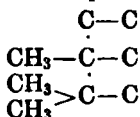


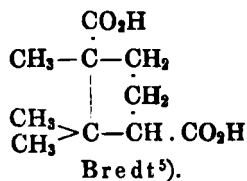
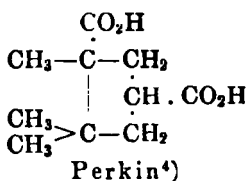
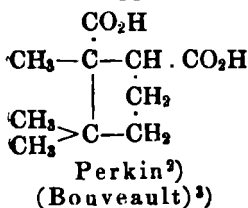
362. William A. Noyes: Ueber die Camphersäure; Synthese von Dimethylcyanocarboxäthylcyclopentanon.

(Eingegangen am 7. August.)

Durch seine schöne Synthese der *i*-Camphoronsäure¹⁾ hat W. H. Perkin jr. bewiesen, dass die Camphersäure die Gruppe



enthält. Unter den etwa fünfundzwanzig Formeln, welche für Campher und die Camphersäure vorgeschlagen sind, giebt es nur drei, welche diese Gruppe aufweisen. Diese sind für die Camphersäure,



Nur die erste dieser Formeln scheint mit folgenden Thatsachen vereinbar zu sein.

β -Campheramidsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, wird durch unterbromigsaures Natrium in dihydroaminocampholytische Säure, $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, übergeführt⁶⁾. Mit salpetriger Säure giebt diese Säure campholytische Säure, eine $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure⁷⁾, und dihydrohydroxycampholytische Säure, $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ ⁸⁾. Die dihydrohydroxycampholytische Säure, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, geht nicht in ein Lacton über, sondern es wird *cis*-campholytische Säure⁹⁾ gebildet. Letztere ist

¹⁾ Perkin und Thorpe, Journ. Chem. Soc. 71, 1169.

²⁾ Proc. Chem. Soc. 1896, 191.

³⁾ Chem. Ztg. 21, 761.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 798, 806.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 3049.

⁶⁾ Amer. Chem. Journ. 16, 310; diese Berichte 27, 918.

⁷⁾ Amer. Chem. Journ. 16, 505; Walker, Journ. Chem. Soc. 63, 499

⁸⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 424; diese Berichte 28, 547.

⁹⁾ Die Isolaurenolsäure von Königs und Hörlin (diese Berichte 26 814). Ich behalte die Nomenclatur, welche ich vor einiger Zeit vorgeschlagen habe, bei (Amer. Chem. Journ. 17, 430; diese Berichte 28, 549). Die campholytische Säure und *cis*-campholytische Säure (Isolaurenolsäure) enthalten da eine Carboxyl der Camphersäure, und die Laurenolsäure und γ -Laurenolsäure (allocampholytische Säure) enthalten das andere Carboxyl. Die Nomenclatur sollte diesen Thatsachen entsprechen und eine vorübergehende Verwirrung scheint besser, als der Zustand, dass die Nomenclatur für immer falsch sei sollte. Siehe auch Amer. Chem. Journ. 22, 4.

auch eine $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure¹⁾ und ist wahrscheinlich mit der campholytischen Säure stereomer. Jedenfalls scheint es unmöglich, dass dihydrohydroxycampholytische Säure eine γ -Hydroxysäure ist.

Die α -Campheramidsäure wird durch unterbromigsaurer Natrium in Aminolauronsäure, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix} CO_2H \\ NH_2 \end{smallmatrix}$, übergeführt²⁾. Der Aethylester dieser Säure giebt mit salpetriger Säure den Aethylester der Hydroxylauronsäure, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix} CO_2H \\ OH \end{smallmatrix}$, und der γ -Lauronolsäure, $C_8H_{13}.CO_2H$ ³⁾. Die Lauronolsäure und γ -Lauronolsäure gehen mit Leichtigkeit in Lactone über und sind ohne Zweifel $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren⁴⁾. Die Hydroxylauronsäure giebt aber kein Lacton; dagegen verliert sie, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt⁵⁾, Kohlendioxyd und giebt ein Keton. Hydroxylauronsäure scheint daher eine β -Hydroxysäure zu sein.

Ein anderer, ganz unabhängiger Beweis von der Unrichtigkeit der zweiten Perkin'schen Formel wird im letzten Theil dieser Mittheilung gegeben.

Vor einiger Zeit haben E. B. Harris und ich⁶⁾ eine sehr kleine Menge von einem Keton, $C_8H_{14}O$, bekommen. Wenn die obigen Darlegungen richtig sind, ist dieses Keton das 2,3,3-Trimethylcyclopentanon. Neuerdings haben J. W. Shepherd und ich dieses Keton wieder bereitet und einige seiner Derivate studirt. Hierdurch bietet die Synthese des Trimethylcyclopentanons ein besonderes Interesse. Diese Synthese ist noch nicht vollständig, aber die Vorarbeit ist so weit vorgeschritten, dass seine Bereitung nur eine Frage der Zeit und des Materials zu sein scheint.

Wenn man eine Mischung von natriumcyanessigsäurem Aethyl mit γ -bromisocaproonsäurem Aethyl, $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}>CBr.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, in absolutem Aethylalkohol auf dem Wasserbad erhitzt, wird der Bromester zum grössten Theil in den Ester einer ungesättigten Säure übergeführt. Es werden aber etwa 10 pCt. an Dimethylcyanocarboxäthylcyclopentanon, $C_5H_4O(CH_3)_2(CN)(CO_2C_2H_5)$, gebildet. Der Ester der ungesättigten Säure und das unveränderte cyanessigsäure Aethyl

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 431; 18, 690; diese Berichte 28, 550; 29, 2327.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 16, 506.

³⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 687; diese Berichte 29, 2326.

⁴⁾ Fittig und Wöringer, Ann. d. Chem. 227, 6; Noyes, Amer. Chem. Journ. 17, 433.

⁵⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 688; diese Berichte 29, 2326.

⁶⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 694; 20, 789.

wurden unter vermindertem Druck abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 148.5° schmelzen. Er ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Wasser fast unlöslich.

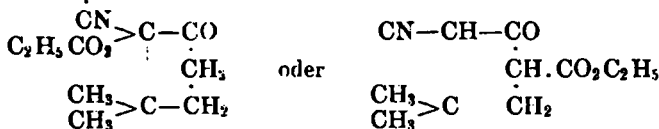
0.2042 g Subst.: 0.1343 g H₂O, 0.4726 g CO₂.

0.0994 g Subst.: 7.52 ccm N (20.5°, 585 mm).

C₁₁H₁₅NO₃. Ber. C 63.16, H 7.18, N 6.70.

Gef. » 63.12, » 7.31, » 6.80.

Der Körper sollte entweder



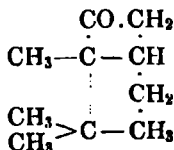
sein. Zwischen diesen Formeln kann man wahrscheinlich durch Condensation von cyanessigsäurem Aethyl mit γ -bromisocaproonsäurem Methyl entscheiden. Die Versuche sind noch nicht ausgeführt. Durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160° wird die Cyangruppe verseift und eliminirt.

Natriumacetessigsäures Aethyl giebt mit γ -bromisocaproonsäurem Aethyl ein farbloses Oel, welches bei 180—190° (30 mm) siedet. Auch natriummethylmalonsäures Aethyl giebt ein Oel, das bei 195—210° (30 mm) siedet. Aus einer dieser Verbindungen hoffe ich, das erwünschte 2,3,3-Trimethylcyclopentanon zu bekommen.

Vor einiger Zeit habe ich die genetische Beziehung, α -Campheramidsäure \rightarrow Aminolauronsäure \rightarrow γ -Lauronolsäure \rightarrow Campholacton, ermittelt¹⁾. Claisen und Manasse haben gezeigt, dass Iso-

nitrosocampher, C₈H₁₄ $\begin{smallmatrix} \text{C:N.OH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$, mit Salzsäure behandelt, in α -Campheramidsäure, C₈H₁₄ $\begin{smallmatrix} \text{CO.NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$, übergeführt wird²⁾. Hierdurch wird

bewiesen, dass das Carboxyl der Aminolauronsäure dem Carbonyl des Camphers entspricht. Ich habe auch bewiesen³⁾, dass Aminolauronsäure ein tertiäres Carboxyl, dihydroaminocampholytische Säure aber ein secundäres Carboxyl enthält. Die Formel des Camphers sollte daher



sein. Diese Formel ist, soviel ich weiss, noch nie vorgeschlagen worden. Bouveault hat eine Formel gegeben, in welcher die

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 425; diese Berichte 28, 554.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 71; Amer. Chem. Journ. 16, 507.

³⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 686; diese Berichte 29, 2326.

Stellungen von Carbonyl und Methylen die umgekehrten sind. Alle beide Formeln entsprechen den ersten Formeln der Camphersäure von Perkin (Bouveault).

α -Hydroxydihydrociscampholytische Säure.

(Mit J. W. Shepherd ausgearbeitet.)

Wenn man den Aethylester der α -bromdihydrociscampholytischen Säure mit einer wässrigen Lösung von Baryumhydroxyd einige Tage lang bei einer Temperatur von 30—40° schüttelt, wird er zum grössten Theil in *cis*-campholytische Säure zurückverwandelt. Etwa 10 pCt. aber werden in α -hydroxydihydrociscampholytische Säure übergeführt. Nach Fällung der *cis*-campholytischen Säure mit Salzsäure bleibt die Hydroxysäure hauptsächlich in der Mutterlauge und wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Säure wurde aus Ligroin oder aus Benzol umkrystallisirt. Sie ist schwer löslich in Wasser und Ligroin, mehr löslich in Benzol und krystallisirt in Nadeln, welche bei 112° schmelzen.

0.2462 g Subst.: 0.2038 g H₂O, 0.5600 g CO₂.

0.1562 g Subst.: 0.1311 g H₂O, 0.3600 g CO₂.

C₉H₁₃O₃. Ber. C 62.79, H 9.30.

Gef. » 62.03, 62.85, » 9.20, 9.32.

Wenn diese Säure mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, so geht ein Keton, C₈H₁₄O, mit dem Wasserdampf über. Dieses Keton siedet bei 167—169° und hat ein spezifisches Gewicht von 0.8956, $\frac{200}{40}$.

Diese Constanten wurden mit einer sehr kleinen Menge von Material ermittelt und sind nicht sehr genau, aber wenn man sich erinnert, dass 3,5-Dimethylcyclohexanon bei 181—182° siedet und ein spezifisches Gewicht von 0.8994, $\frac{170}{40}$, hat¹⁾, so wird es sehr wahrscheinlich, dass dieses Keton ein Derivat des Cyclopentanons ist. Das Keton ist fast unlöslich in Wasser und hat einen pfefferminz-ähnlichen Geruch.

Das Oxim des Ketons krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, welche bei 104° schmelzen²⁾. Der Geruch ist gleich dem des Campheroxims.

0.1005 g Subst.: 10.72 ccn N (27°, 634 mm).

C₈H₁₆NO. Ber. N 9.93. Gef. N 10.17.

Wenn die zweite Formel von Perkin für die Camphersäure (siehe oben) richtig ist, sollte dieses Keton sich mit zwei Molekülen von Benzaldehyd condensiren. 0.286 g des Ketons, 0.5 g Benzaldehyd

¹⁾ Knoevenagel, Ann. d. Chem. 297, 164.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 20, 789.

(2 Mol.), 3 ccm Alkohol und 0.5 ccm Natronlauge (10-proc.) wurden zusammengebracht und über Nacht stehen gelassen. Das Condensationsproduct wurde mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenommen und der überschüssige Benzaldehyd unter einem Druck von 30 mm bei 185° überdestillirt. Der Rückstand wog 0.393 g. Berechnet für ein Product aus einem Molekül Benzaldehyd 0.477 g, mit zwei Molekülen Benzaldehyd 0.685 g. Das Condensationsproduct krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 74° schmolzen.
 0.1227 g Sbst.: 0.3758 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₁₅H₁₈O. Ber. C 84.11, H 8.41.

C₂₂H₂₂O. • » 87.42, » 7.28.

Gef. » 83.54, » 8.46.

Das Keton hat sich demnach mit nur einem Molekül Benzaldehyd condensirt, und die zweite Formel von Perkin scheint ausgeschlossen zu sein.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, U. St. A.

Rose Polytechnic Institute, 26. Juli 1899.

363. H. v. Pechmann und Eugen Seel: Ueber die Addition von Diazomethan an Chinone¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. August.)

Lässt man in eine ätherische Diazomethanolösung eine ätherische Lösung von Chinon ausfliessen, so entsteht, wie schon früher²⁾ angekündigt wurde, ein heller Niederschlag, welcher sich gelb, roth und endlich braun färbt und nach dem Abfiltriren und Trocknen sich nicht immer, aber in der Regel unter Ausstossung eines übelriechenden Rauches in eine schwarze kohlige Masse verwandelt. Der Körper scheint eine Diazoverbindung zu sein. Von seinen Umwandlungsproducten wurde bis jetzt dasjenige studirt, welches daraus beim Aufbewahren unter Aether entsteht, oder wenn man, ohne abzufiltriren, durch Schütteln in verdünnter Natronlauge aufnimmt und daraus durch eine Säure wieder ausfällt.

Die Verbindung bildet ein farbloses Pulver und besteht aus den Elementen von 1 Mol. Chinon und 2 Mol. Diazomethan. Sie enthält zwei durch Metalle, Alkyle und Acyle vertretbare Wasserstoffatome, ferner zwei Ketogruppen. Im Uebrigen scheiterte die unmittelbare Unter-

¹⁾ 15. Mittheilung über Diazomethan.

²⁾ Diese Berichte 28, 860.