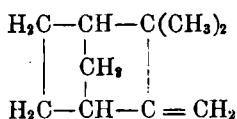


**93. Eduard Buchner und Wilhelm Weigand:
Zur Konstitution des Camphens.**

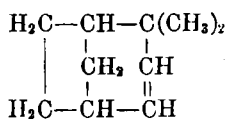
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. Februar 1913.)

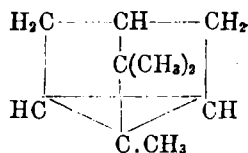
Die chemische Untersuchung des Camphens hat bis jetzt nicht zu völlig übereinstimmenden Ansichten über die Konstitution dieses Körpers geführt. Während Semmler¹⁾, Harries und Palmén²⁾, sowie G. Komppa³⁾ und P. Lipp⁴⁾ die Wagnersche Formel mit einer semicyclischen Doppelbindung bevorzugen (Formel I), entscheidet sich O. Aschan⁵⁾ für eine solche mit endocyclischer Doppelbindung (II) oder auch für die Formel eines gesättigten tricyclischen Ring-systems (III), Annahmen, wie ähnliche schon Moycho und Zienkowski⁶⁾ ins Auge gefaßt hatten:



I.



II.



III.

K. von Auwers versuchte daher die Frage mit Hilfe des spektrochemischen Verhaltens des Camphens zu klären und kommt auf Grund kritischer Würdigung der in der Literatur vorliegenden Angaben über die Molekularrefraktion jenes Körpers zu der Überzeugung, daß Camphen keine gesättigte Verbindung sein kann, vielmehr eine Doppelbindung und zwar eine semicyclische enthält⁷⁾.

Bei aller Anerkennung der Bedeutung optischer Untersuchungsmethoden wird man zur endgültigen Entscheidung aber doch gerne einen rein chemischen Weg einschlagen; ein solcher schien in folgender Weise gegeben⁸⁾.

Wie Buchner und Braren⁹⁾ gezeigt haben, vereinigen sich Diazoessigester und Benzol unter Stickstoffabspaltung zu dem Ester der Norcaradien-carbonsäure, aus welchem, nach Verseifung, durch vollständige Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung

¹⁾ B. 42, 252 [1909]. ²⁾ B. 43, 1434 [1910]. ³⁾ B. 44, 864 [1911].

⁴⁾ A. 382, 265 [1911]. ⁵⁾ A. 383, 51 [1911]. ⁶⁾ A. 340, 17 [1905].

⁷⁾ A. 387, 248, 251 [1912].

⁸⁾ Auf die Möglichkeit, in zweifelhaften Fällen das Vorhandensein einer Doppelbindung in Terpenen mittels Diazoessigester festzustellen, hat schon A. Loose, J. pr. [2] 79, 505 [1909], hingewiesen.

⁹⁾ B. 34, 982 [1901].

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 \bullet & & \bullet \\
 | & & | \\
 \bullet & & \bullet \\
 | & & | \\
 \bullet & & \bullet
 \end{array}
 + \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R} \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{ccc}
 \bullet & & \bullet \\
 | & & | \\
 \bullet & & \bullet \\
 | & & | \\
 \bullet & & \bullet
 \end{array}
 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}
 \\
 \longrightarrow
 \begin{array}{ccc}
 \bullet & & \bullet \\
 | & & | \\
 \bullet & & \bullet \\
 | & & | \\
 \bullet & & \bullet
 \end{array}
 \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \cdot \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \cdot \end{array}
 \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \cdot \end{array}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc}
 \text{IV.} & & \text{V.} \\
 \begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\
 | \quad | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}
 \end{array}
 & \longrightarrow &
 \begin{array}{c}
 \text{CO}_2\text{H} \\
 | \\
 \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}-\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}
 \end{array}
 \end{array}$$

2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropancarbonsäure. 1.1.2-Cyclopropantricarbonsäure.

$$\text{VI. } \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \quad \rightarrow \quad \text{VII. } \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{H} \cdot \text{C} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ | \quad \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

Die Versuchsergebnisse sind nun völlig eindeutig ausgefallen. Durch Eintragen von Diazoessigester in auf 160° erhitztes überschüssiges Camphen, wobei man die Einwirkung durch Zusatz von

Kupferpulver nach A. Loose ¹⁾ katalytisch beschleunigt, gelingt es unter Stickstoffentwicklung mit durchschnittlich 73% Ausbeute ein farbloses, öliges Kondensationsprodukt zu erhalten. Es liefert eine nach der Reinigung über das Amid krystallisierende Säure, $C_{12}H_{18}O_2$, welche bei energischer Oxydation schließlich die 1.1.2-Cyclopropan-tricarbonsäure ergab. Letztere ist leicht zu charakterisieren, einerseits als Malonsäurederivat durch die Kohlendioxydabspaltung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, andererseits durch das dabei auftretende, gut krystallisierende Anhydrid der 1.2-Cyclopropandicarbonsäure von der Zusammensetzung $C_5H_4O_3$ und dem Schmelzpunkt 58—59°.

An eine Entstehung des Kohlenstoffdreiringes erst während der Oxydation kann wegen der geringen Neigung zur Bildung eines solchen natürlich nicht gedacht werden. Andererseits ist die relativ große Beständigkeit von Cyclopropancarbonsäuren, die an mehreren Kohlenstoffatomen Carboxyle tragen, schon lange bekannt ²⁾.

Da Camphen bei 160° unverändert destilliert und erst bei 250—270° Veränderung erleidet ³⁾, ist ferner bei der nur $\frac{3}{4}$ Stunden dauernden Kondensation eine Umlagerung des Kohlenwasserstoffs nicht zu befürchten. Somit darf die semicyclische Formel des Camphens (I) als auf chemischem Wege einwandfrei erwiesen gelten.

Das von uns verwendete Camphen war größtenteils aus Bornylchlorid mittels Anilin nach F. Ullmann und A. Schmitt ⁴⁾ dargestellt worden. Es lieferte, ebenso wie eine kleine von C. A. F. Kahlbaum bezogene Menge inaktiven Camphens, abgesehen von den optischen Eigenschaften, immer das gleiche Kondensationsprodukt. Eine Uneinheitlichkeit des Produktes machte sich nur insofern bemerklich, als, wie schon bemerkt, die zugehörige Säure erst nach der Reinigung über das Amid leicht krystallisierte. Es kann demnach in Übereinstimmung mit O. Aschan ⁵⁾ und mit P. Lipp ⁶⁾ die Einheitlichkeit der Hauptmasse des Camphens bestätigt werden.

Das Kondensationsprodukt aus Camphen erscheint als ein Spiran mit drei Ringsystemen, nämlich als ein 2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropan-carbonsäureester (Formel IV). Mit dieser Auffassung stimmen Molrefraktion und Moldispersion des Körpers überein, wenn man der theoretischen Berechnung dieser Kon-

¹⁾ J. pr. [2] 79, 507 [1909].

²⁾ Buchner, A. 284, 199 [1895]; vergl. A. von Baeyer, B. 29, 327, 2783 [1896].

³⁾ O. Wallach, A. 230, 234 [1885]; vergl. a. P. Lipp, A. 382, 270 [1911].

⁴⁾ B. 43, 3202 [1910]. ⁵⁾ A. 383, 50 [1911]. ⁶⁾ A. 382, 278 [1911].

stanten die von Brühl, Wallach, von Auwers¹⁾ entwickelten Regeln zu Grunde legt. Über Spaltbarkeit der zugehörigen Säure in optische Antipoden liegen noch keine Versuche vor. In der Einwirkung von Diazoessigester auf ringförmige Körper mit semicyclischer Bindung scheint ein bequemer Weg zur Synthese von Spiranen gewiesen zu sein, Substanzen, die durch die Arbeiten von Hermann Leuchs und Radulescu²⁾, sowie von Leuchs und E. Gieseler³⁾ in neuester Zeit an Interesse gewonnen haben.

Es ist beabsichtigt, die Reaktion mit Diazoessigester noch auf einige andere Terpene zu übertragen. Zunächst soll das Bornylen in Angriff genommen werden, um festzustellen, ob sich dessen endocyclische Doppelbindung bei der Oxydation des Kondensationsproduktes durch Auftreten von 1.2.3-Cyclopropantricarbonsäure verrät.

Experimentelles.

Die Kondensation von Camphen mit Diazoessigester.

Das wie erwähnt aus Bornylchlorid dargestellte rohe Camphen wurde nach den Angaben von Brühl⁴⁾ und P. Lipp⁵⁾ durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen durch Wasser gereinigt. Man erhält eine glänzend weiße Krystallmasse von typischem Geruch, die nach der Destillation über Natrium⁶⁾ bei 44–45° schmilzt und bei 156–157° (745 mm) siedet.

Drehvermögen: 4.0939 g Subst. in Benzol zu 25 ccm gelöst. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht: = + 10.25°. Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{20} = + 62.59^\circ$.

Das optische Drehvermögen ist beim Camphen von den verschiedenen Beobachtern außerordentlich verschieden gefunden worden, je nach dem Ausgangs-Material und je nach der Darstellung. Das von uns benützte Bornylchlorid vom Schmp. 125° war aus amerikanischem Terpentinöl des Handels hergestellt worden.

Zur Kondensation werden 30 g Camphen und 1 g Kupferpulver im Paraffinbad auf 160–165° erhitzt und aus einem kleinen Tropftrichter ein Gemisch von 5 g Diazoessigsäuremethylester und 5 g Camphen allmählich eingetragen. Auf jedesmaligen Zusatz der Diazo-Verbindung tritt stürmische Stickstoffentwicklung ein, so daß man den Verlauf der Reaktion leicht verfolgen kann. Beim Auffangen des Gases über Wasser erhält man durchschnittlich 1088 ccm (reduziert auf Normal), während bei Entwicklung sämtlichen Stickstoffs 1120 ccm zu erwarten wären. Die Kondensation dauert ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden.

¹⁾ B. 48, 810 [1910]; vergl. a. besonders W. A. Roth u. F. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911.

²⁾ B. 45, 189 [1912]. ³⁾ B. 45, 2114 [1912]. ⁴⁾ B. 25, 145 [1892].

⁵⁾ Dissertation, Erlangen 1910. ⁶⁾ Vergl. P. Lipp, A. 382, 279 [1911].

Nun wird vom Kupferpulver abfiltriert, und das überschüssige Camphen im Vakuum abdestilliert. Man vereinigt dann mehrere Partien des Rohproduktes und reinigt durch zweimalige fraktionierte Destillation im Vakuum. Die Ausbeute beträgt aus 50 g Diazoessigmethylester 81.7 g Rohprodukt und daraus 66 g reiner Ester vom Sdp. 124—128° (bei 14 mm Druck).

Verwendet man für die Kondensation Diazoessigsäureäthylester, so entsteht ganz analog das Äthylesterkondensationsprodukt, welches bei der zweiten Fraktionierung von 128—136° (14 mm Druck) übergeht¹⁾.

2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropan-carbonsäure-methylester, $C_{11}H_{17}.CO_2CH_3$ (Formel IV).

Der wie eben beschrieben dargestellte Ester bildet ein farbloses Öl von camphenähnlichem Geruch und dem Sdp. 126° (14 mm). Eine Suspension des Esters in Sodalösung entfärbt nur die erste Spur von Permanganat und erweist sich hierauf beständig²⁾.

0.1212 g Subst.: 0.3325 g CO_2 , 0.1039 g H_2O . — 0.1557 g Subst.: 0.4277 g CO_2 , 0.1344 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 74.93, H 9.70.
Gef. » 74.82, 74.92, » 9.61, 9.68.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von Landsberger.

1.3212 g Subst. in 13.76 g Benzol: 1.275° Sdp.-Erhöhung. — 1.4686 g Subst. in 15.03 g Benzol: 1.268° Sdp.-Erhöhung.

$C_{13}H_{20}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 208. Gef. 201, 206.

Drehvermögen. Der frisch im Vakuum destillierte Ester ergab im 1 dm-Rohr bei 18.5° und Natriumlicht: + 6.97°. Spez. Drehung:

$$[\alpha]_D^{18.5} = + 6.79.$$

Molrefraktion: $d_4^{18.5} = 1.0268$. $n_D^{18.5} = 1.48567$.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. M_D 57.93³⁾. Gef. M_D 58.18.

¹⁾ Näheres darüber s. W. Weigand, Inaugural-Dissertation, Würzburg 1913.

²⁾ Wahrscheinlich ist die geringe Reduktionswirkung auf die Anwesenheit kleiner Mengen von Fumarsäure-dimethylester zurückzuführen, welcher bei Kondensationen mit Diazoessigester als Nebenprodukt gewöhnlich entsteht (Buchner und Kurtz, B. 34, 346 [1901]; vergl. auch A. Darapsky, B. 43, 1113 [1910]) und aus den Vorläufen auch hier beim Abkühlen in Form von einigen farblosen Nadeln vom Schmp. 102° abgeschieden werden konnte.

³⁾ Hierbei ist als Molexaltation für den Dreiring die Zahl 0.7 gesetzt. Vergl. W. A. Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911, S. 83.

Moldispersion: Sdp. 14 mm = 126°. $d_4^{18.5} = 1.0268$. $n_\alpha = 1.48255$,
 $n_D = 1.48512$, $n_\beta = 1.49178$.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. M_α 57.75¹⁾, M_D 57.99, M_β 58.59.

Gef. » 57.87, » 58.13, » 58.81.

Moldispers. Ber. $M_\beta - M_\alpha = 0.84$. Gef. $M_\beta - M_\alpha = 0.94$.

Überhitzen. Um die Beständigkeit des Methylesters bezw. der Ringsysteme in demselben zu prüfen, wurden 5 g in einem Glasrohr nach Verdrängung der Luft durch trocknes Kohlendioxyd eingeschmolzen und zehn Stunden auf 250° erhitzt. Bei der darauffolgenden Destillation im Vakuum gingen 4.4 g unverändert bei 126° (14 mm Druck) über, während nur 0.1 g Rückstand hinterblieben. Die Substanz erwies sich gegen soda-alkalische Permanganatlösung vollkommen beständig. Zum Beweise, daß der Ester unverändert geblieben war, wurde noch eine Molrefraktions-Bestimmung ausgeführt.

Molrefraktion: $d_4^{20} = 1.0285$. $n_D^{20} = 1.48548$.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. M_D 57.99. Gef. M_D 58.08.

2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropan-carbonsäure, $C_{11}H_{17}.CO_2H$ (Formel IV).

Die Verseifung des Kondensationsprodukts wird durch 6-stündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge 25-prozentiger methylalkoholischer Kalilauge ausgeführt. Nach dem Ansäuern, Ausäthern und Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt eine ölige Masse, die nur sehr langsam zu krystallisieren beginnt. Zur Reinigung wird deshalb mittels Phosphorpentachlorids in das Chlorid übergeführt und dieses durch Eintragen in konzentriertes, wäßriges Ammoniak unter Eiskühlung in das Amid verwandelt. Letzteres krystallisiert bald und wird mehrmals aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schimmernde, farblose Blättchen vom Schmp. 124°, die gegen soda-alkalische Permanganatlösung beständig sind.

Das Amid wird durch 3-stündiges Kochen mit 30-prozentiger Schwefelsäure verseift. Die Säure scheidet sich nach dem Erkalten in kleinen, farblosen Nadeln aus, die noch ein paarmal aus 30-prozentigem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 108°; entfärbt soda-alkalische Permanganatlösung nicht; in Wasser äußerst schwer löslich, dagegen löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1225 g Sbst.: 0.3333 g CO_2 , 0.1013 g H_2O . — 0.1352 g Sbst.: 0.3682 g CO_2 , 0.1132 g H_2O .

$C_{12}H_{19}O_2$. Ber. C 74.16, H 9.36.

Gef. » 74.20, 74.27, » 9.27, 9.39.

0.2131 g Sbst.: Ber. 11.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Gef. 11.0 ccm.

¹⁾ Vergl. Roth und Eisenlohr, a. a. O.

Salze. Setzt man zu einer Lösung des Ammonsalzes die betreffenden Metallsalzlösungen, so fallen das Calcium-, Barium-, Blei- und Silbersalz als farblose, auch in kochendem Wasser unlösliche Niederschläge aus. Vom letztgenannten wurden nach dem Trocknen im Vakuum zwei Metallbestimmungen ausgeführt.

0.3684 g Sbst.: 0.1322 g Ag. — 0.5291 g Sbst.: 0.1906 g Ag.

$C_{12}H_{17}O_2Ag$. Ber. Ag 35.85. Gef. Ag 35.88, 36.02.

Amid. Darstellung und Eigenschaften sind oben schon erwähnt.

0.1215 g Sbst.: 0.3330 g CO_2 , 0.1075 g H_2O . — 0.1447 g Sbst.: 0.3961 g CO_2 , 0.1277 g H_2O . — 0.1988 g Sbst.: 13.0 ccm N (21° , 736 mm). — 0.1539 g Sbst.: 10.2 ccm N (20° , 738 mm).

$C_{12}H_{19}ON$. Ber. C 74.52, H 9.93, N 7.27.

Gef. » 74.75, 74.66, » 9.92, 9.89, » 7.35, 7.50.

2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropyl-amin, $C_{11}H_{17}.NH_2$.

Wird das Amid mit Natriumhypobromitlösung zerrieben¹⁾ und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so scheiden sich alsbald unter Auftreten eines äußerst unangenehmen basischen Geruches gelbe, ölige Massen aus. Das Produkt wird, da es schwer flüchtig ist, mit etwas überhitztem Wasserdampf übergetrieben, sodann, nachdem mit Salzsäure übersättigt ist, mit Äther durch Ausschütteln von Verunreinigungen befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Das so erhaltene feste Chlorhydrat besitzt noch bräunliche Farbe. Zur weiteren Reinigung wird in Wasser aufgenommen, die durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base in Äther gelöst und nach dem Trocknen der Ätherlösung das Chlorhydrat durch trocknen Chlorwasserstoff wieder gefällt. Bei zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhält man das Chlorhydrat in weißen, glänzenden Blättchen, die sich beim Liegen an der Luft allmählich gelb färben, ohne zu zerfließen, und beim Erhitzen bei 253° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie etwa bei 220° schon braun geworden sind.

0.4753 g Sbst.: 0.3359 g AgCl.

$C_{11}H_{20}NCl$. Ber. Cl 17.59. Gef. Cl 17.48.

Das Goldsalz fällt beim Zusatz einer Aurichloridlösung zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrats als dicker, gelber Niederschlag, der, da er mit heißem Wasser unter Auftreten des unangenehmen Geruches des freienamins teilweise zerfällt, aus heißer verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wird. Beim Erhitzen beginnt das Salz sich bei 120° dunkel zu färben, wird bei 158° schwarz und schmilzt bei 160° .

0.2378 g Sbst.: 0.0930 g Au.

$C_{11}H_{20}NCl.AuCl_3$. Ber. Au 39.03. Gef. Au 39.11.

¹⁾ Vergl. Willstätter, A. 317, 219 [1901].

Das Platinsalz, in kaltem Wasser unlöslich, durch heißes Wasser partiell zerfallend, wird aus heißer Salzsäure in goldglänzenden Prismen erhalten und zersetzt sich ohne vorhergehende Verfärbung bei 237°.

0.3766 g Sbst.: 0.0990 g Pt.

$(C_{11}H_{20}NCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 26.33. Gef. Pt 26.29.

Das Pikrat fällt beim Mischen wäßriger Lösungen von Aminchlorhydrat und Pikrinsäure als gelber Niederschlag, der aus heißem Wasser unter ganz geringer Zersetzung umkrystallisiert werden kann. In Alkohol leicht löslich; schmilzt bei 201°, nachdem es schon einige Grade vorher etwas weich geworden.

0.2101 g Sbst.: 0.3969 g CO_2 , 0.1059 g H_2O . — 0.1874 g Sbst.: 0.3531 g CO_2 , 0.0939 g H_2O . — 0.2103 g Sbst.: 26.1 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{17}H_{22}N_4O_7$. Ber. C 51.73, H 5.63, N 14.24.

Gef. » 51.52, 51.39, » 5.65, 5.61, » 14.18.

2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropan-methylol, $C_{11}H_{17} \cdot CH_2OH$.

Behandelt man das Kondensationsprodukt, und zwar wurde dazu der Methylester verwendet, nach Bouveault und Blanc¹⁾ in alkoholischer Lösung mit Natrium, so gelingt es glatt, den Ester zum Alkohol zu reduzieren. Dieser, durch Wasserdampfdestillation gereinigt und in Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet, stellt eine farblose, dicke Flüssigkeit dar, welche bei 129° (12 mm Druck) siedet und camphenähnlich riecht.

0.1784 g Sbst.: 0.5219 g CO_2 , 0.1767 g H_2O . — 0.1257 g Sbst.: 0.3680 g CO_2 , 0.1257 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O$. Ber. C 79.91, H 11.21.

Gef. » 79.79, 79.84, » 11.10, 11.21.

Drehvermögen. 0.374 g Sbst. in Äthylalkohol zu 25 ccm gelöst. Drehung im 1-dm-Rohr bei 21° und Natriumlicht: + 4.00°. Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{20} = + 26.79^\circ$.

Molrefraktion: $d_4^{19} = 0.9972$. — $n_D^{19} = 1.50205$.

$C_{12}H_{20}O$. Ber. M_D 53.24²⁾. Gef. M_D 53.33.

Phenylurethan: Löst man in dem Alkohol etwas mehr als die theoretische Menge Phenylisocyanat auf, so scheidet sich nach einigen Stunden eine weiße Krystallmasse aus. Das so erhaltene Urethan bildet nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester glänzende Nadelchen, die bei 234° schmelzen.

0.1635 g Sbst.: 0.4553 g CO_2 , 0.1219 g H_2O . — 0.1897 g Sbst.: 0.5295 g CO_2 , 0.1417 g H_2O . — 0.4375 g Sbst.: 17.7 ccm N (19°, 741 mm).

¹⁾ C. 1903, II, 418.

²⁾ Molexaltation für den Dreiring = 0.7. Vergl. W. A. Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911, S. 83.

$C_{19}H_{25}NO_3$. Ber. C 76.18, H 8.44, N 4.69.
 Gef. » 75.95, 76.12, » 8.36, 8.37, » 4.61.

Oxydativer Abbau der 2.2-Dimethylnorcamphan-3-spiro-cyclopropan-carbonsäure.

Die in Wasser aufgeschlämmte Säure wird in einer großen Porzellanschale auf dem Wasserbade mit einer 4-prozentigen Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz der entsprechenden Menge Schwefelsäure behandelt. Sobald Entfärbung eintritt, erfolgt wieder neuer Zusatz von Oxydationsmittel. Die Reaktion wird sauer erhalten; trotzdem scheidet sich Braunstein aus. Innerhalb 60–80 Stunden werden auf 10 g Säure 100 g Permanganat eingetragen, während die theoretische Menge nur 72 g beträgt. Bei fortgesetztem Erhitzen würden auch noch größere Mengen Permanganat entfärbt werden. Die vom Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit wird sodann auf 200 ccm eingedampft, vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat befreit und 12–15-mal mit Äther ausgeschüttelt, unter Zugabe von festem Ammoniumsulfat. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers hinterbleibt eine geringe Menge einer farblosen, krystallisierten Substanz (aus 10 g Säure höchstens 0.2 g, statt berechnet für eine Cyclopropantricarbonsäure 8.9 g). Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz der Körper bei 180° und zeigte bei 184° Gasentwicklung, während die 1.1.2-Cyclopropan-tricarbonsäure sich bei 184° unter Kohlendioxydabspaltung zersetzt¹⁾.

Da die ungünstigen Eigenschaften die Identifizierung zu schwierig gestalteten, wurde bei anderen Partien durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf Temperaturen über 180° Kohlendioxyd abgespalten, das vorgelegtes Barytwasser trübte. Hernach erhitze man höher, schließlich auf 280°, wobei ein nur teilweise krystallisierendes Gemenge von *cis*-1.2-Dicarbonsäure und deren Anhydrid überging. Um es vollständig in letztere Verbindung überzuführen, wurde eine Stunde mit Acetylchlorid gekocht. Im Vakuum erstarrte das Ganze; durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält man glänzende Prismen vom Schmp. 58–59°: reines *cis*-1.2-Cyclopropan-dicarbonsäureanhydrid, dessen Schmelzpunkt in der Literatur zu 57° bzw. zu 59° angegeben ist²⁾. Der Schmelzpunkt änderte sich auch nicht auf Zumischen von synthetischem Anhydrid. Ferner gelang es aus dem Körper durch Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr

¹⁾ Conrad und Guthzeit, B. 17, 1185 [1884].

²⁾ Conrad und Guthzeit, a. a. O.; E. Buchner und Papendieck, A. 284, 208 [1894].

1 Stde. auf 140° zur *cis*-1.2-Dicarbonsäure vom richtigen Schmp. 137° zurück zu gelangen.

Die folgenden Analysen sind mit den Produkten von zwei verschiedenen Oxydationen ausgeführt.

0.0721 g Sbst.: 0.1409 g CO_2 , 0.0245 g H_2O . — 0.1183 g Sbst.: 0.2328 g CO_2 , 0.0398 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$. Ber. C 53.55, H 3.61.
Gef. » 53.30, 53.67, » 3.81, 3.76.

Im ganzen wurden 90 g Säure oxydiert. Wenn die Ausbeute an Cyclopropanderivat auch gering war, was bei der energischen Oxydation nicht zu verwundern ist, so beweist doch sein Auftreten das Vorliegen eines Dreiringes im Kondensationsprodukt und, da die zunächst erhaltene Säure sich von der Malonsäure ableitet, das Vorhandensein einer semicyclischen Doppelbindung im Camphen.

94. F. W. Semmler und Irene Rosenberg: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Mitteilungen über das hochsiedende Campheröl.)

(Eingegangen am 24. Februar 1913.)

Aus dem uns von der Firma Schimmel & Co., Leipzig, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellten hochsiedenden Campheröl, das blaugefärbt ist, sind verschiedene Bestandteile isoliert worden, u. a. wurde das Vorhandensein von Limen¹⁾ und Cadinen²⁾ nachgewiesen. Wegen des allgemeinen Interesses, das das Campheröl an und für sich besitzt, war es von Wichtigkeit, event. in ein genaueres Studium der hochsiedenden Anteile einzutreten, um vielleicht neue Verbindungen aus ihm gewinnen zu können. In Folgendem soll in aller Kürze angegeben werden, welche Verbindungen sich hauptsächlich in den hochsiedenden Anteilen befinden und inwieweit sie charakterisiert werden konnten. Es sei vorausgeschickt, daß es unmöglich war, zunächst durch chemische Einwirkung irgend welche Bestandteile heraus zu trennen; es mußte demnach zur fraktionierten Destillation geschritten werden. Letztere ergab:

Fraktion I: Sdp₁₀ = $130-150^{\circ}$, Fraktion II: Sdp₁₀ = $150-170^{\circ}$,
Fraktion III: Sdp₁₀ = $170-190^{\circ}$.

¹⁾ Schimmel & Co., Ber. 1909 II, 24.

²⁾ Schimmel & Co., Ber. 1889 I, 9.