe, die Erscheinung der Tautomerie, d. h. es reagiert unter gewissen Bedingungen im Sinne des isomeren Campholenaldoxims. Der Uebergang von einem desmotropen Zustande in den andern muss sich dabei durch Verschiebung von zwei Wasserstoffatomen im Molekül des Campheroxims vollziehen. Eine Trennung der darin vorhandenen Gruppen  $\text{C}(\text{CH}_3)$  und  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  von einander ist bei dem Uebergang von Campheroxim in  $\alpha$ -Campholennitril, welcher die Anwendung von keinem energischen chemischen Agens erheischt, ebensowenig zu befürchten, wie bei dem Verseifen von  $\alpha$ -Campholennitril zu  $\alpha$ -Campholsäure. Diese ist ungesättigt und enthält einen Aethylenrest,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} : \text{CH}$ , welcher bei der Einwirkung verdünnter Chamäleonlösung in durchaus normaler Weise unter Aufhebung der Doppelbindung zwei Hydroxyle aufnimmt. — Wenn nun bei der durch Chromsäuregemisch bewirkten Sprengung der Gruppe  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})$  eine Methylketonsäure entsteht — und als solche ist die Isoketocamphersäure nicht nur durch die in manchen Fällen trügerische Abspaltung von Bromoform durch alkalische Bromlösung, sondern auch durch die mit Hülfe von Oxydationsmitteln glatt zu bewirkende Umwandlung in Isocamphoronsäure charakterisiert —, so muss darin die Gruppe  $\text{COCH}_3$  an einem zwei Methylgruppen tragenden Koblenstoffatom haften, weil sie nur aus der im Ausgangsmaterial, Campheroxim, Campholennitril und Campholsäure, vorhandenen Gruppe  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$  entstanden sein kann.

Wenn man  $\alpha$ -Campholensäure mit Permanganat stärker oxydiert, so entstehen allem Anscheine nach die nämlichen Producte, welche Semmler und ich<sup>1)</sup> bei der Aboxydation der Pinonsäure mit Permanganat beobachtet haben, nämlich:



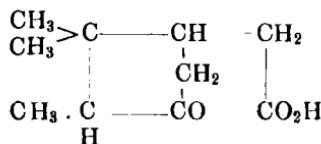
Ich habe die genannten Verbindungen in dieser Reihe nicht weiter verfolgt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1344.

*Abbau der l-Pinonsäure.**Isoketocampbersäure aus l-Pinonsäure.*

Isoketocampbersäure.

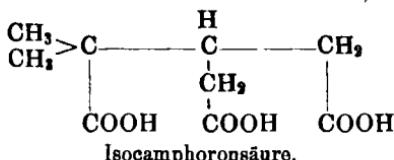
## Der Abbau der l-Pinonsäure:



vollzieht sich in durchaus analoger Weise, nur etwas langsamer und schwieriger, wie der der  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholsäure. Die Oxydation wird, wie folgt, ausgeführt.

Man löst 30 Theile l-Pinonsäure in 800 Theilen Wasser, setzt 66 Theile Chromsäure auf einmal hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Chromsäure in Lösung gegangen ist und anfängt reducirt zu werden. In dem Maasse, als die Reduction vorschreitet, setzt man in kleinen Portionen eine Auflösung von 110 Theilen concentrirter Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser hinzu. Das Erhitzen auf dem Wasserbade wird bis zur vollständigen Reduction der Chromsäure fortgesetzt, wozu 10—16 Stunden erforderlich sind. Falls nach dieser Zeit vollständige Reduction der Chromsäure noch nicht eingetreten ist, wird dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen Natriumbisulfitlösung bewirkt. Die hierunter erläuterten, bei gewöhnlicher Temperatur festen Oxydationsprodukte der Pinonsäure erleiden bei der Siedetemperatur des Wassers und bei Anwesenheit von Chromisulfat keine Veränderung. Man kann daher geringe Mengen bei der Oxydation entstandener Essigsäure im Dampfstrome aus der blaugrün gefärbten Lösung abblasen. Die so behandelte Flüssigkeit wird ausgeäthert. Der Aetherrückstand erstarrt sofort und wird mit kaltem Chloroform behandelt. Dieses nimmt aus dem Aetherückstande Isoketocampbersäure auf, welche durch Umkristallisiren aus Chloroform und Ligroin in den für diese Verbindung charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkte 128—129° erhalten wurde.

Die Isoketocampbersäure ist als solche durch Umwandlung in Isocamphoronsäure mittels alkalischer Bromlösung charakterisiert worden. Die Ausbeute an Isoketocampbersäure betrug unter den angegebenen Verhältnissen 7—10 pCt. Sie lässt sich indessen steigern, wenn man vorsichtig oxydiert.

Isocamphoronsäure aus *l*-Pinonsäure,

Der mit Chloroform behandelte Aetherrückstand besteht bei gut geleiteter Operation fast ausschliesslich aus Isocamphoronsäure. Dieselbe wurde durch Umkristallisiren aus einem Gemisch von Essigäther und Chloroform gereinigt und in weissen bei 166—167° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Ausbeute an Isocamphoronsäure betrug in der Regel etwa 43 pCt. vom Gewichte der angewandten Pinonsäure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ .

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.23, » 6.72.

Wenn man bei der Oxydation der *l*-Pinonsäure unvorsichtig erhitzt, oder die zur Bildung von Chromisulfat erforderliche Schwefelsäure zu schnell hinzusetzt, so werden neben Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure bei der Oxydation immer Terpenylsäure und Terebinsäure erhalten. Ich babe bereits erwähnt, dass auch *l*-Pinonsäure sich durch concentrirte Schwefelsäure in Methoäthylheptanonolid (wahrscheinlich actives) umwandeln lässt. Dieser Uebergang findet bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure nur sehr langsam statt. Es scheint daher, dass bei der beschriebenen Aboxydation sich aus der *l*-Pinonsäure Essigsäure, Terpenylsäure und Terebinsäure auch direct zu bilden vermögen. Die Möglichkeit ist indessen nicht ausgeschlossen, dass dem Entstehen dieser Oxydationsprodukte die Bildung von Methoäthylheptanonolid vorausgeht, welches bekanntlich bei der Oxydation ebenfalls Terpenylsäure und Terebinsäure liefert.

Bei nicht völlig glatt verlaufenden Operationen ist es daher nothwendig, Terpenylsäure und Terebinsäure von den gleichzeitig als Hauptproduct gebildeten beiden Säuren, Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure zu scheiden, ehe man das Gemisch der zuletzt genannten beiden Säuren auf die oben angegebene Weise verarbeitet. Zu dem Ende wird der krystallinisch erstarrte, von der ausgeschüttelten Oxydationsflüssigkeit herrührende Aetherrückstand in Wasser aufgenommen, mit Kupferacetat im Ueberschuss versetzt, und das Gemisch ca. 30 Minuten zum Sieden erhitzt.

In den sich bildenden Kupferniederschlag gehen Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure über, während Terpenylsäure, Terebinsäure und eventuell unangegriffene *l*-Pinonsäure in Lösung bleiben. Die letztere zu entfernen, schüttelt man die blaugrüne Kupferlösung direct mit Aether aus, welcher beim Verdunsten *l*-Pinonsäure häufig in

wohl ausgebildeten Krystallen hinterlässt. Das mehrfach beobachtete Vorhandensein von noch unveränderter *l*-Pinonsäure scheint mir ebenfalls dafür zu sprechen, dass die Bildung von Essigsäure, Terpenylsäure und Terebinsäure direct bei der Aboxydation der *l*-Pinonsäure ohne vorherige Umlagerung der letzteren zu Methoäthylheptanonolid vor sich geht.

Um die Terpenylsäure und Terebinsäure zu gewinnen, säuert man die blaugrüne Kupferlösung mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Das hinterbleibende Oel wird in Wasser aufgenommen, wiederholt auf dem Wasserbade abgedampft und so von der darin enthaltenen Essigsäure befreit. Der Rückstand wurde aus Wasser fractionirt umkrystallisiert. Dabei schied sich zuerst Terpenylsäure in krystallwasserhaltigen Nadeln ab, vom Schmp. 56°. Nach dem Trocknen im Exsiccator lag der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure bei 89—90°.

Analyse der getrockneten Terpenylsäure: Ber. für  $C_8H_{12}O_4$ .

Procente: C 55.81, H 6.98.

Gef.      \*      » 55.64, » 6.84.

Aus den Mutterlaugen der Terpenylsäure konnte Terebinsäure in kleinen Mengen isolirt werden. Sie zeigte den charakteristischen Schmelzpunkt von 174°. Die Ausbeute an Terpenylsäure beträgt bei dieser Art der Verarbeitung, gut geleitete Operationen vorausgesetzt, nur etwa 2 pCt. vom Gewicht der zur Oxydation verwandten Pinonsäure. Die Terebinsäure entsteht dabei in noch geringerer Menge, weshalb man die genannten beiden Verbindungen, wie zuerst beschrieben, in der Regel nicht zu beachten braucht, wenn es sich nur um die Darstellung von Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure aus *l*-Pinonsäure handelt.

Aus den vorstehenden Darlegungen ergeben sich von Neuem die von mir für die einzelnen Glieder der  $\alpha$ -Campholenreihe aufgestellten Formeln.

Meine Auffassung derselben wird durch den Abbau der  $\beta$ -Campholensäure noch weiter gestützt, welcher in einer besonderen Mittheilung erörtert werden soll.

Zum Schluss sage ich meinem langjährigen Mitarbeiter auf dem Gebiete der Campherchemie, Hrn. Dr. Georg Lemme, herzlichsten Dank und erkenne gern auch die werthvolle Hülfe an, welche mir die HHrn. DDrn. Max Kerschbaum und F. Joseph bei der Ausführung und Controlle der beschriebenen Versuche geleistet haben.