

436. Ferd. Tiemann: Zur Kenntniss der Campholengruppe.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einigen Monaten habe ich eine Mittheilung über Campher gemacht¹⁾ und darin auch Versuche besprochen, welche von mir in der Campholengruppe angestellt worden sind.

Ich habe mir dadurch in etwas den Unwillen von Hrn. A. Béhal²⁾, welcher dieselbe Körperklasse bearbeitet, zugezogen, obschon aus meiner Abhandlung ersichtlich ist, dass die darin erörterten Versuchsergebnisse einer seit längerer Zeit durchgeführten grösseren Untersuchung entstammen. Ich habe alle einschlägigen Beobachtungen, welche Hr. Béhal vor mir veröffentlicht hat, sorgfältig citirt. Der Sachverhalt ist für Jeden, der daran Interesse nimmt, aus den erschienenen Publicationen ohne Weiteres klar ersichtlich. Hr. Béhal wird mit mir der Ansicht sein, dass, wer sich vorgesetzt hat, die chemische Structur des Camphers und seiner zahlreichen Abkömmlinge zu ermitteln, dabei die wichtige Klasse der Campholenverbindungen nicht ausser Betracht lassen darf. Ich habe also keinen Anlass, auf die Reclamationen des Hrn. Béhal einzugehen.

Meine in der Campholengruppe ausgeführte Untersuchung ist inzwischen bis auf die Ausarbeitung von Einzelheiten, welche noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird, zum Abschluss gekommen. Ich will über ihre wesentlichen Ergebnisse zumal deshalb schon heute berichten, weil dieselben zur weiteren Begründung der neuen Campherformel erforderlich sind. Ich benutze diese Gelegenheit, um an geeigneter Stelle einige Ausstellungen zu erörtern, welche Hr. Béhal an meinen Beobachtungen gemacht hat.

Die von mir vor Kurzem veröffentlichte Campherformel ist durch die in der Camphersäurereihe³⁾ angestellten und die nachstehend beschriebenen, in der Campholengruppe ausgeführten Versuche als zutreffend nachgewiesen. Dabei hat sich aber herausgestellt, dass die Lage der Aethylenbindung in den Verbindungen der α - und β -Campholenreihe umgekehrt ist, wie ich sie früher angenommen habe⁴⁾, dass also die für die Körper der α -Reihe aufgestellten Formeln die der β -Verbindungen sind, und dass die für die Glieder der β -Reihe mitgetheilten Formeln den Isomeren der α -Reihe zukommen.

Da die Uebergänge aus der α -Reihe in die β -Reihe etwas verwickelter Natur sind, führe ich die einzelnen Glieder beider Reihen mit den zugehörigen Formeln und ihren nach der neuen Nomenclatur gebildeten Namen nochmals auf.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1079.

²⁾ Compt. rend. 120, 1167.

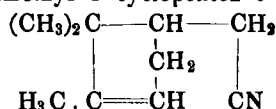
³⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung von Fr. Mahla und F. Tiemann.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 1088.

Umwandlung des *d*-Campheroxims in Campholennitril.

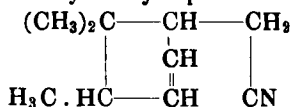
Das *d*-Campheroxim wird von allen stärkeren Mineralsäuren, in denen es sich löst, unter Wasserabspaltung zuerst in das optisch active α -Campholennitril umgewandelt, welches unter der andauernden Einwirkung starker Säuren und besonders von Jodwasserstoffsäure in das β -Campholennitril umgelagert wird. Der Uebergang des Campheroxims in Campholennitril giebt sich dadurch zu erkennen, dass der starke Geruch der Lösung nach Campheroxim in den nicht minder charakteristischen Geruch der Campholennitrile übergeht. Campheroxim ist gegen verschiedene Mineralsäuren natürlich verschieden beständig. Man kann es z. B. aus nicht allzu concentrirter Salzsäure umkrystallisiren bezw. beim Verdampfen der Salzsäure aus seiner salzsauren Lösung auf dem Wasserbade als krystallisirten Rückstand gewinnen. Daher habe ich die Beständigkeit des Campheroxims gegen Salzsäure in meiner ersten Mittheilung¹⁾ betont. Aber auch Hr. Béhal²⁾ hat mit der Behauptung Recht, dass man Campheroxim durch Salzsäure ebenfalls in Campholennitril überführen kann. Der Uebergang erfolgt bei schnellem Erhitzen ziemlich glatt, wenn man genügend concentrirte Salzsäure anwendet.

α -Campholennitril,
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthyl-nitril-3),



bildet sich bei kurzem Erhitzen des α -Campheroxims mit 20—50 procentiger Schwefelsäure. Es ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches bei 225° siedet und die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts dreht. Durch concentrirte Mineralsäuren und besonders durch Jodwasserstoffsäure wird es schnell in Verbindungen der β -Campholenreihe umgewandelt.

β -Campholennitril
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-4-äthyl-nitril-3),



entsteht besonders leicht bei längerem Erhitzen des Campheroxims mit Jodwasserstoffsäure. Es ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches, optisch inactives Oel von einem um 220° liegenden Siedepunkt.

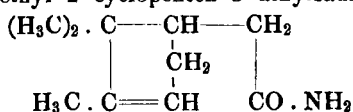
Die Siedepunkte des α - und β -Nitrils, und besonders des letzteren, haben bei den angestellten Versuchen noch immer Schwankungen ge-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1080.

²⁾ Compt. rend. 120, 1167.

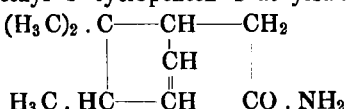
zeigt. Aus diesem Grunde habe ich von beiden grössere Mengen darstellen lassen, welche zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Nitrile dienen sollen. Ueber die dabei erhaltenen Resultate werde ich in der ausführlichen Mittheilung berichten.

α -Campholensäureamid,
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthylsäureamid-3),



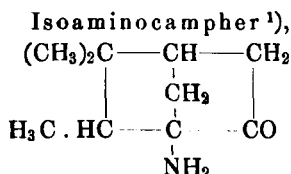
lässt sich aus α -Campholennitril durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge oder durch Schmelzen mit Kaliumhydrat und durch Wasserabspaltung aus α -campholensaurem Ammoniak erhalten. Es stellt wohlausgebildete, bei 130° schmelzende, wenig in Wasser und leicht in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar. Seine Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links. Durch starke Mineralsäuren wird es schnell in β -Campholenamid übergeführt und kann daher nicht durch Verseifen des entsprechenden Nitrils in saurer Lösung dargestellt werden.

β -Campholenamid
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-4-äthylsäureamid-3),



entsteht, wenn man α - oder β -Campholennitril in saurer Lösung oder das β -Campholennitril mit alkoholischer Kalilauge verseift, wenn man auf das α -Campholenamid concentrirte Mineralsäuren einwirken lässt, wenn man dem β -campholensauren Ammoniak durch Erhitzen ein Molekül Wasser entzieht und wenn man die wässrige Lösung des Isoaminocampherchlorhydrats erhitzt.

Es bildet weisse, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 86° und ist optisch inactiv.

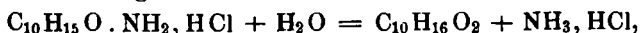


bildet sich, wenn man starke Mineralsäure auf α - oder β -Campholennitril, sowie auf α - oder β -Campholenamid einwirken lässt, ist also

¹⁾ Die Verbindung ist in der ersten Mittheilung als Isoamidocampher bezeichnet. Dieser Name ist behufs möglicher Anpassung an die neuere Nomenclatur in obiger Weise abgeändert worden.

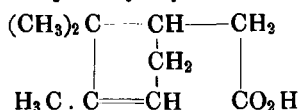
das Endproduct der unter diesen Umständen erfolgenden Umsetzungen der genannten vier Verbindungen.

Die Substanz ist, wie die Bestimmungen ihres Volumgewichts und ihres Brechungsindex ausweisen, ein Aminoderivat des gesättigten Campherringes und eine starke primäre Base von widerlichem Geruch. Sie siedet unter Atmosphärendruck bei 254—256° und unter 65 mm Druck bei 152° und erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen, welche schon um 39° wieder schmelzen. Sie ist optisch inactiv. Wenn man wässrige Lösungen des neutralen oder nahezu neutralen Chlorhydrats der Base erhitzt, so scheiden sich daraus reichliche Mengen des isomeren β -Campholenamids ab. Ueberlässt man aber die wässrige Lösung des Chlorhydrats bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so setzt sich am Boden des Gefäßes ein Oel ab, welches aus dem nach der Gleichung:



daraus entstandenen, weiter unten abgehandelten Dihydrocampholenolacton besteht.

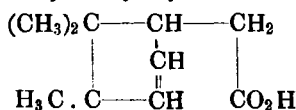
α -Campholensäure
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthylsäure-3),



wird erhalten, wenn man entweder α -Campholenitril direct oder α -Campholenamid mit alkoholischer Kalilauge verseift. Der Process geht nur langsam von Statten, und bei Verarbeitung des Nitrils scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser selbst nach längerem Erhitzen in der Regel noch erhebliche Mengen von α -Campholenamid ab.

Die α -Campholensäure bildet ein in Wasser nahezu unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, welches unter Atmosphärendruck bei 251—255° und unter 10 mm Druck bei 142—144° siedet und die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts ablenkt.

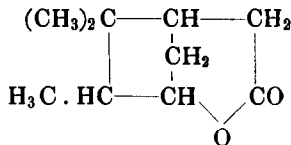
β -Campholensäure
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-4-äthylsäure-3),



gewinnt man, indem man entweder das β -Campholenitril direct oder das β -Campholenamid mit alkoholischer Kalilauge verseift. Ein Theil des hierunter beschriebenen Dihydrocampholenolactons geht immer in die isomere β -Campholensäure über, wenn man das Lacton

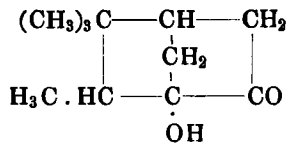
unter Atmosphärendruck einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die β -Campholensäure bildet glänzende, weisse, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin lösliche Krystalle, welche bei 52° schmelzen und bei 245° unzersetzt sieden. Sie ist optisch inactiv.

Dihydrocampholenolacton
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanäthylolid-3.5)



entsteht, wie bereits erläutert, wenn eine wässrige Lösung des Isoaminocampherchlorhydrats sich bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Das Lacton ist noch leichter zu erhalten, indem man α - oder β -Campholensäure einige Zeit mit Säuren erhitzt. Auch bei längerer Einwirkung von überschüssigem Alkalihydrat auf α - oder β -Campholensäure wird immer ein Theil dieser Säuren in Dihydrocampholenolacton umgewandelt. Das Dihydrocampholenolacton kann von beigemengten Campholensäuren befreit werden, indem man das Gemisch in Aether aufnimmt und aus dieser Lösung die Campholensäuren als Ammoniaksalze fällt. Die davon abfiltrirte ätherische Lösung des Dihydrocampholenolactons ist durch kurzes Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure von gelöstem Ammoniak leicht zu befreien. Das Dihydrocampholenolacton zeigt, aus Isoaminocampher oder aus α - oder β -Campholensäure bereitet, genau dieselben Eigenschaften. Es ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin lösliches Oel, welches unter Atmosphärendruck um 260° unter theilweiser Umlagerung in β -Campholensäure siedet. Dihydrocampholenolacton ist eine ungemein schwierig zu reinigende Substanz, welcher α - und β -Campholensäure mit grösster Hartnäckigkeit anhaften. Die oben erwähnte Reinigung des Dihydrocampholenolactons durch Einleiten von Ammoniak in seine ätherische Lösung muss fünf bis sechs Male wiederholt werden, ehe daraus die letzten Reste von α - und β -Campholensäure als Ammoniaksalze ausgefällt werden. Das völlig reine Dihydrocampholenolacton lässt sich, wie neuere Versuche gezeigt haben, unter stark vermindertem Druck unzersetzt übersieden und erstarrt in der Vorlage zu einer Krystallmasse, welche bei $25\text{--}30^{\circ}$ wieder schmilzt. Die letzten bei der Destillation übergegangenen Antheile zeigen einen von dem Geruch des Dihydrocampholenolactons etwas verschiedenen, mehr campherartigen Geruch, geben aber dieselben Umsetzungen wie das Dihydrocampholenolacton. Es erscheint gleichwohl nicht ausgeschlossen, dass Dihydrocampholenolacton sich bei höherer Temperatur theilweise in den dem Isoamino-

campher entsprechenden, sich voraussichtlich äusserst leicht in Dihydrocampholenolacton zurückverwandelnenden Isooxycampher:

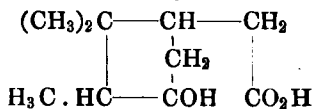


umlagert.

Ich habe die letztere Verbindung aus dem Chlorhydrat des Isoaminocamphers durch Umsetzung mit Natriumnitrit darzustellen versucht, dabei aber nur Dihydrocampholenolacton erhalten. Béhal¹⁾ glaubt, bei der Zersetzung eines in Benzollösung dargestellten Additionsproductes von Jodwasserstoffsäure an α -Campholenamid mit Wasser auf ein optisch actives Dihydrocampholenolacton gestossen zu sein. Ich habe schon einmal betont²⁾, dass sich aus α -Campholenamid unter diesen Bedingungen das Jodhydrat des Isoaminocamphers bildet, welches sich mit Wasser zu den beiden von Béhal beobachteten Verbindungen, β -Campholenamid und Dihydrocampholenolacton, umsetzt. Der Isoaminocampher ist optisch inactiv, und nach den vorliegenden bezüglichlichen Erfahrungen ist es ausgeschlossen, dass daraus bei der Zersetzung mit Wasser ein optisch actives Dihydrocampholenolacton entsteht. Die Rechtsdrehung des Béhal'schen Dihydrocampholenolactons dürfte von beigemengter α -Campholensäure herrühren, zu welcher das als Ausgangsmaterial benutzte α -Campholenamid durch die vorhandene Jodwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur theilweise verseift worden ist.

Das Dihydrocampholenolacton enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome. Von dieser Verbindung müssen also mehrere optisch active Configurationen existiren. Ich hatte gehofft, einer derselben in dem aus α -Campholensäure mit überschüssiger Alkalilauge dargestellten Dihydrocampholenolacton zu begegnen; allein auch das dieser Quelle entstammende Dihydrocampholenolacton hat sich nach völliger Abtrennung der hartnäckig anhaftenden α -Campholensäure als optisch inactiv erwiesen.

Oxydihydrocampholensäure
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanol-5-äthylsäure-3)



bildet sich, wenn man Dihydrocampholenolacton mit Alkalilauge verseift, und scheidet sich bei vorsichtigem Neutralisiren der alkalischen

¹⁾ Compt. rend. 120, 1167.

²⁾ Diese Berichte 28, 1091.

Lösung mit Schwefelsäure in weissen Krystallen ab. Die Oxyssäure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und kann durch Fällen der Benzollösung mit Ligroïn gereinigt werden. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 105°, ist optisch inactiv und geht mit grösster Leichtigkeit in Dihydrocampholenolacton zurück, wenn man sie der Einwirkung überschüssiger Mineralsäuren aussetzt oder sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Sie ist gegen Kaliumpermanganat ungemein beständig. Man kann ihre alkalische Lösung mit Kaliumpermanganat längere Zeit kochen, ohne dass dieses Salz zu Mangansuperoxyhydrat reducirt wird. Erzwingt man die Abscheidung des letzteren durch starkes Erhitzen, so lassen sich neben unverändert gebliebener Oxydihydrocampholensäure nur Producte eines weitfortgeschrittenen Abbaus derselben, wie Essigsäure, Kohlensäure etc., in der Lösung nachweisen.

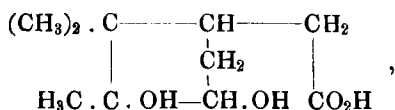
Abbau der Campholengruppe.

Wenn man aus den Abbauproducten der Campholengruppe zuverlässige Schlüsse auf die Structur einzelner Glieder derselben ziehen will, so hat man die Oxydationsproducte 1) der α -Campholensäure, 2) des Dihydrocampholenolactons und 3) der β -Campholensäure scharf auseinander zu halten.

1) Oxydationsproducte der α -Campholensäure.

Wenn man α -Campholensäure bei niederer Temperatur mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydirt und von letzterem soviel anwendet, dass auf 1 Mol. α -Campholensäure 1 Atom zur Oxydation verfügbaren Sauerstoffs kommt, so wird die Aethylenbindung der α -Campholensäure in bekannter Weise aufgehoben, indem sich einerseits alsbald 2 Hydroxylgruppen und andererseits zunächst die Elemente des Wassers an die beiden doppeltgebundenen Kohlenstoffatome der α -Campholensäure anlagern und im letzteren Falle das hydroxylierte Kohlenstoffatom weiter oxydirt wird. Die Producte dieser beiden Reactionen sind:

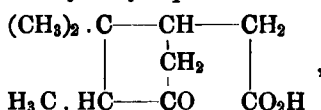
1) die bereits von O. Wallach ¹⁾ aus α -Campholensäure erhaltene, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, aus der Benzollösung durch Ligroïn fällbare, bei 144° schmelzende α -Antidioxydihydrocampholensäure (Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentandiol-1.5-äthylsäure-3) $C_{10}H_{18}O_4 =$



welche optisch stark rechtsdrehend ist und nicht unter Wasserabspaltung in ein Oxy lacton übergeht, sowie

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 338.

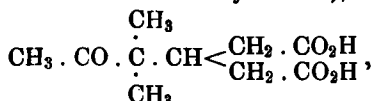
2) Pinonsäure ¹⁾, C₁₀H₁₆O₃ =
(Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanon-5-äthylsäure-3)



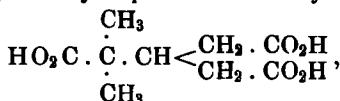
welche durch Ansäthern der Mutterlauge der α -Antidioxydihydrocampholensäure und Destillation des Aetherrückstandes *in vacuo* gewonnen wird. Sie ist durch mehrmaliges Aufnehmen in Sodalösung von einem, wahrscheinlich erst bei der Destillation gebildeten, neutralen, eigenartig riechenden Oele zu trennen.

Die bei 144° schmelzende α -Antidioxydihydrocampholensäure geht bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuregemisch in die bei 129° schmelzende, optisch inactive Isoketocamphersäure ²⁾

(Dimethyl-3-hexanon-2-säureäthylsäure-4), C₁₀H₁₆O₃ =

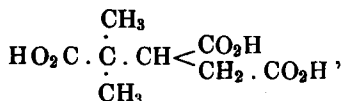


über, welche durch alkalische Bromlösung unter Bromoform- bzw. Tetrabromkohlenstoffabscheidung in die ebenfalls optisch inactive Isocamphoronsäure (Dimethyl-2-pentandisäureäthylsäure-3), C₉H₁₄O₆ =

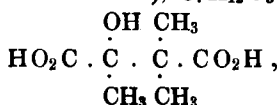


vom Schmelzpunkt 167° umgewandelt wird.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man aus α -Campholensäure ein Gemenge der genannten Verbindungen, welchem sich noch die Producte einer weiteren Aboxydation der Pinonsäure, nämlich: Dimethyltricarballysäure (Dimethyl-2-pentandisäuremethylsäure-3) C₈H₁₂O₆ =



vom Schmelzpunkt 147° und Oxytrimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-methyl-3-butanol-3-disäure), C₇H₁₂O₅ =



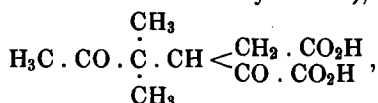
¹⁾ Siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 28, 1344.

²⁾ Siehe die soeben citirte Mittheilung von F. Tiemann und Fr. W. Semmler.

vom Schmelzpunkt 141° etc. zugesellen, wenn man α -Campholensäure sofort mit überschüssigem Kaliumpermanganat oxydirt.

Bei sehr vorsichtiger Oxydation der bei 144° schmelzenden α -Antioxydihydrocampholensäure mit Salpetersäure wird daraus die zweibasische, bei 197° schmelzende, beim Kochen mit Säuren und Alkalien ziemlich beständige Isodiketocamphersäure

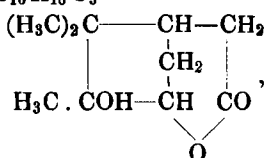
(Dimethyl-4-hexandion-2.5-säureäthylsäure-3), $C_{10}H_{14}O_6 =$



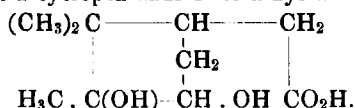
gebildet. Es hat mir bislang an Zeit gefehlt, die angeführte, sich aus ihrer Bildungsweise ergebende Constitution dieser Säure durch weitere Versuche zu controlliren.

2) Oxydationsproducte des Dihydrocampholenolactons.

α - und β -Campholensäure gehen bei dem Erwärmen mit Säuren schnell in Dihydrocampholenolacton über. Wenn man daher α - oder β -Campholensäure oder Dihydrocampholenolacton mit Chromsäure und Essigsäure unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure oder auch mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch oxydirt, so entsteht als erstes Product immer das neutrale, ebenfalls bei 144° schmelzende Oxydihydrocampholenolacton (Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanol-1-äthylolid-3.5), $C_{10}H_{16}O_3 =$



welches durch Kochen mit Alkalilauge und vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in α -Syndioxydihydrocampholensäure (Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentandiol-1.5-äthylsäure-3), $C_{10}H_{18}O_4 =$



übergeführt wird.

Diese schmilzt um 91° und spaltet unter Rückbildung des bei 144° schmelzenden Oxydihydrocampholenolactons mit grösster Leichtigkeit Wasser ab.

Wenn man Dihydrocampholenolacton mit grösseren Mengen von Chromsäuregemisch oxydirt, oder wenn man Oxydihydrocampholenolacton mit demselben Mittel vorsichtig weiter oxydirt, so entstehen Isoketocamphersäure $C_{10}H_{16}O_3$, Isocamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ und Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ nebeneinander. Diese Säuren können

auf die von Semmler und mir¹⁾ beschriebene Weise von einander getrennt werden.

Als ich die erste Mittheilung über die Verbindungen der Campholengruppe niederschrieb, war mir noch nicht bekannt, dass die Campholensäuren in saurer Lösung mit so grosser Leichtigkeit in Dihydrocampholenolacton übergehen; ich habe daher die Oxydationsproducte des Dihydrocampholenolactons als von β -Campholensäure herrührend ausgesprochen und aus diesem Grunde die Aethyleubindung in der α - und β -Campholensäure an falscher Stelle angenommen.

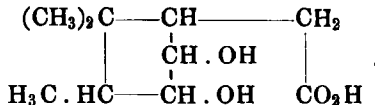
Bei langem Erhitzen mit starken Oxydationsmitteln scheint übrigens das Dihydrocampholenolacton theilweise in die β -Campholensäure umgelagert zu werden; denn unter diesen Bedingungen treten neben den soeben erwähnten Oxydationsproducten des Dihydrocampholenolactons auch die hierunter erörterten Oxydationsproducte der β -Campholensäure auf.

3. Oxydationsproducte der β -Campholensäure.

Die Oxydation der β -Campholensäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung verläuft genau ebenso wie die Oxydation der α -Campholensäure, liefert aber völlig verschiedene Oxydationsproducte.

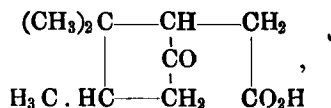
Es entstehen dabei:

1. die optisch inactive, bei 146° schmelzende β -Dioxydihydrocampholensäure (Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentandiol-4.5-äthylsäure-3), $C_{10}H_{18}O_4 =$



welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst und aus der Benzollösung durch Ligoïn in Krystallen gefällt wird, und

2. eine mit der Pinonsäure isomere Säure $C_{10}H_{16}O_3$, welche um 40–50° niedriger siedet und wahrscheinlich nach der Formel:

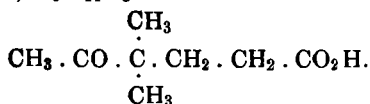


zusammengesetzt ist. Bei der Destillation auch dieser Säure wurde das Auftreten kleiner Mengen eines neutralen, eigenartig riechenden Oeles beobachtet, welches noch nicht näher untersucht worden ist.

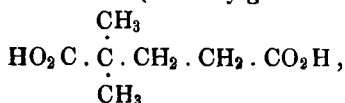
Wenn man die aus β -Campholensäure dargestellte, bei 146° schmelzende, optisch inactive β -Dioxydihydrocampholensäure vorsichtig mit Chromsäuregemisch weiter oxydirt, so werden die beiden mit Hydroxylgruppen behafteten Kohlenstoffatome dieser Säure als Oxal-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1347.

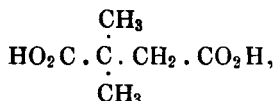
säure abgespalten, und gleichzeitig bildet sich die bei 48—49° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht lösliche, aus Ligroin umkrystallisirbare, einbasische Dimethyl-3-hexanon-2-säure, $C_8H_{14}O_3 =$



Diese wird durch alkalische Bromlösung unter Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoffabspaltung in die zweibasische, bei 85° schmelzende Dimethyl-2-pentandisäure (Dimethylglutarsäure) $C_7H_{12}O_4$



übergeführt, welche, wenn man sie mit Salpetersäure etc. weiter aboxydirt, die bei 141—142° schmelzende Dimethyl-2-butandisäure, $C_6H_{10}O_4 =$



d. h. asymmetrische Dimethylbernsteinsäure liefert.

Wer mit dem Dache beginnend ein Haus allmählich abträgt, hat ausgiebige Gelegenheit, sich mit allen baulichen Einrichtungen desselben genau vertraut zu machen. Wer aber das Haus einschiesst, wird aus der Besichtigung seiner Trümmer nur Rückschlüsse von begrenzter Tragweite auf die Construction des betreffenden Hauses machen können. Den letzteren Weg hat gleichwohl Hr. Béhal¹⁾ eingeschlagen, um Aufschluss über die chemische Constitution der β -Campholensäure zu erlangen, indem er 150 g derselben während ca. 72 Stunden mit 2 L Salpetersäure von 1.26 Vol. Gew. erhitzt hat. Hr. Béhal hat unter den dabei erhaltenen Oxydationsproducten die bei 167° schmelzende dreibasische Isocamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$, sowie die zweibasische bei 83.5° (85° T.) schmelzende Dimethyl-2-pentandisäure (Dimethylglutarsäure) $C_7H_{12}O_4$ und die bei 144° (141—142° T.) schmelzende zweibasische Dimethyl-2-butandisäure (asymmetrische Dimethylbernsteinsäure) $C_6H_{10}O_4$ aufgefunden. Der eingeschlagene Weg hat Hrn. Béhal verhindert, die chemische Natur der zuletzt erwähnten Säuren, von denen die erstere meines Wissens allerdings noch nicht beschrieben ist, sofort zu erkennen. Aus den vorstehenden Erläuterungen wird Hr. Béhal ersehen, dass sich unter der Einwirkung von Salpetersäure auf β -Campholensäure bezw. auf

¹⁾ Compt. rend. 121, 214.

das daraus in saurer Lösung entstehende Dihydrocampholenolacton organische Säuren sehr verschiedener Art bilden können, und dass es wesentlich von der Dauer der Oxydation abhängt, ob die einen oder anderen als Oxydationsproducte zu fassen sind.

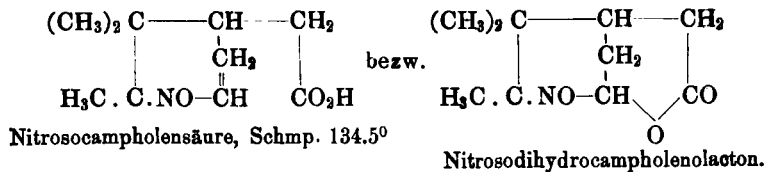
Von grösserem Interesse ist eine Mittheilung, welche die HHrn. Béhal und Blaise¹⁾ über die Einwirkung von Untersalpetersäure auf β -Campholensäure gemacht haben. Sie haben dabei die Bildung eines blauen Nitrosoderivats $C_{10}H_{15}(NO)O_2$ vom Schmp. 134.5° constatirt, dessen alkoholische Lösung im diffusen Tageslichte nach längerer Zeit eine isomere weisse, beim Erhitzen wieder in die blaue Modification übergehende Verbindung absetzt.

Bei Einwirkung eines Ueberschusses von Untersalpetersäure auf β -Campholensäure bildet sich, wie Béhal und Blaise beobachtet haben, durch Oxydation des Nitrosoderivats die von Kachler und Spitzer²⁾ durch Nitriren von Campholensäure dargestellte Nitrocampholensäure, welche sich thatsächlich als Nitrodihydrocampholenolacton $C_{10}H_{15}(NO_2)O_2$ erwiesen hat, was leicht verständlich ist, da die β -Campholensäure unter der Einwirkung von Säuren so leicht in Dihydrocampholenolacton übergeht.

Nitrodihydrocampholenolacton ist bereits von Kachler und Spitzer zu Aminodihydrocampholenolacton $C_{10}H_{15}(NH_2)O_2$ reducirt worden, dessen charakteristisches Acetat nach Béhal und Blaise bei 97° schmilzt.

Nitrodihydrocampholenolacton $C_{10}H_{15}(NO_2)O_2$ geht, wie Béhal und Blaise zeigen, beim Kochen mit Kaliumbicarbonatlösung, indem die Elemente der salpetrigen Säure sich abspalten, in ein bei 31.5° schmelzendes, unter 17 mm Druck bei 193° siedendes Lacton von der Formel $C_{10}H_{14}O_3$ über, welches durch kaustische Alkalien zu einer bei 126° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol löslichen, in Ligroin schwer löslichen Ketonsäure von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ verseift wird. Aus dieser bildet sich bei Temperaturen über 100° und schnell bei 150° unter Wasserabspaltung das Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ zurück.

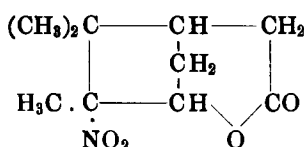
Die Bildung der von Béhal und Blaise untersuchten Verbindungen ist leicht erklärlich. Aus meinen Beobachtungen ergeben sich dafür die folgenden Formeln:



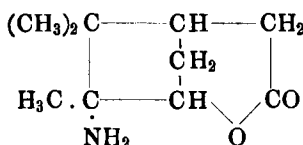
¹⁾ Compt. rend. 121, 258.

²⁾ Wiener Monatshefte 4, 648. Siehe auch Zürrer, diese Berichte 18, 2228.

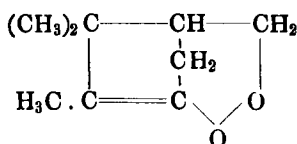
Aus der Mittheilung von Béhal und Blaise ist nicht ersichtlich, ob die Umlagerung der Säure in das entsprechende Lacton bereits bei der Substitution von Wasserstoff gegen die Nitrosogruppe erfolgt; über die tertiäre Stellung der letzteren lassen bei der blauen Farbe des Nitrosoderivats die von A. v. Baeyer und O. Wallach mit anderen Nitrosoderivaten gemachten Erfahrungen keinen Zweifel.



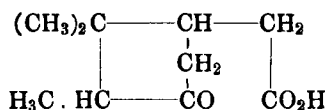
Nitrodihydrocampholenolacton
 (Methyl-1-nitro-1-dimethyl-2-cyclopentanäthylolid-3.5)
 Schmp. 175° nach Béhal und Blaise.



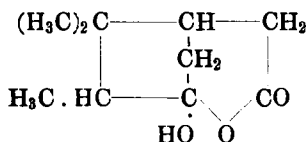
Aminodihydrocampholenolacton
 (Methyl-1-amino-1-dimethyl-2-cyclopentanäthylolid-3.5)
 Schmelzpunkt des Acetats bei 97° nach Béhal und Blaise.



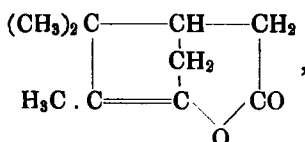
Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthylolid-3.5
 Schmelzpunkt 31.5°, Siedepunkt 193° unter 17 mm Druck
 nach Béhal und Blaise.



Ketonsäure, welche bei der Verseifung des Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthylolids-3.5 entsteht vom Schmelzpunkt 126° nach Béhal und Blaise. Durch Umlagerung sollte daraus zuerst:



und sodann unter Wasserabspaltung:



entstehen.

Die bei 126° schmelzende Ketonsäure erscheint mithin als eine stereochemisch Isomere der Pinonsäure. Weitere Versuche sind erforderlich, um festzustellen, ob zwischen beiden Verbindungen so einfache Beziehungen obwalten, oder ob die von Béhal und Blaise studirten Verbindungen wenigstens theilweise durch Umlagerung ursprünglich gebildeter δ -Lactonderivate in γ -Lactonabkömmlinge entstehen¹⁾.

Constitution der Campholenverbindungen und des Camphers.

Die vorstehend erörterten Versuchsergebnisse sind durchsichtig und lassen die Structur der der Campholenreihe angehörigen Verbindungen klar erkennen. Da indessen die aus den Resultaten dieser Untersuchung sich ergebenden Schlüsse zu einer von der bisherigen erheblich abweichenden Auffassung von der Constitution des Camphers und seiner Derivate führen, halte ich es gleichwohl für angezeigt, die Formel des Camphers und der beiden isomeren Campholensäuren aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial Schritt für Schritt abzuleiten.

Der nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ zusammengesetzte Campher ist, wie die Brechungsindices und Volumgewichte des Camphers und seiner Abkömmlinge zeigen²⁾, ein gesättigtes Keton und muss demnach im Molekül einen Doppelring von Kohlenstoffatomen enthalten. Die Bildung von Isonitrosocampher $\text{C}_8\text{H}_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{C} : \text{NOH} \\ \text{CO} \end{array} \right.$ aus Campher und die Umwandlung des Isonitrosocamphers in Camphersäureimid $\text{C}_8\text{H}_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH}$, lassen, wie bereits in der vorstehenden Mittheilung betont worden ist, besonders deutlich ersehen, dass die reactionsfähige, bei der Bildung so vieler Campherderivate betheiligte Methylengruppe des Camphers direct mit dem Ketoncarbonyl desselben verbunden ist, dass bei der Umwandlung des Camphers in Campher-

¹⁾ Siehe hierüber die weiter unten erörterte auffallende Siedepunktänderung des Dihydrocampholenolactons.

²⁾ Siehe die bezüglichen Untersuchungen von J. W. Brühl u. s. f.

säure und Camphersäureabkömmlinge der eine Campherring zwischen der erwähnten Methylengruppe und dem Ketoncarbonyl des Camphers gesprengt wird und dass die eine Carboxylgruppe der zweibasischen Camphersäure durch Oxydation des reactionsfähigen Methylens, die zweite durch Hydroxylanlagerung an das Ketoncarbonyl des Camphers entstanden ist.

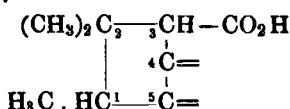
Die Bildung von Verbindungen der Campholengruppe erfolgt, da dabei das Ketoncarbonyl des Camphers ebenfalls betheiligt ist, durch Sprengung desselben Campherringes, welcher sich bei der Oxydation des Camphers zu Camphersäure öffnet. In diesem Falle erfolgt aber die Sprengung desselben Campherringes an einer anderen Stelle. Das Kohlenstoffatom des Ketoncarbonyls bleibt mit der reactionsfähigen Methylengruppe des Camphers verbunden und trennt sich von dem anderen Kohlenstoffatom, an welchem es im Campher-molekül haftet. Diese Art der Ringsprengung bei der Bildung der Campholenverbindungen ergibt sich mit absoluter Sicherheit aus dem Umstande, dass die Glieder der Campholenreihe Abbauproducte liefern, welche von denen der Camphersäure völlig verschieden sind.

Aus dem unter Wasserabspaltung mit grösster Leichtigkeit eintretenden Uebergang von Campheroxim in α -Campholennitril folgt, wie ich bereits in der ersten Mittheilung über Campher betont habe¹⁾, dass das Kohlenstoffatom des Campherdoppelringes, von welchem sich das Kohlenstoffatom des Campherketoncarbonyls bei der Bildung von α -Campholennitril trennt, ein leicht bewegliches Wasserstoffatom tragen muss. Bei dem Uebergang des Camphers in Camphersäure einerseits und des Campheroxims in α -Campholennitril andererseits öffnet sich von dem Doppelring des Camphers ein und derselbe Ring, aber, wie dargethan worden ist, an verschiedenen Stellen. Der in beiden Fällen bestehende Campherring ist also der nämliche und enthält die einzelnen Glieder in gleicher Weise angeordnet. Bei dem Uebergang von Campheroxim in α -Campholennitril wird eine Kohlenstoffaffinität durch Ringöffnen und eine zweite Kohlenstoffaffinität durch Abgabe eines Wasserstoffatoms zur Wasserabspaltung frei. Die Campholenverbindungen müssen demnach eine Aethylenbindung enthalten. Da der Abbau der ungesättigten organischen Verbindungen durch Ueberführung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome in Carboxylgruppen bewirkt werden kann, muss sich die Stelle der doppelten Bindung in den α -Campholenverbindungen durch Aboxydation derselben bestimmen lassen.

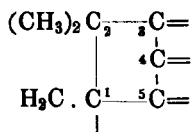
Der bei der Oxydation des Camphers zu Camphersäure bestehende bleibende einfache gesättigte Campherring zeigt, wie in der vorste-

¹⁾ Siehe diese Berichte 28, 1079.

henden Mittheilung ¹⁾ nachgewiesen worden ist, die folgende Anordnung der Kohlenstoffatome:

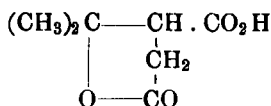


In den Campholenverbindungen ist, wie erläutert, ebenfalls der Ring

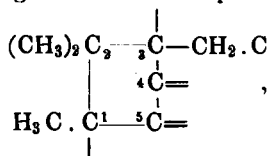


vorhanden, aber es ist zunächst noch ungewiss, an welcher Stelle dieses Ringes die Gruppe: $-\text{CH}_2 \cdot \text{C}$, welche die Campholenverbindungen, wie oben dargethan wurde, enthalten, haftet und an welcher Stelle desselben Ringes sich die in den Gliedern der Campholenreihe vorhandene doppelte Bindung befindet. Beide Fragen lassen sich aus der chemischen Natur der Producte des Abbaus der Campholenverbindungen unschwer beantworten.

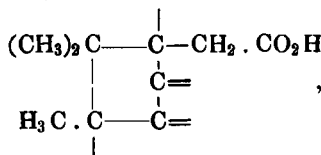
Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder Salpetersäure entsteht aus Dihydrocampholenolacton und anderen Campholenverbindungen Terebinsäure:



Daraus ergibt sich, dass die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ an dem im Campholenring mit 3 bezeichneten Kohlenstoffatom haftet, dass also die Campholenverbindungen den Atomcomplex:



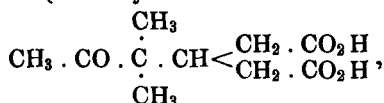
enthalten. In der α -Campholensäure findet sich also der Atomcomplex:



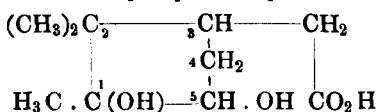
vor. Nach Feststellung dieser Thatsache lässt sich aber aus den Oxydationsproducten der α -Campholensäure und den Umwandlungen dieser Oxydationsproducte, gleichgültig ob man dabei auf bekannte

¹⁾ Siehe Fr. Mahla und Ferd. Tiemann, zum Abbau der Camphersäure.

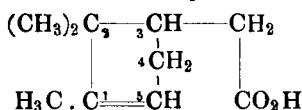
oder unbekannte Verbindungen stösst, ersehen, wo sich die doppelte Bindung in der α -Campholensäure befindet. Ich erinnere daran, dass die doppelte Bindung der α -Campholensäure durch Anlagerung von zwei Hydroxylen unter Bildung der bereits von Wallach erhaltenen, bei 144° schmelzenden, stark rechtsdrehenden α -Antioxydihydrocampholensäure aufgehoben wird.¹⁾ Bei vorsichtiger Oxydation dieser Verbindung mit Chromsäuregemisch entsteht die bei 129° schmelzende Isoketocamphersäure (Dimethyl-3-hexanon-2-säureäthylsäure 4)



welche durch Umwandlung der Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ in CO_2H in die bei 167° schmelzende Isocamphoronsäure (Dimethyl-2-pentandisäureäthylsäure 3) übergeht. Die Constitution beider Säuren ergibt sich aus der Atomanordnung des obigen in der α -Campholensäure nachgewiesenen Atomcomplexes. Aus der Bildung dieser Verbindungen folgt sodann, dass der α -Antioxydihydrocampholensäure die Formel:

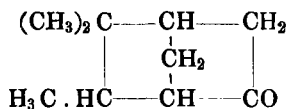


zukommt und weiter, dass die α -Campholensäure nach der Formel:

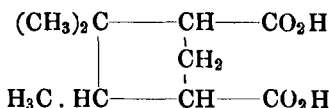


zusammengesetzt ist.

Die vorstehende Formel der α -Campholensäure lässt ersehen, dass bei der Ueberführung von Campheroxim in α -Campholennitril das Kohlenstoffatom des Campherketoncarbonyls sich von dem im obigen Ring mit 5 bezeichneten Kohlenstoffatom trennt, und dass demnach dem Campher die Formel:



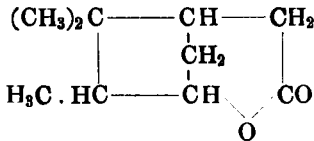
und der Camphersäure die Formel



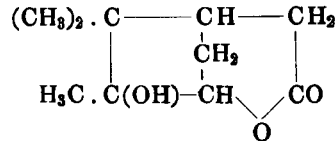
zukommt.

¹⁾ Anmerkung. Ich versehe den Namen dieser Dioxysäure mit dem Praefix »anti«, weil sie kein Oxy lacton liefert.

Dihydrocampholenolacton kann nicht ein γ - sondern muss ein δ -Lacton sein, weil das daraus unter der Einwirkung von Chromsäuregemisch entstehende Oxydihydrocampholenolacton bei der weiteren Oxydation Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und Terebinsäure liefert. Der Bildung der Isoketocamphersäure und der Isocamphoronsäure aus den genannten beiden Verbindungen tragen nur die folgenden Formeln derselben Rechnung:

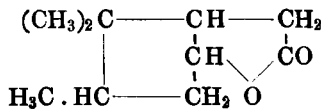


Dihydrocampholenolacton
Siedepunkt um 260°



Oxydihydrocampholenolacton
Schmelzpunkt 144° .

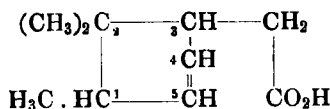
In mehreren Fällen habe ich beobachtet, dass das um 260° siedende δ -Lacton bei langem Erhitzen, bezw. nach vielfachem Sieden in ein zwischen 230 — 240° siedendes Lacton übergeht. Merkwürdiger Weise ist bei dem Verseifen mit Alkalilauge sowohl aus dem höher, als auch niedriger siedenden Lacton bisher nur ein und dieselbe bei 105° schmelzende Oxydihydrocampholensäure erhalten worden, welche unter Wasserabspaltung zunächst immer das höher siedende Lacton liefert. Bei alledem ist das erwähnte Sinken des Siedepunktes so auffallend, dass der Uebergang des δ -Lactons unter gewissen Bedingungen in ein γ -Lacton von der Formel:



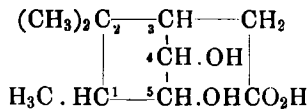
nicht völlig ausgeschlossen zu sein scheint.

α - und β -Campholensäure gehen leicht in ein und dasselbe Dihydrocampholenolacton über. Die Anordnung der Atome in den Molekülen beider Verbindungen muss demnach dieselbe sein. Ich war anfangs geneigt, beide Säuren für cis-trans-Isomere zu halten. Allein diese Auffassung wird durch das Verhalten der β -Campholensäure bei der Oxydation völlig ausgeschlossen. Beide Säuren unterscheiden sich danach durch die verschiedene Lage der doppelten Bindung. Die Aethylenbindung der β -Campholensäure muss der der α -Campholensäure benachbart sein, da beide Campholensäuren ein und dasselbe Dihydrocampholenolacton liefern.

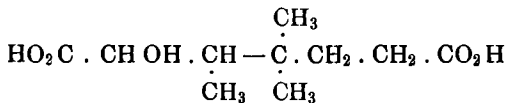
Der β -Campholensäure kommt demnach die Formel zu:



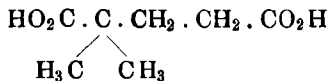
Aus der glatten Bildung von Oxalsäure und der bei 49° schmelzenden Dimethyl-3-hexanon-2-säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bei der Oxydation der β -Dioxydihydrocampholensäure:



ergibt sich, dass der geschlossene Ring der letzteren sich leicht zwischen den im obigen Schema mit 3 und 4 bezeichneten Kohlenstoffatomen öffnet. Möglicherweise entsteht dabei als Zwischenproduct eine Verbindung von der Formel:



Die Constitution der bei 49° schmelzenden Dimethyl-3-hexanon-2-säure folgt aus der Umwandlung derselben in die bei 85° schmelzende Dimethyl-2-pentandisäure (Dimethylglutarsäure),



und in die bei 141—142° schmelzende Dimethyl-2-butandisäure (asymmetrische Dimethylbernsteinsäure).

Die Bildung der genannten Umwandlungsproducte der β -Campholensäure ist, wie man aus obigen Formeln ersieht, leicht verständlich.

Bildung des Kohlenwasserstoffs Campholen, C_9H_{16} , aus den Campholensäuren.

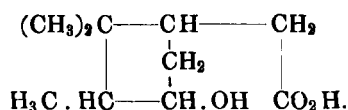
Noch nicht ausreichend durchsichtig ist dagegen die Reaction, welche zu der unter Kohlensäureabspaltung erfolgenden Bildung des Kohlenwasserstoffs Campholen aus den Campholensäuren führt. Ich habe die Bildung von dem bei 135° siedenden Campholen zumal bei längerem Sieden von Gemischen aus Campholensäuren und Dihydrocampholenolacton beobachtet, womit Thiel's¹⁾ Beobachtungen übereinstimmen, wenn man berücksichtigt, dass das von Thiel als Campholensäure angesprochene Oel ein Gemenge von Campholensäuren und Dihydrocampholenolacton gewesen ist. Die Ausbeuten an Campholen werden gesteigert, wenn man dem siedenden Gemisch etwas Natriumhydrat hinzufügt. Auch bei dem Erhitzen alkoholischer

¹⁾ Diese Berichte 26.

Lösungen derartiger Gemische mit Natriumalkoholat tritt zuweilen Campholenbildung ein. Bei verschiedenen, anscheinend unter denselben Bedingungen angestellten Versuchen wurden aber sehr wechselnde Mengen von Campholen erhalten.

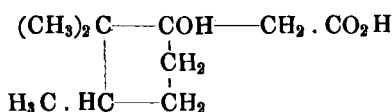
Wenn man α -Campholensäure unter Zusatz von etwas Natriumhydrat übersiedet, so tritt, abgesehen von der unter Wasserabspaltung stattfindenden geringen Salzbildung, keine sichtbare Veränderung ein, das Destillat erweist sich als reine α -Campholensäure.

Wenn man geschmolzene β -Campholensäure auf gleiche Weise behandelt, so bemerkt man Kohlensäureentwicklung, sowie das Auftreten von Campholengeruch. Siedet man schnell ab, so erstarrt das Destillat alsbald und besteht im Wesentlichen aus β -Campholensäure, welcher nur kleine Mengen von Campholen anhaften. Béal hat aber darin Recht, dass grössere Mengen von Campholen unter Kohlensäureabspaltung entstehen, wenn man β -Campholensäure unter Zusatz von etwas Natriumhydrat längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Ich habe bereits erwähnt, dass sich auch bei Einwirkung alkalischer Agentien eine theilweise Hydrolyse der Campholensäuren, d. h. also eine partielle Umwandlung derselben in Oxydihydrocampholensäure:

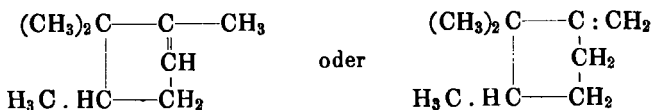


vollzieht.

Möglicher Weise findet unter den vorstehend besprochenen Bedingungen eine Wanderung des Hydroxyls nach der Richtung der Carboxylgruppe der Campholensäuren statt, wie sie auch R. Fittig bei den von ihm nachgewiesenen, ebenfalls immer nur theilweise erfolgenden Umwandlungen von $\beta\gamma$ in $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren annimmt. Eine Oxydihydrocampholensäure von der Formel:



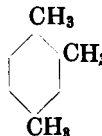
sollte beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und einen Kohlenwasserstoff von einer der beiden folgenden Formeln:



zerfallen. Der Abbau des Campholens wird Aufschluss darüber geben, ob diese Vermuthung zutrifft.

Schlussbemerkung.

Hr. Béhal hat die von mir abgeleitete Campherformel vor wenigen Monaten für undiscutirbar, weil im Widerspruch mit bekannten, sicher festgestellten Thatsachen, z. B. der Umwandlung von

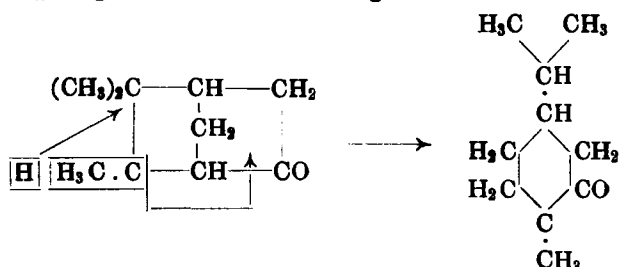
Campholsäure, $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$ in Pseudocumol, , stehend, er-

klärt. Nachdem die betreffende Campherformel sich nunmehr bei mehreren grösseren, in den Gruppen der Camphersäure, α - und β -Campholensäure und des Pinens durchgeführten Versuchsreihen als zutreffend erwiesen hat, liegt für mich kein Grund vor, auf Hrn. Béhal's theoretische Ansichten über den Campher einzugehen. Der Umstand aber, dass die aus den Ergebnissen der von meinen Mitarbeitern und mir angestellten Versuche sich ergebenden Schlüsse im scheinbaren Widerspruch zu den Uebergängen gewisser Verbindungen der Campher- und Terpengruppe in Benzolderivate stehen, veranlasst mich zu den folgenden Bemerkungen:

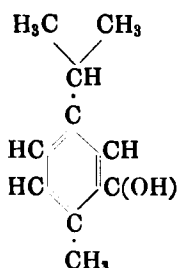
Die Atome befinden sich in dem Benzol und seinen Derivaten in einem sehr stabilen, in den Camphern, Terpenen u. s. f. aber in einem sehr labilen Gleichgewichtszustande. Es ist deshalb natürlich, dass die Campher und Terpene und ihre Abkömmlinge, insoweit dies die Anzahl, Art und Anordnung der darin vorhandenen Atome und Atomgruppen gestatten, unter geeigneten Bedingungen in Benzolderivate übergehen. Bisher hat man angenommen, dass bei dem Uebergang der Campher und Terpene in Benzolderivate sehr einfache, leicht übersehbare Reactionen stattfinden, und aus diesem Grunde die Constitution der Campher und Terpene im Wesentlichen von der Zusammensetzung der Benzolderivate hergeleitet, welche daraus zu erhalten sind. Von meinen Mitarbeitern und mir ist eine Reihe von Versuchen angestellt worden, welche alle darauf abzielen, zu ermitteln, ob zwischen den Camphern, den Terpenen und den ungesättigten aliphatischen Verbindungen, welche leicht in Terpene übergehen, einerseits und dem Benzol, bezw. Cymol andererseits so einfache Beziehungen bestehen, wie man bisher geglaubt hat. Die mit Campher, Pinen, Carvon, Limonen, Geraniol, Linalool, Citral u. s. f. ausgeführten Versuche haben ergeben, dass man es bei der Umwandlung alle dieser Verbindungen in Benzolderivate keineswegs mit einem einfachen chemischen Process, sondern mit einer Mehrheit von chemischen Reactionen zu thun hat, welche nach einander eintreten.

Insbesondere bei der Umwandlung von Campher in Carvacrol hat man, wie ich schon in meiner ersten, oben citirten Mittheilung

über Campher hervorgehoben habe, anzunehmen, dass zunächst eine Atomumlagerung im Sinne etwa der folgenden Formeln eintritt:

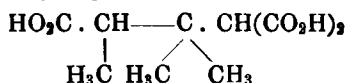


Die letztere Verbindung kann durch Entziehung von 2 Wasserstoffatomen, wie ersichtlich, leicht in Carvacrol:

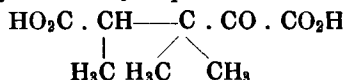


übergehen.

Auf den ersten Blick erscheint diese Atomumlagerung allerdings ausserordentlich merkwürdig. Bei näherer Betrachtung und weiterer Ueberlegung verliert aber die betreffende Atomverschiebung viel von ihrem auffälligen Charakter. Es ist nunmehr bekannt, dass in organischen Verbindungen, welche direct mit einander verbunden ein dimethylirtes und ein monomethylirtes Kohlenstoffatom enthalten, diese beiden Kohlenstoffatome sich unschwer von einander trennen. Die Camphoronsäure (Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäuremethylsäure-4),



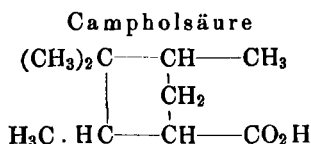
liefert z. B. bei der trocknen Destillation immer Isobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und auch bei dem Erhitzen der in der vorstehenden Mittheilung ¹⁾ erörterten, von **Balbiano** dargestellten, bei 120° schmelzenden Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure,



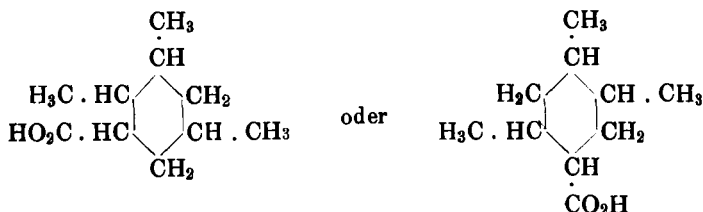
ist die Bildung von Isobuttersäure nicht vollständig zu vermeiden.

¹⁾ Siehe Fr. Mahla und Ferd. Tiemann, zum Abbau der Camphoronsäure.

Es ist ferner bekannt, dass die Erweiterung des unbeständigen fünfgliedrigen Pyrrolringes zu dem beständigen sechsgliedrigen Pyridinring nicht mehr zu den auffälligen Erscheinungen in der Chemie gezählt werden kann¹⁾. Man darf mithin erwarten, dass den fünfgliedrigen Kohlenstoffringen die Fähigkeit nicht abgeht, sich in ähnlicher Weise in die beständigeren sechsgliedrigen Kohlenstoffringe umzulagern. Die Bildung von Benzolderivaten aus Campher und anderen Verbindungen der Camphergruppe erfolgt aber keineswegs ausschliesslich im Sinne des für die Umwandlung von Campher in Carvacrol angegebenen Schemas. Bei dem Uebergange von Verbindungen der Camphersäurereihe in Benzolderivate muss sich vielmehr eine der in diesen Substanzen vorhandenen Methylgruppen und wahrscheinlich eine Methylgruppe des dimethylirten Kohlenstoffatoms an der Ringerweiterung betheiligen.



wird, wie die folgenden beiden Formelbilder:



zeigen, auf diesem Wege zunächst immer das Carboxylderivat eines hexahydrirten Pseudocumols liefern. Ich gedenke, in einem der nächsten

¹⁾ Siehe z. B. 1) Darstellung von β -Chlorpyridin aus Pyrrolkalium und Chloroform und von β -Brompyridin aus Pyrrolkalium und Bromoform. Ciamician und Dennstedt, diese Berichte 14, 1153, 15, 1172, Ciamician und Silber, diese Berichte 18, 724; Ciamician und Anderlini 21, 2855. 2) Darstellung von Pyridin aus Pyrrol, Natriummethylat und Methylenjodid. Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte 18, 3316. 3) Darstellung von β -Phenylpyridin aus Pyrrol, Natriumalkoholat und Benzalchlorid. Ciamician und Silber, diese Berichte 20, 192. 4) Die Ueberführung alkylirter Pyrrole in Pyridine durch Salzsäure. Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte 19, 2196. 5) Die durch erschöpfende Methylierung des Indols und seiner Methylderivate bewirkte Bildung von methylieren Dihydrochinolinen. E. Fischer und A. Steche, diese Berichte 20, 818 und 2199, Wolff, diese Berichte 21, 125, Dennstedt, diese Berichte 21, 3437, Ciamician, diese Berichte 19, 3029, E. Fischer und J. Meyer, diese Berichte 23, 2628 und Ciamician, diese Berichte 27, 3077.

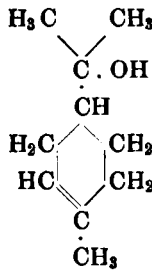
Hefte dieser Berichte die chemische Structur der Sulfocamphylsäure, der campholytischen Säure, der dihydroaminocampholytischen Säure, der Aminolauronsäure u. s. f. zu erörtern, und werde bei dieser Gelegenheit auf die Bildung von Pseudocumol aus Camphersäurederivaten nochmals zurückkommen.

Hr. Dr. Georg Lemme hat die Trennung der in der vorstehenden Abhandlung erwähnten complicirten Säuregemische mit ausserordentlichem Geschick und geduldigster, anerkennenswerthester Ausdauer durchgeführt. Ich sage dafür Hrn. Dr. Lemme auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

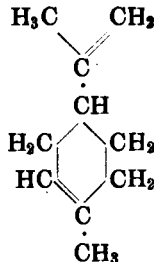
437. Fr. W. Semmler: Ueber ein optisch actives Terpeneol.

(Eingegangen am 15. August.)

Terpeneol ist nach der Formel:



zusammengesetzt¹⁾. Es enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und muss demnach in optisch activen Configurationen zu erhalten sein. Dem Limonen kommt die Formel²⁾:



¹⁾ O. Wallach, diese Berichte 28, 1775; F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 28, 1780 und F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 28, 1781.

²⁾ Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von F. Tiemann und Fr. W. Semmler: »Ueber Hydrocarveol und Limonen«.