

Dass diese letztere Constitution dem Chrysean wirklich zukommt, bekräftigen alle bisher gewonnenen Resultate meiner Untersuchungen über diese Substanz, über welche Untersuchungen ich bald ausführlich berichten zu können hoffe.

Upsala, Universitätslaboratorium.

231. W. Jagelki: Ueber Camphenilon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. Mai.)

Bei der Oxydation von Camphen mit verdünnter Salpetersäure haben Marsh und Gardner¹⁾ nach Eindampfen der Oxydationsflüssigkeit als Hauptproduct die dreibasische Camphoylsäure, $C_{10}H_{14}O_6$, erhalten, welche durch spätere, von Bredt und Jagelki²⁾ angestellte Untersuchungen auf Grund der Bredt'schen Camphenformel³⁾ als Carboxylapocamphersäure angesprochen wurde. Unterwirft man die salpetersäurehaltige Flüssigkeit, ohne vorheriges Eindampfen, der Destillation mit Wasserdampf, so enthält das Destillat eine Reihe interessanter Reactionsproducte, und zwar bis zu einer Ausbeute von 35–40 pCt.

Folgende Körper wurden isolirt:

1. Eine ungesättigte Säure, $C_{10}H_{14}O_2$. Unlöslich in Wasser; krystallisirt aus Alkohol in wohl ausgebildeten Krystallen. Schmp. 147° ; Sdp. 145° (bei 12 mm). Diese Säure scheint mit der von Wagner⁴⁾ durch Dehydratation der Camphenylsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, gewonnenen Dehydrocamphenylsäure, Schmp. 147.5 – 148° , identisch zu sein. In Folge der geringen Ausbeute von 0.8–1 pCt. war eine eingehendere Untersuchung nicht möglich.

2. Das Keton, $C_9H_{14}O$. Camphenilon. Dasselbe erwies sich identisch mit einem von Wagner⁵⁾ durch Oxydation der Camphenylsäure dargestellten Keton. Das auf diese Weise erhaltene Product, Sdp. 81° (bei 15 mm), Schmp. 36° , enthielt stets Spuren einer stickstoffhaltigen Substanz beigemengt. Es ist dem Campher in sehr vielen Eigenschaften ähnlich, besitzt starken Campher-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1891 (I), 648; 1896 (I), 74.

²⁾ Chem.-Zeitung 20 (1896), 842.

³⁾ Diese Berichte 26, 3047.

⁴⁾ Chem. Centr.-Blatt 1897 (I), 106.

⁵⁾ ibid.

geruch und wirkt in physiologischer Hinsicht nach gütiger Mittheilung des Hrn. Professor Dr. Geppert wie Campher. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 70° macht sich unter Abgabe von schwefliger Säure ein starker cumarinartiger Geruch bemerkbar. Gegen Salpetersäure und Kaliumpermanganat ist es sehr beständig. Die Ausbeute betrug 16 pCt.

3. Camphenilnitrit, $C_{10}H_{15} \cdot O \cdot NO$. Sdp. 147° (bei 12 mm), Schmp. 66° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es krystallisirt aus Ligroin in hellgelben Nadeln, die bei starkem Erhitzen verpuffen, und bildet kein Kaliumsalz.

Beim schwachem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine prächtige, kirschrothe Farbe auf; mit verschiedenen anderen Reagentien zeigt es schöne Farbreactionen. Die Ausbeute betrug 15 pCt.

Das Nitrit wurde Gegenstand weiterer Untersuchung, die folgendes Ergebniss hatte:

a) Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig, wie auch mittels Natrium und Alkohol entsteht kein Amin, sondern glatt Camphenilanaldehyd, $C_{10}H_{16}O$, der bereits früher von Bredt und Jagelki¹⁾ durch Oxydation des Camphens mittels Chromylchlorid gewonnen und dessen entsprechende Oxysäure, die sich mit der Wagner'schen Camphenylsäure identisch erwies, als Camphenilolsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, bezeichnet wurde. Sdp. 90° (bei 10 mm). Derselbe wurde weiter charakterisirt durch Darstellung der Bisulfitverbindung und Ueberführung in die Camphenilansäure, $C_{10}H_{16}O_2$ ²⁾.

Die Erklärung dieser wie auch der folgenden Reactionen folgt weiter unten.

b) Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bildet das Nitrit Kohlensäureanhydrid und Camphenilon, $C_9H_{14}O$. Schmp. 38° ; Sdp. 75° (bei 14 mm).

c) Wird das Nitrit während einiger Stunden mit einer concentrirten, wässrigen oder alkoholischen Kalihydratlösung am Rückflusskühler erhitzt, so bildet sich neben Kohlensäure und Ammoniak in quantitativer Ausbeute Camphenilon. Schmp. 38° ; Sdp. 71° (bei 10 mm). Das nach beiden letzteren Methoden dargestellte Keton zeichnet sich vor dem durch Salpetersäure erhaltenen Product durch absolute Reinheit aus, daher der Unterschied im Schmelz- und Siedepunkt. Das Oxim schmolz bei $105 - 106^{\circ}$.

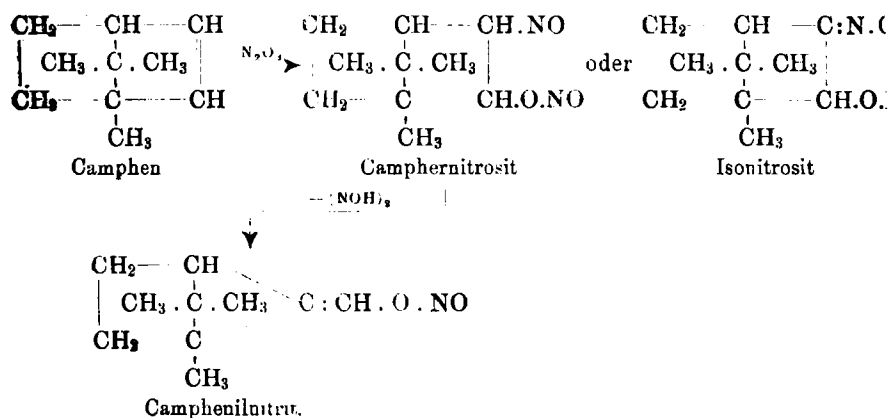
Die vorstehenden Reactionen erklären sich in folgender Weise:

Das bei der Oxydation von Camphen mit Salpetersäure gebildete Camphenilnitrit verdankt seine Entstehung einem inter-

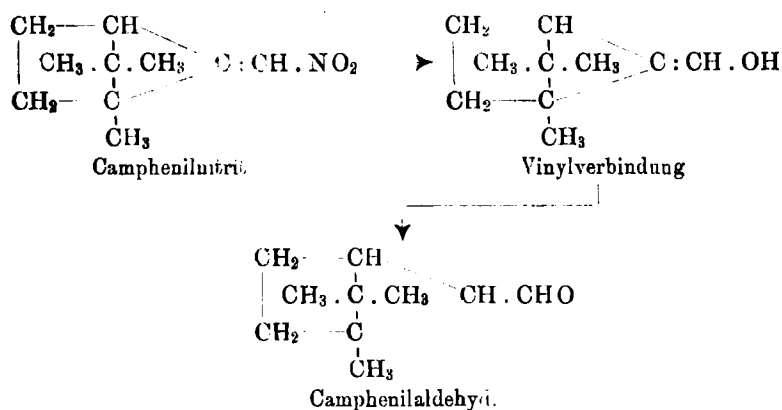
¹⁾ Chem.-Ztg. 20 (1896), 842.

²⁾ ibid.

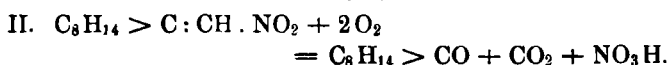
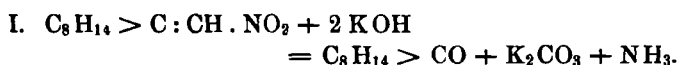
mediär gebildeten Additionsproducte, dem Camphennitrosit, welches seinerseits durch Addition der bei der Oxydation entstehenden salpetrigen Säure an Camphen gebildet wird. Das in der Hitze sehr unbeständige Nitrosit spaltet leicht untersalpetrige Säure bezw. Stickoxydul und Wasser ab und geht in das Nitrit über. Mit Annahme einer der Benzilsäurebildung entsprechenden Umlagerung lassen diese Vorgänge sich in folgender Weise formuliren:



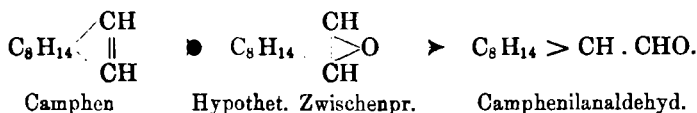
Mit Annahme dieser Formel erklärt sich die Bildung des Camphenilanaldehydes durch Reduction des Camphenilnitrites so, dass die intermediär entstandene Vinylverbindung, wie viele analoge Beispiele zeigen, sich in den Aldehyd umlagert:



Die Erklärung der Ketonbildung aus dem Nitrit sowohl durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, wie auch durch Oxydation, bietet keine Schwierigkeiten:



Bei dem Uebergange des Nitrosites in das Nitrit findet somit eine ähnliche Umlagerung statt wie bei der Bildung des Camphenilanaldehydes aus Camphen und Chromylchlorid, die Bredt und Jägelki¹⁾ in folgender Weise formulirten:



Da das Nitrit in Folge der Umlagerung nicht mehr den Habitus des Camphens besitzt, wurde es Camphenilnitrit benannt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen.

Behufs Erlangung einer guten Methode zur Darstellung von Camphenilnitrit versuchte ich, diesen Körper durch directe Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen zu gewinnen. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass in einem in Eiswasser stehenden Cylinder zu einer concentrirten Natriumnitritlösung, die mit einer verdünnten Camphen-Ligroönlösung überschichtet war, durch einen langen Trichter ab und zu Essigsäure zugesetzt wurde. Bei dieser Reaction entstanden die Producte:

1. Camphennitrosit, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$.
2. Camphennitronitrosit, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_5$.
3. Camphenilnitrit, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$.

Die Trennung dieser Körper geschah in folgender Weise:

1. Bei genügend langer Einwirkung schied sich in der grün-gefärbten Ligroönlösung das Camphennitronitrosit als ein festes, weisses Product ab. In reinem Zustande bildet es ein schneeweisses, mehlfeines Pulver. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, löst es sich in Nitrobenzol beim Erwärmen mit der für die Pseudonitrole charakteristischen, blauen Farbe auf, die beim Erkalten verschwindet und beim Erhitzen wieder zum Vorschein kommt. Bei vorsichtigem Erwärmen färbt sich die Substanz zuerst blau, bei 149° tritt unter reichlicher Abgabe von Wasser und Stickstoffoxydgasen heftige Zersetzung ein. Die Ausbeute betrug 6 pCt.

2. Der Versuch, nach dem Abdestilliren des Ligroöns die grün-gefärbte Flüssigkeit zu destilliren, scheiterte an der leichten Zersetzung.

¹⁾ Chem.-Ztg. 20 (1896), 842.

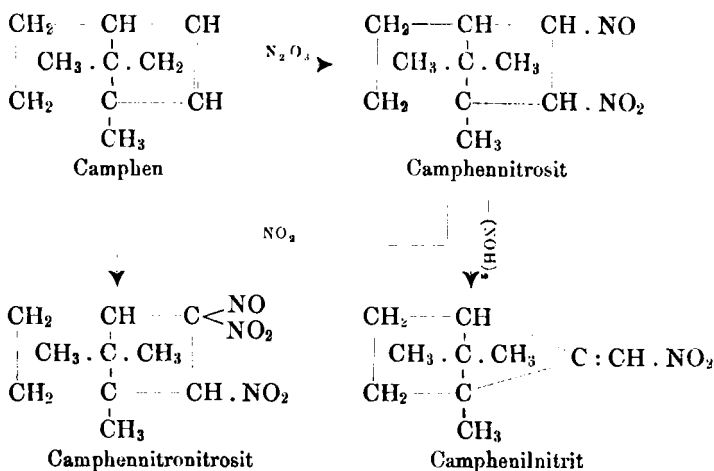
barkeit des Nitrosites. In Folge dessen wurde das mit trockenem Aether verdünnte grüne Oel mit einer concentrirten wässrigen Kalihydratlösung kräftig durchgeschüttelt, wobei alles Nitrosit als gelbrothes Kaliumsalz ausfiel. Das aus dem Salze durch Ansäuern und Ausäthern regenerirte Product stellt ein angenehm riechendes, grünliches Oel dar, welches bei der Destillation unter vermindertem Druck bereits bei 50° sich zu zersetzen beginnt und unter Abgabe von Wasser und Stickoxydul in das Camphenilnitrit übergeht.

Camphennitrositkalium, $C_{10}H_{15}KN_2O_3$, krystallisirt aus Alkohol in rothen Krystallen, die beim Erhitzen verpuffen.

In der Absicht, das Nitrositmolekül durch Einführung der Benzoylgruppe beständiger zu machen, liess ich Camphennitrosit-Aetherlösung mit Benzoylchlorid 10 Tage lang stehen. Das gebildete Camphenbenzoylnitrosit, $C_8H_{14} \begin{matrix} C:N.O.CO.C_6H_5 \\ CH.NO_2 \end{matrix}$, stellt eine grünlich-gelbe, dicke Flüssigkeit dar und ist unter vermindertem Drucke destillirbar.

3. Camphenilnitrit, $C_{10}H_{15}NO_2$. Die vom Camphennitrositkalium abfiltrirte Aetherlösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers nadelförmige, hellgelbe Krystalle von Camphenilnitrit, das sich bereits durch theilweise Zersetzung des Nitrosites gebildet hatte. Schmp. 66°; Sdp. 147° (bei 12 mm). Es zeigte dieselben Eigenschaften wie das vorhin beschriebene Product. Durch die Bildung von Camphenilanaldehyd bei der Reduction und von Camphenilon mittels Kaliumpermanganat und Kalihydrat war die Identität bewiesen.

Die Constitution dieser drei Producte ist folgende:



Zur Darstellung von Camphenilon wurde das grüne Oel längere Zeit im Vacuum auf 100° erhitzt und alsdann direct mit Kalihydrat verseift. Die Ausbeute an Keton schwankte zwischen 45—52 pCt.

In Folge der hierdurch gegebenen Möglichkeit, auf bequeme Weise grössere Mengen Camphenilon darzustellen, wurde der Körper einem weiteren Studium unterworfen.

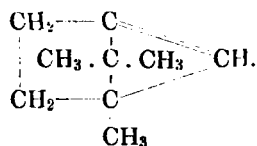
I. Stickstofffreie Derivate des Camphenilons.

1. Camphenilol, $C_8H_{14} > CH.OH$, entsteht durch wiederholte Reduction der alkoholischen Ketonlösung mit metallischem Natrium. Glänzende Blättchen. Schmp. 84°; Sdp. 88.5 — 89° (bei 11 mm).

2. Camphenilonpinakon, $C_8H_{14} > C(OH).(HO)C < C_8H_{14}$, wird durch wiederholte Reduction der ätherischen Ketonlösung neben dem Alkohol erhalten und von diesem mittels Wasserdampf getrennt. Messbare, tafelförmige Krystalle. Schmp. 134°; Sdp. 200—202° (bei 11 mm).

3. Camphenilylchlorid, $C_8H_{14} > CH.Cl$, entsteht aus Camphenilol und Phosphorpentachlorid. Es stellt eine weisse, camphen-ähnliche, äusserst flüchtige Masse dar. Schmp. 50°; Sdp. 73° (bei 11 mm).

4. Camphenilen, C_9H_{12} .



Dieses niedrigere Ringhomologe des Camphens entsteht durch Erhitzen von Camphenilylchlorid mit Anilin auf 175°. Es entfärbt momentan Kaliumpermanganat und Brom; mit Salpetersäure tritt eine heftige Oxydation ein. Wasserklare Flüssigkeit von camphenartigem Geruch. Sdp. 142° (unter gewöhnlichem Luftdruck).

II. Stickstoffhaltige Derivate des Camphenilons.

1. Camphenilon-Semicarbazon, $C_8H_{14} > C:N.NH.CO.NH_2$, entsteht durch kurzes Erwärmen concentrirter Lösungen von salzsaurem Semicarbazid in essigsaurem Natrium und Camphenilon in Eisessig. Weisse Krystalle. Schmp. 220—222° unter Zersetzung.

2. Camphenilouoxim, $C_8H_{14} > C:N.OH$. Dieses Oxim wurde zuerst von Wagner¹⁾ dargestellt. Es entsteht nach dem gewöhn-

¹⁾ Chem. Centralbl. 1897 (I), 1056.

lichen Oximierungsverfahren in nahezu quantitativer Ausbeute. Es bildet kleine, wasserklare Krystalle, die sowohl in verdünnten Säuren und concentrirtem Alkali wie auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin löslich sind. Schmp. 105–106°. Im Vacuum destillirbar.

a) Camphenilonoximhydrochlorid, $C_9H_{14}N(OH) \cdot HCl$, fällt beim Einleiten von trockner Chlorwasserstoffsäure in die ätherische Oximlösung als ein weisses Pulver aus. Beim Erwärmen mit Alkali bildet sich Oxim zurück, mit Säuren erwärmt macht sich ein starker süsser Nitrilgeruch bemerkbar, indem sich zugleich Oeltröpfchen abscheiden.

b) Camphenilonoximhydrobromid, $C_9H_{14}N(OH) \cdot HBr$, entsteht aus Bromwasserstoff, Oxim und Eisessig. Gelbliche Krystalle.

c) Camphenilonoximplatinchlorid, $(C_9H_{14}N.OH)_2PtCl_6H_2$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. Schmp. 106°.

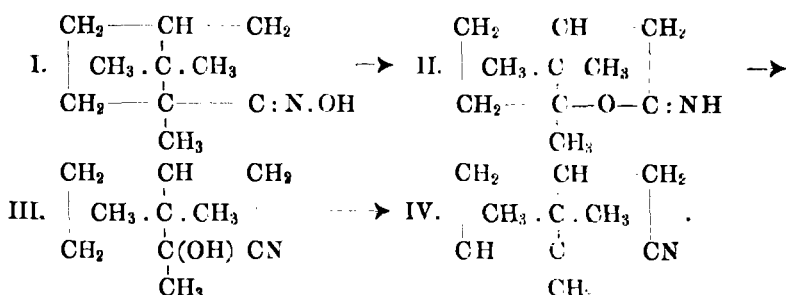
III. Umlagerung des Camphenilonoxims.

Bei der Oxydation von Camphenilonoxim mit Kaliumpermanganat wird zum grossen Theil Camphenilon zurückgebildet, ein Beweis, dass bei der Oximbildung das Keton-Sauerstoffatom durch die Oximgruppe ersetzt worden ist und eine anderweitige Umlagerung nicht stattgefunden hat. Erhitzt man dagegen Camphenilonoxim mit gelinde wasserentziehenden Mitteln, wie verdünnte Schwefelsäure oder Acetylchlorid, so zeigt es das für ein Ketoxim merkwürdige Verhalten, wie die sogenannten Synaldoxime Wasser abzuspalten und in ein Nitril überzugehen. Dieselbe Eigenschaft besitzt auch das Campheroxim¹⁾, dessen Umwandlungsproduct, das Campholennitril²⁾, wie die entsprechende Säure, die Campholensäure²⁾, seit längerer Zeit Gegenstand eingehendster Untersuchungen sind. Nach der Auffassung von Bredt³⁾ geht die Nitrilbildung in der Weise vor sich, dass das Campheroxim (I) sich zunächst in einen Imidoäther mit äthylenoxydartig gebundenem Sauerstoff (II) unlagert, diese Verbindung eine weitere Umlagerung in ein Oxy-nitril (III) erfährt, worauf aus diesem unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser ein ungesättigtes Nitril (IV) entsteht:

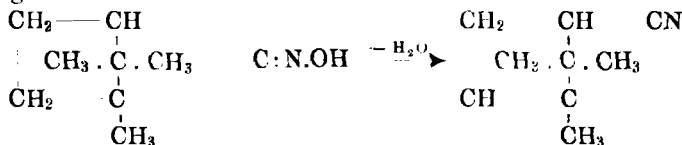
¹⁾ Diese Berichte 16, 497.

²⁾ Ann. d. Chem. 269, 330. Compt. rend. 119, 799; 120, 1167; 121, 258. Bull. soc. chim. 13 u. 14, nos. 16–17. Diese Berichte 16, 497, 2981; 17, 805, 2069; 20, 485; 28, 1082, 2166; 29, 121, 3006; 30, 242, 319, 404, 594. Dissertation. Beiträge zur Kenntniss der Campholengruppe. H. Maunstädt. Bonn 1897.

³⁾ Nach einem Vortrage, gehalten in der chem. Section der Naturforscherversammlung in Braunschweig, 1897.



Analog diesem Vorgange musste die Nitrilbildung bei dem niedrigeren, ringhomologen Camphenilonoxim in folgender Weise vor sich gehen:

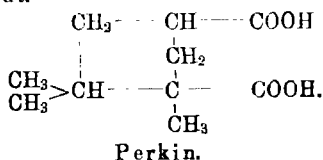
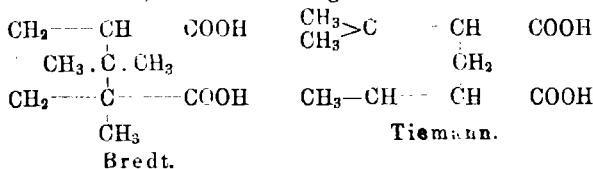


Auf Grund eines Vorschlages von Bredt¹⁾, den fünfgliedrigen Trimethylpentamethylenring, der jetzt von den maassgebenden Chemikern im Campher-molekül angenommen wird²⁾, »Camphoean« zu nennen, wurde das Nitril als Camphoeensäurenitril bezeichnet.

1. Camphoeensäurenitril, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$, wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphenilonoxim dargestellt. Nach lebhafter Salzsäureentwicklung schieden sich bei längerem Stehen aus

¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 162.

²⁾ Auch die Tiemann'sche (diese Berichte 29, 122) und Perkin'sche (Journ. Soc. Chem. 73, 1-44) Campherformel enthalten den Camphoeanring. Sie unterscheiden sich von der ursprünglichen Bredt'schen Campherformel, welche denselben als Vorbild gedient hat, nur durch die Stellung der Methylseitenketten im Pentamethylenring. Am besten wird dies ersichtlich, wenn man die betreffenden Camphersäureformeln, welche sich als Camphoeandicarbonsäuren darstellen, mit einander vergleicht:



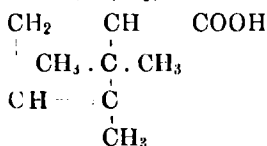
der klaren Flüssigkeit kleine Kryställchen aus. Die abgegossene Flüssigkeit wurde nach Zersetzung des überschüssigen Acetylchlorids und Waschen mit Alkali und Säure im Vacuum destillirt. Sdp. 95—100° (bei 15 mm). Das Nitril ist ein wasserklares Oel von süßlichem Geruche. Brom und Kaliumpermanganat werden momentan entfärbt; somit ungesättigt. Die Ausbeute betrug 70—80 pCt.

2. Isocamphenilonoxim, $C_9H_{15}NO$, wurde das bei der Nitrilbildung sich abscheidende krystallinische Product genannt. Aus Alkohol krystallisirt es in messbaren, tafelförmigen Krystallen, die in Wasser und Alkali unlöslich, in Alkohol, Aether, Ligroin löslich sind. Schmp. 165°. Es ist gesättigter Natur und bildet mit Schwefelsäure ein Salz. Die Ausbeute beträgt ca. 1½ pCt. Isocamphenilonoxim-platinchlorid, $(C_9H_{15}NO)_2 \cdot PtCl_4 H_2$, ist ein gelbes Pulver. Das Isooxim zeigte sich weder mit dem isomeren Camphenilonoxim, noch dem isomeren Säureamid identisch. Die weitere Untersuchung muss lehren, ob diese Verbindung vielleicht als ein Zwischenproduct bei der Nitrilbildung im Sinne der angegebenen Bredt'schen Erklärungsweise aufzufassen ist.

Bequemer und schneller lässt sich die Umlagerung durch kurzes Erhitzen des Oxims mit der vierfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1.18 spec. Gew.) bewirken. Das Nitril sott zwischen 95—105° (12 mm). Beim Erwärmen des Oxims mit verdünnter Salzsäure tritt ebenfalls Nitrilbildung ein.

3. Camphoceensäureamid, $C_9H_{15}NO$. Bei zweistündiger Verseifung des Nitrils mit alkoholischem Kali scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Amid in leichten Flocken ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt grauweiße, glänzende Blättchen darstellen. Schmp. 155° unter Zersetzung; Sdp. 145°. Ungesättigt.

4. Camphoceensäure, $C_9H_{14}O$.

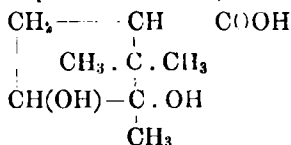


Bei lang andauernder Verseifung geht das Nitril bezw. Säureamid in das Kaliumsalz der Säure über. Nach Ansäuern der wässrigen Lösung scheidet sich die Säure zuerst als ein Oel ab, das nach Verlauf einiger Minuten zu einer grauweißen Masse erstarrt; Schmp. 54°; Sdp. 145° (14 mm). Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Wasserdampf flüchtig. Brom und Kaliumpermanganat werden momentan entfärbt. Die Ausbeute aus dem Nitril ist nahezu quantitativ. Calciumsalz, $(C_9H_{13}O_2)_2Ca$, kleine, filzige Nadeln. Silbersalz, $C_9H_{13}O_2Ag$, lichtempfindliches, weißes Pulver. Kupfersalz, $(C_9H_{13}O_2)_2Cu$, grünes Pulver, löslich in

Chloroform. Natriumsalz, $C_9H_{13}O_2Na + 1\frac{1}{2} H_2O$, kleine Nadelchen. Die Camphoceensäure konnte nicht mit einer der bekannten isomeren, ungesättigten Säuren identificirt werden

IV. Oxydationsproducte der Camphoceensäure.

1. Dihydroxycamphoceensäure, $C_9H_{16}O_4$,



Diese Säure entsteht nach der Wagner'schen Oxydationsregel¹⁾ bei vorsichtiger Oxydation von camphoceensaurem Natrium mittels einer 1-procentigen Kaliumpermanganatlösung. (Auf 1 Mol. Säure $1\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff.)

Sorgt man für stete Kühlung und operirt mit sehr verdünnten Lösungen, so steigt die Ausbeute bis zu 70 pCt. Die Säure bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse, durchsichtige Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich sind. Schmp. 163° , bei 186° tritt Wasserabspaltung ein.

2. Camphoceensäure, $C_9H_{14}O_3$.

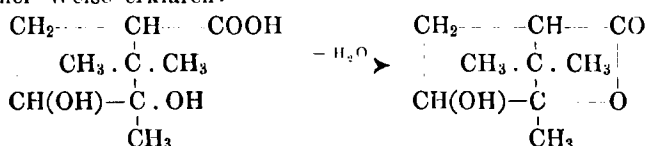
Bei der Destillation der Dihydroxysäure im Vacuum destillirt nach erfolgter Wasserabspaltung bei 184° (15 mm) die Ketonssäure über. Schmp. 173° . Sie bildet weisse, glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Die Oximsäure, $C_9H_{14}O_2:N.OH$, auf die übliche Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln. Schmp. $150-156^\circ$ unter Zersetzung.

3. Oxycamphoceanlacton, $C_9H_{14}O_3$.

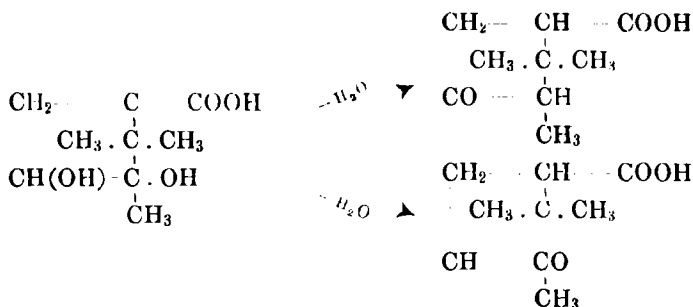
Bei der Destillation der Dihydroxysäure entsteht ausser der Ketonssäure ein in Natriumcarbonatlösung nicht lösliches Product. In reinem Zustande siedet dasselbe bei 165° ($13\frac{1}{2}$ mm) als ein gelbliches, bald zu Nadeln erstarrendes Oel. Schmp. 58° . Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Aether und besitzt einen charakteristischen Geruch. Kaliumpermanganat bewirkt sofortige Oxydation. Die trockne, ätherische Lösung entwickelt mit metallischem Natrium Wasserstoff. Durch Kochen mit Barytwasser geht das Oxylacton in das entsprechende Baryumsalz über. Versucht man die Dihydroxysäure durch Ansäuern und Eindampfen der Lösung zu gewinnen, so bildet sich zum Theil Lacton zurück. Aus diesem Grunde wurde bei der Oxydation des camphoceensauren Natriums mittels Kaliumpermanganat neben der Dihydroxysäure eine kleine Menge Oxylacton erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1230, 3343; 23, 2307.

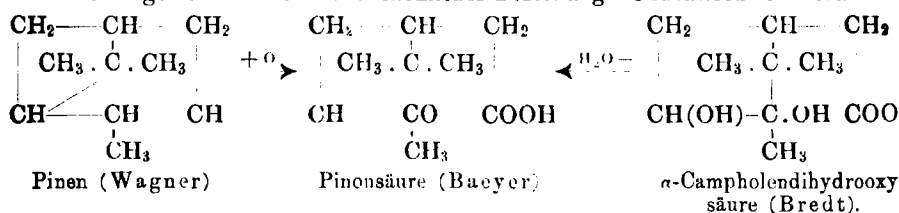
Die Bildung des Lactons aus der Dihydroxysäure lässt sich in einfacher Weise erklären:



Dagegen sind für die Ketonsäurebildung zwei Möglichkeiten vorhanden, wenn man in dem einen Falle die Möglichkeit einer Umlagerung des Camphoceanringes¹⁾ in den Piceanring²⁾ nicht für ausgeschlossen hält:



Für den Fall, dass die von Baeyer für die Pinonsäure auf Grund der Wagner'schen Pinenformel³⁾ angenommene Constitution⁴⁾ die richtige ist, muss man eine analoge Umlagerung bei der Bildung der Pinonsäure aus α -Campholendihydroxysäure⁵⁾ annehmen. Nach den Untersuchungen Tiemann's⁶⁾ hat sich diese Pinonsäure mit der aus Pinen gewonnenen Säure in chemischer Beziehung als identisch erwiesen.



4. Dimethyltricarallylsäure, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Die Oxydation der ungesättigten Säure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure verlief ungünstig, indem die Flüssigkeit, auf 60° erwärmt, unter Entwicklung von schwefliger Säure in grosser Menge ein schmieriges Harz ausschied. Neben Kohlensäure, Aceton (als Jodoform nachgewiesen) und Essigsäure, wurde in geringer Menge eine bei 186° unter Zersetzung schmelzende Säure erhalten, die ihren

¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 162.

²⁾ Diese Berichte 29, 2775.

³⁾ Diese Berichte 27, 1636.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 23.

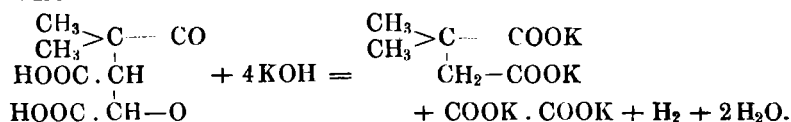
⁵⁾ Diese Berichte 26, 3055.

⁶⁾ Diese Berichte 29, 533.

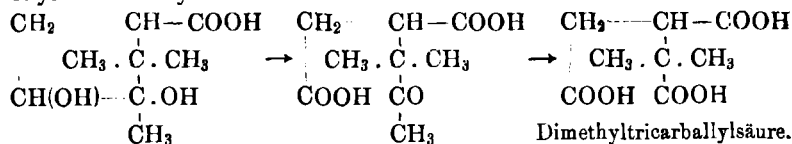
Eigenschaften nach und auf Grund nahezu stimmender analytischer Daten Dimethylmalonsäure zu sein schien. Die Ausbeute betrug ca. 1 pCt. Da die Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure denselben Verlauf nahm, wurde die beständigere Camphoeandihydroxysäure mit verdünnter Salpetersäure oxydirt.

1 Theil Säure wurde in einem Schwickerath'schen Rückflusskolben mit einem Gemisch von 36 Theilen rauchender Salpetersäure und 180 Theilen Wasser 4 Tage lang ununterbrochen auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verjagen der überschüssigen Salpetersäure durch oftmaliges Eindampfen mit Wasser begann der bei Seite gestellte, gelblich gefärbte Syrup bald zu krystallisiren. Nach dem Anreiben mit Chloroform wurden die Krystalle mit heissem Chloroform mehrmals ausgewaschen und aus einer Mischung von Essigester und Chloroform umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Productes lag bei 157—158°. Die Titration stimmte scharf auf die dreibasische Säure $C_8H_{12}O_6$. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich, sehr schwer löslich in heissem Chloroform. Mit Kupferacetat scheidet sich in der Hitze ein hellblaues Kupfersalz ab, welches sich beim Erkalten wieder löst. Eine gleiche Reaction mit Barythydrat wurde nicht erzielt. Das Silbersalz bildet ein weisses Pulver; das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Molekül Wasser.

Diese Säure ist auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften identisch mit der schon von Tiemann und Semmler¹⁾ beschriebenen Dimethyltricarballysäure, deren Constitution später von Baeyer²⁾ streng bewiesen wurde. Durch Schmelzen mit Kalihydrat lieferte die Lactonsäure der α -Oxydimethyltricarballysäure leicht und ohne jede Spur von Verharzung *as*-Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure:



Die Bildung der Dimethyltricarballysäure aus der Camphoeandihydroxysäure geht in der Weise vor sich, dass zwischen den beiden hydroxylirten Kohlenstoffatomen Spaltung eintritt und intermediär eine Ketodicarbonsäure entsteht, deren Methylketongruppe zu Carboxyl weiter oxydirt wird:



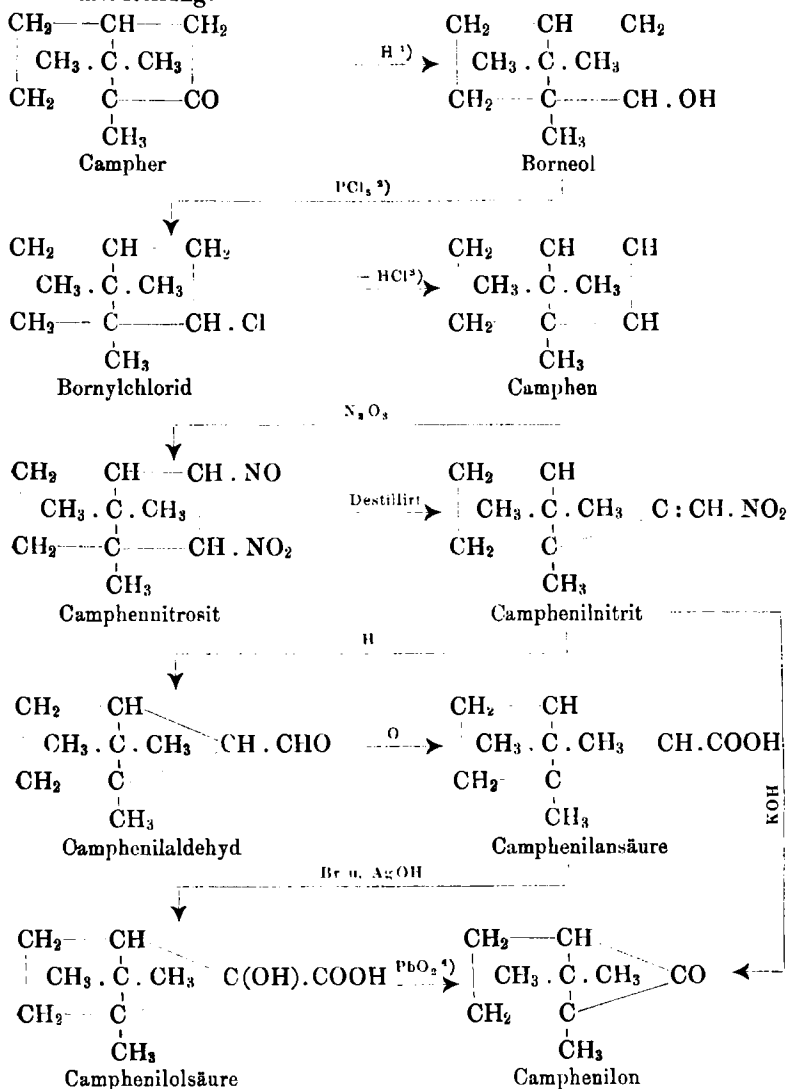
Camphoeandihydroxysäure

Dimethyltricarballysäure.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1344.

²⁾ Diese Berichte 29, 2795.

Sowohl der Uebergang des Camphers in das niedrigere Ringhomologe Camphenilon wie auch der Abbau dieses Ketons lässt sich an der Hand der Bredt'schen Campherformel in deutlicher, allen Umsetzungen und Eigenschaften der einzelnen Producte Rechnung tragender Weise bewerkstelligen; es erhellt dies aus nachstehender Zusammenstellung:

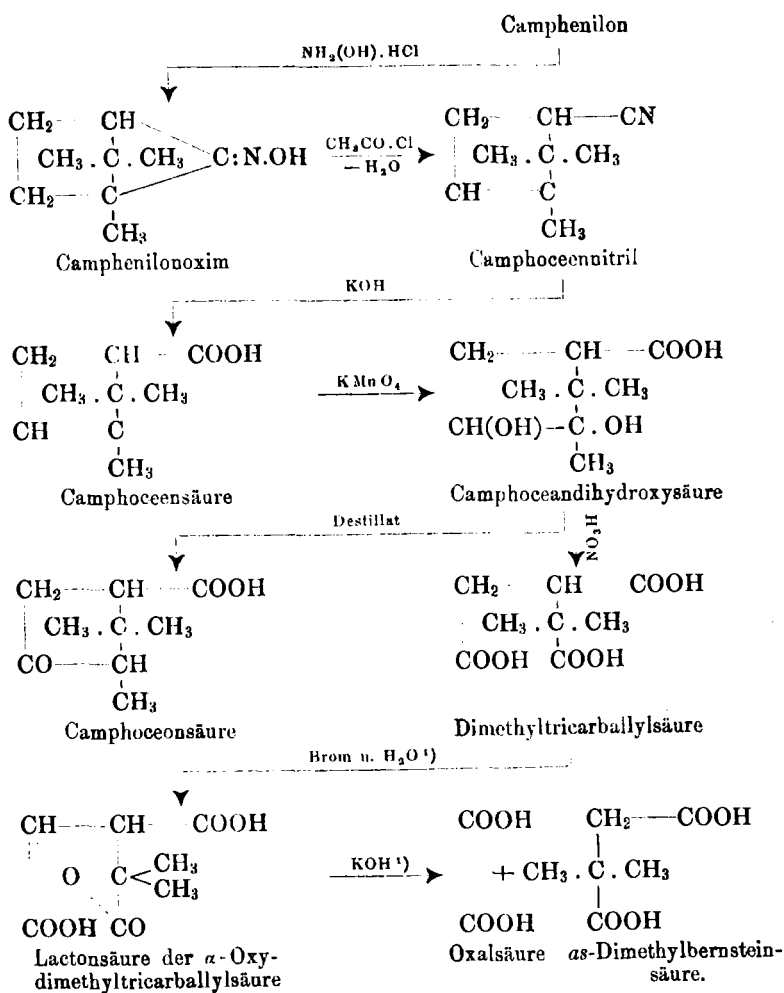


¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 230, 225.

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 230, 231.

³⁾ ibid.

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1897 (I), 1056.



Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Baeyer, diese Berichte 29, 2795.