

aus; er wurde darauf mit grossen Mengen Alkohol ausgekocht, worin er unlöslich ist, um ihn von Hydrocörulignon zu befreien, hierauf in siedendem Wasser gelöst, von etwaigem Cörulignon abgetrennt, und aus dieser Lösung mit Alkohol gefällt. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wiederholt man, um von etwa unverändertem sulfanilsaurem Natrium zu trennen, das zwar auch mit Alkohol, aber sehr viel schwerer fällbar ist, als der Farbstoff. Der Farbstoff krystallisirt aus der essigsauen Lösung als Natriumsalz aus. Er lässt sich bei 110° trocknen, ist aber recht hygroskopisch und äusserst schwer verbrennlich. Für den Kohlenstoff wurden daher mangelhafte Resultate erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}N_2S_2O_{10}Na_2$ .

Procente: C 49.53, H 3.17, N 4.60, S 10.15, Na 7.38,  $CH_3$  4.76.  
Gef. » » 47.62, 47.59, » 3.88, 3.80, » 4.20, « 10.17, » 7.37, » 4.19.

Die Ausbeute an Farbstoff betrug ca. 75 pCt. der theoretischen. In ähnlicher Weise wird der isomere Farbstoff aus Anilin-*m*-sulfosaurem Natrium erhalten. Anilindisulfosäure giebt einen schönen, aber sehr leicht löslichen, auch durch Kochsalz kaum fällbaren Farbstoff.

Ueber die übrigen oben erwähnten Farbstoffe werden wir später berichten<sup>1)</sup>.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 43. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

[II. Mittheilung.]

(Aus dem Berl. I. Chem. Univ.-Laborat., vorgetragen vom Verf.)

Die Glieder der  $\alpha$ -Campholenreihe sind, ebenso wie die meisten ihrer Abbauproducte, seit längerer Zeit bekannt. Der jüngst veröffentlichte erste Theil meiner Campheruntersuchung<sup>2)</sup> handelt von der Ermittlung der chemischen Constitution dieser Körper. Die Glieder der  $\beta$ -Campholenreihe sind dagegen erst im Verlauf der letzten beiden Jahre aufgefunden worden. Die Geschichte dieser Verbindungen ist aus meinen Veröffentlichungen: diese Berichte 28, 1082; 28, 2166, sowie aus den hierunter angeführten Publicationen von A. Béhal:

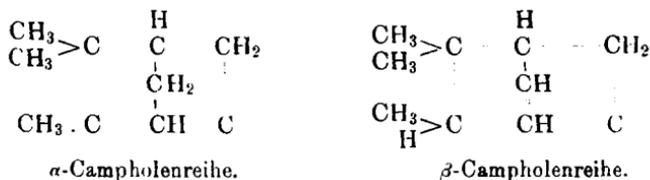
<sup>1)</sup> Bei der vorstehenden Arbeit habe ich mich des eifrigen und geschickten Beistandes meines Assistenten. Hrn. Dr. G. Cybulski, zu erfreuen gehabt.  
Liebermann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 3006.

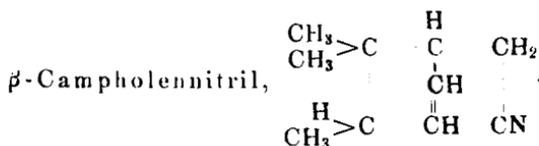
Compt. rend. 119, 799, 858, 120. 927, 1167, 121, 213, 256, 465; Bull. Soc. Chim. 1895, XIII, 786, 834 ersichtlich. Die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen ist dadurch gefördert worden, dass zwei von verschiedenen Auffassungen ausgehende Experimentatoren dasselbe Gebiet bearbeiteten. A. Béhal's Arbeiten haben indessen nicht zu der Erkenntniss der chemischen Constitution der  $\beta$ -Campholenverbindungen und ihrer Beziehungen zu den Gliedern der  $\alpha$ -Campholenreihe geführt. Die Bedeutung der in den citirten Publicationen enthaltenen Prioritätsreclamationen des genannten Forschers ergibt sich aus diesem Sachverhalt.

#### Verbindungen der $\beta$ -Campholenreihe.

Die Umwandlung der Körper der  $\alpha$ -Campholenreihe in solche der  $\beta$ -Campholenreihe vollzieht sich unter der Einwirkung von Mineralsäuren. Sie beruht auf der Verschiebung einer Aethylenbindung, wie sie die folgenden Formelbilder ersehen lassen:



Die dabei innezuhaltenen Bedingungen ergeben sich aus den nachstehenden Erläuterungen.



$\beta$ -Campholennitril bildet sich, wenn man bei der Umwandlung von Campheroxim in Campholennitril stärkere Säuren längere Zeit einwirken lässt. Gleichzeitig wird immer ein Theil des dabei entstandenen  $\beta$ -Campholennitrils in Isoaminocampher bezw. dessen Umwandlungsproducte —  $\beta$ -Campholenamid und Dihydrocampholenlacton — umgesetzt. Nach meinen Erfahrungen lässt sich  $\beta$ -Campholennitril aus Campheroxim im annähernd reinen Zustande zweckmässig auf folgendem Wege erhalten:

Gleiche Gewichtsmengen von Campheroxim und Jodwasserstoffsäure (V. G. 1.7) werden auf dem Wasserbade oder über freier Flamme in einem Kolben erhitzt. Die stattfindende Einwirkung kann man an dem allmählichen Zerfliessen des Oxims verfolgen. Geschieht sie sehr rasch, so empfiehlt es sich, die Wärmequelle zu entfernen, bis die

Reaction sich gemässigt hat. Zur Umwandlung von Campheroxim in  $\beta$ -Campholennitril sind bei Verarbeitung grösserer Mengen etwa 15 Minuten erforderlich. Bei Anwendung eines Wasserbades verläuft die Reaction im Allgemeinen gleichmässiger, nimmt aber längere Zeit, 2--3 Stunden, in Anspruch. Wenn man zu lange erhitzt, wird ein grösserer Theil des Nitrils in das Jodhydrat des Isoaminocamphers umgewandelt, bei zu kurzem Erhitzen resultirt ein mit unverändertem Campheroxim und  $\alpha$ -Campholennitril verunreinigtes Product. Man verdünnt mit Wasser, welches das jodwasserstoffsaurer Salz des Isoaminocamphers aufnimmt, und schüttelt mit Aether aus. In die ätherische Lösung gehen erhebliche Mengen freien Jods über. Um dieses, sowie beigemengtes Dihydrocampholenlacton und  $\beta$ -Campholensäureamid zu entfernen, wird die alkalische Lösung zuerst mit starker, ca. 20-procentiger Natronlauge und darauf mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Dabei entfärbt sich die ätherische Lösung.

Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende  $\beta$ -Campholennitril enthält noch kleine Mengen eines Jodwasserstoffadditionsproductes. Um dieses zu zersetzen, kocht man das Nitril mit trockenem essigsäuren Silber auf und unterwirft es sodann der Destillation, wobei es farblos übergeht. Unterlässt man die soeben vorgeschriebene Behandlung mit essigsäurem Silber, so resultiren Destillate, welche durch geringe Mengen darin aufgelösten freien Jods mehr oder weniger gefärbt sind. Es ist ungemein schwierig, das  $\beta$ -Campholennitril völlig frei von  $\alpha$ -Campholennitril zu erhalten; eine Beimengung des letzteren lässt sich am besten im Polarisationsapparat nachweisen. Ist das  $\beta$ -Campholennitril rein, so darf es im 1 dm-Rohr keinerlei drehende Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl ausüben. Die von mir als  $\beta$ -Campholennitril verarbeiteten Präparate zeigten in der Regel noch eine Rechtsdrehung von wenigen Minuten.

Ein scharfer Siedepunkt des  $\beta$ -Nitrils ist nicht anzugeben. Die durch die Analyse und die angestellten Umsetzungen als rein erwiesenen Präparate gingen zwischen 220—230° über. Der Siedepunkt des  $\beta$ -Nitrils liegt mithin, ebenso wie der des  $\alpha$ -Campholennitrils, um 225°. Auch der Geruch der beiden Nitrile ist genau derselbe.

Das  $\beta$ -Campholennitril ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $C_{10}H_{15}N$ .

Procente: N 9.40.

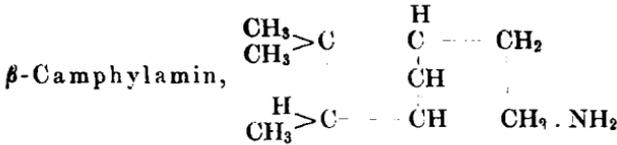
Gef. „ „ 9.14.

Volungewicht bei 20° C. 0.90935.

Brechungsindex  $n_D$  bei 20° C. 1.47047.

Molekularrefraction: Gef. 45.74.

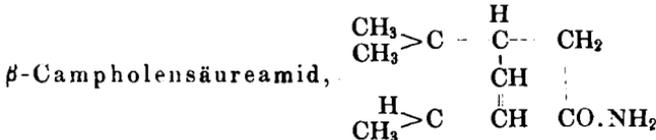
Ber. für  $\bar{v}$  45.33.



$\beta$ -Campholennitril wird in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium ebenso leicht wie das  $\alpha$ -Nitril zu dem entsprechenden Camphylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$  reducirt, welches unter Atmosphärendruck bei 196—198° siedet, die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nicht dreht und im Uebrigen alle Eigenschaften des  $\alpha$ -Camphylamins zeigt. Ich habe das  $\beta$ -Camphylamin in Form seines Platindoppelsalzes analysirt.

Platinbestimmung: Ber. für  $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 27.19.  
Gef. » » 27.26.



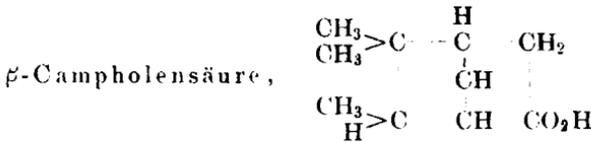
Das  $\beta$ -Campholennitril lässt sich etwas leichter als das  $\alpha$ -Nitril verseifen. Zweistündiges Erhitzen des  $\beta$ -Nitrils mit 30-procentiger alkoholischer Kalilauge genügt, um es in das  $\beta$ -Campholensäureamid umzuwandeln. Dieses wird durch Hinzufügen von Wasser gefällt und aus heissem Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt.

$\beta$ -Campholensäureamid bildet sich auch, wenn man  $\beta$ -campholensaures Ammoniak im geschlossenen Rohr mehrere Stunden über 200° erhitzt; ferner, wenn eine wässrige Lösung des neutralen Isoaminocampherchlorhydrats bis zum beginnenden Sieden erwärmt wird. Die Umwandlung giebt sich in diesem Falle dadurch zu erkennen, dass die Lösung sich trübt; beim Erkalten krystallisirt  $\beta$ -Campholensäureamid in langen, farblosen Nadeln aus. Ein zu langes Erhitzen ist zu vermeiden, weil  $\beta$ -Campholensäureamid bei Anwesenheit von Salzsäure in Isoaminocampher zurückverwandelt und darauf unter Ammoniakabspaltung zu Dihydrocampholenlacton zersetzt wird. Man erhält also aus dem Isoaminocampherchlorhydrat bei langem Erhitzen seiner wässrigen Lösung Dihydrocampholenlacton statt  $\beta$ -Campholensäureamid.

Dasselbe bildet weisse, in Wasser und Ligroin nahezu unlösliche, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 86°. Seine alkoholische Lösung hat sich bei der Prüfung im Polarisationsapparat als optisch inactiv erwiesen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$ .

Procente: C 71.85, H 10.18.  
Gef. » » 71.32, 71.56, 71.83, » 10.11, 10.40, 10.29.



Dieselbe wird durch Verseifen entweder von  $\beta$ -Nitril oder von  $\beta$ -Campholensäureamid mit alkoholischer Kalilauge dargestellt. Die Verseifung geht, wie schon bemerkt, in der  $\beta$ -Campholenreihe etwas rascher, als in der  $\alpha$ -Reihe von Statten.

Die  $\beta$ -Campholensäure nimmt, wie die  $\alpha$ -Campholensäure, bei der Einwirkung von alkalischen Agentien nur langsam Wasser auf unter Bildung von Oxydihydrocampholensäure. Bei der Verseifung von reinem  $\beta$ -Campholensäureamid resultirt daher eine ziemlich reine  $\beta$ -Campholensäure. Geht man aber bei der Darstellung der letzteren von rohem, nicht besonders gereinigtem  $\beta$ -Campholennitril aus, welches Dihydrocampholenlacton enthält, so gewinnt man eine Säure, welcher Oxydihydrocampholensäure beigemischt ist. Um sie davon zu trennen, wird das Gemisch behufs Umwandlung der Oxysäure in Lacton, auf dem Wasserbade erhitzt, sodann in Aether aufgenommen, und in diese Lösung gasförmiges Ammoniak geleitet. Dabei scheidet sich die  $\beta$ -Campholensäure als Ammoniaksalz in wohlausgebildeten Krystallen aus, während Dihydrocampholenlacton in Lösung bleibt. Das so dargestellte  $\beta$ -campholensaure Ammoniak schmilzt bei  $130^\circ$ , während der Schmelzpunkt des unter gleichen Bedingungen erhaltenen  $\alpha$ -campholensauren Ammoniaks bei  $126^\circ$ , also nur wenig niedriger, beobachtet worden ist.

Aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes scheidet Schwefelsäure  $\beta$ -Campholensäure zuerst als Oel aus, welches in kurzer Zeit zu zolllangen farblosen Nadeln erstarrt. Die reine  $\beta$ -Campholensäure schmilzt bei  $52^\circ$  und siedet unter Atmosphärendruck bei  $245^\circ$ . Selbst concentrirte alkoholische Lösungen der  $\beta$ -Campholensäure drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nicht.  $\beta$ -Campholensäure löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und wird von den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Bei dem Erhitzen mit Mineralsäuren geht  $\beta$ -Campholensäure ebenso wie  $\alpha$ -Campholensäure mit grosser Leichtigkeit in das isomere Dihydrocampholenlacton über. Man kann daher  $\beta$ -Campholensäure nicht mittels Mineralsäuren aus  $\alpha$ -Campholensäure darstellen, da statt ihrer in diesem Falle immer Dihydrocampholenlacton resultirt. Die Umwandlung des Aethylesters der  $\alpha$ -Campholensäure in den Aethylester der  $\beta$ -Campholensäure durch kurzes Erhitzen mit Mineralsäuren bietet dagegen, wie auch A. Béhal<sup>1)</sup> beobachtet hat, keine Schwierigkeiten dar.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 120. 927.

Analyse der  $\beta$ -Campholensäure: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_2$ .

Procente: C 71.43, H 9.53.

Gef. » » 70.98, 71.17, 9.39, 9.52.

Die Alkalimetallsalze der  $\beta$ -Campholensäure sind in Wasser leicht löslich. Das Ammoniaksalz bildet kleine Prismen vom Schmelzpunkt  $130^{\circ}$ . Das Calciumsalz der  $\beta$ -Campholensäure wurde durch Digeriren einer alkoholischen Lösung der Säure mit Kalk erhalten, und aus der alkoholischen Lösung mittels Wasser in filzigen Nadeln gefällt. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca$ .

Procente: CaO 15.00.

» » 15.33.

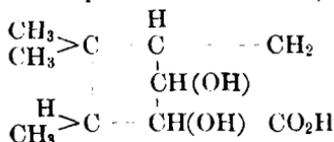
Aus den wässrigen Lösungen des Ammoniaksalzes werden durch Kupferacetat, Bleinitrat, Silbernitrat und Zinkchlorid die entsprechenden Metallsalze der  $\beta$ -Campholensäure gefällt.

$\beta$ -Campholensäureäthylester,  $C_{10}H_{16}O_2 \cdot C_2H_5$ .

Der Ester bildet sich leicht, wenn man in eine alkoholische Lösung der Säure bei niederer Temperatur gasförmige Salzsäure leitet. Die Verbindung ist ein farbloses Oel von obstartigem Geruch, welches unter Atmosphärendruck bei  $222-225^{\circ}$  siedet. Beim Verseifen entsteht daraus  $\beta$ -Campholensäure. Abgesehen von der optischen Inactivität unterscheidet der  $\beta$ -Campholensäureäthylester sich in seinem physikalischen Verhalten kaum von dem Ester der  $\alpha$ -Campholensäure.

*Oxydation der  $\beta$ -Campholensäure mit Kaliumpermanganat.*

1.  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure aus  $\beta$ -Campholensäure,



$\beta$ -Campholensäure ist wie  $\alpha$ -Campholensäure ungesättigt und geht wie diese unter der Einwirkung verdünnter Kaliumpermanganatlösung in eine Dioxysäure über, welche von der entsprechend zusammengesetzten Säure der  $\alpha$ -Reihe in ihrem Aussehen kaum, wohl aber in ihrem chemischen Verhalten unterschieden ist. In der  $\beta$ -Reihe entsteht, wie in der  $\alpha$ -Reihe, neben einer  $\beta$ -Dioxysäure eine Ketonsäure, aber in noch geringerer Menge als die neben der  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure sich bildende Pinonsäure. Der grössere Theil der  $\beta$ -Campholensäure wird unter den erwähnten Oxydationsbedingungen in eine syrupartige aliphatische Säure umgewandelt, welche, wie ich später zeigen werde, unter Oeffnung des in der  $\beta$ -Campholensäure enthaltenen Kohlenstoffringes entsteht und mit größter Leichtigkeit in Isocampherphoron umzuwandeln ist. Als zweckmässige Bedingungen für die Darstellung der

$\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure und der daneben sich bildenden aliphatischen Säure habe ich die folgenden erkannt:

Eine Auflösung von  $\beta$ -campholensaurem Natrium in Wasser wird durch eingeworfene Eisstücke auf eine niedere Temperatur gebracht und nach und nach mit einer 3-procentigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge Kaliumpermanganat versetzt. Die Einwirkung erfolgt augenblicklich. Nach Zusatz allen Kaliumpermanganats erhitzt man, um ein Zusammenballen des ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrats zu bewirken, filtrirt und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein geringes Volum ein. Dabei tritt, namentlich wenn man Kohlensäure einleitet, ein an Campherphoron erinnernder Geruch auf. Der schwach alkalischen oder neutralen Lösung sind indessen durch Aether wägbare Mengen neutraler Oxydationsproducte nicht zu entziehen. Die gesammte Menge der  $\beta$ -Campholensäure wird vielmehr unter diesen Bedingungen in Oxydationsproducte sauren Charakters übergeführt.

Nach dem Ansäuern der eingedampften Lösung des Oxydationsgemisches mit Schwefelsäure wird mit Aether extrahirt. Man erhält einen braunen, syrupförmigen Rückstand, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure und werden isolirt, indem man die teigige Masse mit Chloroform wäscht und die dabei ungelöst bleibenden Krystalle mittels der Saugpumpe von anhaftenden flüssigen Beimengungen trennt. Auf die in die Chloroformlösung übergehenden Oxydationsproducte werde ich später zurückkommen.

Die Ausbeute an  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure beträgt etwa 25 pCt. vom Gewichte der angewandten  $\beta$ -Campholensäure.

Die in kaltem Chloroform schwer lösliche  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder auch siedendem Chloroform in glänzenden, weissen, verfilzten Nadeln gewonnen. Ihre wässrigen Lösungen werden durch Silbernitrat nicht gefällt, wohl aber ruft darin Kupferacetat einen hellblauen Niederschlag von  $\beta$ -dioxydihydrocampholensaurem Kupfer hervor.

Die  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure sublimirt unter Atmosphärendruck unersetzt, während  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure unter diesen Bedingungen Wasser abspaltet und in *l*-Pinonsäure übergeht. Im reinen Zustande schmilzt  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure bei 146°.

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

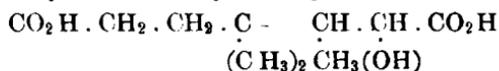
Procente: C 59.41, H 8.91.

Gef. „ 59.29, „ 9.16.

Die Säure ist einbasisch, wie durch Titration festgestellt wurde.

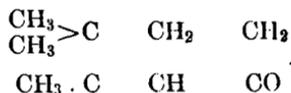
2. Aliphatische Oxysäure aus  $\beta$ -Campholensäure:

Methyl-3-dimethyl-4-heptanol-2-disäure:



In noch grösserer Menge als  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure wird aus  $\beta$ -Campholensäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine aliphatische Oxysäure gebildet, welche ich bislang weder als solche, noch in Form von Salzen im krystallisirten Zustande habe gewinnen können, für welche sich aber aus ihrer leichten Verwandlung in Isocampherphoron mit grösster Wahrscheinlichkeit die oben angegebene Formel ableiten lässt.

Die betreffende, immer nur als Syrup erhaltene Säure bildet mit Alkalien Salze, deren wässriger Lösung, wie schon bemerkt, durch Aether organische Umwandlungsproducte nicht zu entziehen sind. Die freie Säure ist sehr leicht zersetzlich. Wenn man sie für sich allein destillirt oder wenn man sie mit einem Dampfstrom behandelt, geht die, wie schon ihre Entstehungsbedingungen zeigen, gesättigte aliphatische Verbindung unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure in ein neutrales, ungesättigtes, cyclisches Keton von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  über, welches ich als Isocampherphoron bezeichne, da es sehr ähnliche Eigenschaften, wie das längst bekannte Campherphoron besitzt.

2a. Isocampherphoron aus  $\beta$ -Campholensäure,

Dasselbe lässt sich in einfacher Weise gewinnen, wenn man den Rückstand, welchen die von der krystallisirten  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure abgesaugte Chloroformlösung bei dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterlässt, der Destillation im luftverdünnten Raume unterwirft, die ätherische Lösung des Destillates behufs Entfernung darin noch enthaltener saurer Bestandtheile mit verdünntem Alkalihydrat schüttelt, den Aether verjagt und den Rückstand von Neuem destillirt.

Wenn es sich in erster Linie um die Darstellung des Isocampherphorons aus  $\beta$ -Campholensäure handelt, braucht man nicht zunächst die gebildete  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure zu isoliren, sondern man kann alsbald in der Weise verfahren, dass man die von der Oxydation der  $\beta$ -Campholensäure mit Kaliumpermanganat herrührende, durch Eindampfen concentrirte wässrige Lösung mit Schwefelsäure stark ansäuert und sodann im Dampfstrom destillirt. Das dabei übergehende Isocampherphoron wird durch Schütteln seiner ätherischen

Lösung mit verdünnter Alkalilauge und durch fractionirte Destillation gereinigt: es siedet unter 13 mm Druck bei 97—99°, unter Atmosphärendruck bei 217°.

Die Ausbeuten an Isocampherphoron betragen 25—30 pCt. vom Gewicht der angewandten  $\beta$ -Campholensäure. Dieselbe giebt bei der beschriebenen Oxydation mit Kaliumpermanganat ca. 25 pCt. Dioxydihydrocampholensäure. Die Umwandlung der gleichzeitig gebildeten, gesättigten aliphatischen Säure in Isocampherphoron geschieht glatt, aber niemals quantitativ. Da aus  $\beta$ -Campholensäure, wie angegeben, 25 pCt.  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure sowie 25—30 pCt. Isocampherphoron zu erhalten sind, und ausserdem noch kleine Mengen der S. 252 beschriebenen Ketonsäure (Campholonsäure) entstehen, sind die Umwandlungen, welche die  $\beta$ -Campholensäure unter der Einwirkung verdünnter Chamäleonlösung erfährt, auch in quantitativer Beziehung befriedigend aufgeklärt.

Der Geruch des Isocampherphorons ist eigenartig. Er erinnert deutlich an den des isomeren, aber anders constituirten Campherphorons, ist aber weniger erfrischend und menthonartig, als der des Campherphorons. Isocampherphoron giebt sich als ungesättigtes Keton dadurch zu erkennen, dass es Brom sofort entfärbt, und dass seine wässrige Emulsion augenblicklich reducirend auf Chamäleonlösung wirkt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O$ .

Procente: C 78.26, H 10.15.

Gef. » » 77.49, » 10.11.

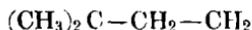
Vol.-Gewicht bei 20° 0.9424.

Brechungsindex  $n_D$  1.48458.

Molekularrefraction ber. für  $C_9H_{14}O$   $\bar{=}$  41.218.

Gefunden 41.93.

Semicarbazon des Isocampherons,



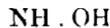
Dasselbe wird erhalten, indem man eine alkoholische Lösung des Ketons mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung versetzt. Die Lösung muss soviel Alkohol enthalten, dass die Flüssigkeit anfangs klar bleibt. Daraus scheidet sich das Semicarbazon nach kurzem Stehen in wohlausgebildeten, langen Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther constant bei 211° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}N_3O$ .

Procente: C 61.54, H 8.72.

Gef. » » 61.08, 61.63, 61.51, » 8.51, 9.04, 8.69.

Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim,



Unter der Einwirkung alkoholischen Hydroxylamins wird im Isocampherphoron nicht nur der Sauerstoff des Ketoncarbonyls gegen die Oximidgruppe ausgetauscht, sondern auch die vorhandene Doppelbindung unter Anlagerung der Elemente des Hydroxylamins aufgehoben. Dieses bemerkenswerthe Verhalten ist von C. Harries<sup>1)</sup> neuerdings wiederholt bei Ketonen constatirt worden, welche, wie das Isocampherphoron, dem Ketoncarbonyl benachbart einen Aethylenrest  $C = CH$  enthalten. Das erwähnte Hydroxylaminderivat des Isocampherphorons, welches ich als Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim bezeichne, entsteht immer, selbst wenn man in alkoholischer Lösung äquimolekulare Mengen von Hydroxylamin und Isocampherphoron auf einander wirken lässt. Die Hälfte des Isocampherphorons bleibt dabei unverändert. Die Doppelbindung des Isocampherphorons wird mithin unter Anlagerung von Hydroxylamin ebenso leicht aufgehoben, wie die Umwandlung der Gruppe  $CO$  in die Gruppe  $C:NOH$  erfolgt.

Das normale Oxim des Isocampherphorons habe ich aus den angeführten Gründen nicht erhalten. Der Uebergang des Isocampherphorons in Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim geschieht quantitativ, wenn man 2 Mol. Hydroxylamin mit 1 Mol. Isocampherphoron in Wechselwirkung treten lässt.

Das Hydroxylaminderivat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung, zumal nach dem Verdünnen mit Wasser in grossen, glänzenden Krystallen aus, welche bei  $153^0$  schmelzen. Die Analyse derselben ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{18}N_2O_2$ .

Procente: C 58.06, H 9.68, N 15.06.

Gef.        > 57.88, » 9.73, » 15.07.

Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkalilauge. Die alkalische Lösung reducirt Fehling'sche Lösung sofort, wodurch die Anwesenheit der Gruppe  $NH \cdot OH$  im Molekül der Verbindung angezeigt wird. Die Verbindung wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen und lässt sich am besten aus warmem Chloroform oder Alkohol umkrystallisiren. Dabei findet aber, ebenso wie bei dem Sublimiren, unter Steigerung des Schmelzpunktes und unter Wasserabspaltung, eine Veränderung der Substanz statt. Ich schliesse daraus, dass die Gruppen  $NOH$  und  $NH \cdot OH$  an benach-

<sup>1)</sup> Siehe die in diesem Hefte (S. 230 ff.) abgedruckte Mittheilung des genannten Autors.



### Abbau der $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure.

Derselbe lässt sich sowohl durch Chromsäure und Schwefelsäure, als auch durch Kaliumpermanganat bewirken; beide Oxydationsmittel ergeben dieselben Producte. Im ersten Falle ist indessen der Abbau leichter zu regeln.

#### 1. Dimethyl-3-hexanon-2-säure aus $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure,



Die Darstellung derselben geschieht wie folgt:

35 Theile  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure, in 400 g Wasser gelöst, werden mit der Lösung von 57 Theilen Chromsäure in 300 Theilen Wasser und einer Auflösung von 84 Theilen Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser auf dem Wasserbade erhitzt; die Reduction der Chromsäure geht dabei schnell von Statten. Man verjagt die in dem Oxydationsgemisch vorhandenen geringen Mengen flüchtiger organischer Säuren (Essigsäure, Isobuttersäure) durch den Dampfstrom und schüttelt mit Aether aus. Der Aetherauszug hinterlässt beim Verdunsten des Aethers einen Syrup, welcher nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt und im Wesentlichen aus Dimethylhexanonsäure besteht. Dieselbe lässt sich durch Aufnehmen in Ligroin von geringen Mengen gleichzeitig gebildeter, ungelöst bleibender Dimethylglutarsäure trennen. Dimethylhexanonsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in glänzenden, bei 48° schmelzenden Prismen gewonnen, welche unter 10 mm Druck bei 150°, unter 13 mm Druck bei 160.5°, und unter 20 mm bei 175° unzersetzt sieden.

Die Ausbeute an Dimethylhexanonsäure betrug ca. 60 pCt. vom Gewichte der angewandten  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure und nähert sich daher der theoretischen Ausbeute.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

Procente: C 60.76, H 8.86.

Gef. " " 60.31, 60.99, " 8.89, 9.23.

Dimethylhexanonsäure ist einbasisch, wie durch Titration festgestellt wurde. Als Ketonsäure ist sie durch Darstellung ihres bei 185° schmelzenden Semicarbazons,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ , charakterisirt.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: N 19.53.

Gef. " " 19.30.

Das Ammoniaksalz der Säure wurde durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung derselben erhalten. Es schmilzt bei 110°. Seine wässrige Lösung ergab mit Silbernitrat eine weisse Fällung. Die übrigen Metallsalze sind nicht sehr charakteristisch.

Neben Dimethylhexanonsäure und Dimethylglutarsäure entsteht bei der angegebenen Oxydation der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure im Wesentlichen nur Oxalsäure, welche in der wässrigen Lösung des Oxydationsgemisches unschwer nachzuweisen ist.

2. Dimethylglutarsäure. (Dimethyl-2-pentandisäure.)



Wenn man bei der Oxydation der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure etwas grössere Mengen Chromsäure anwendet und die Reaction heftiger verlaufen lässt, so entsteht an Stelle der einbasischen, bei  $48^\circ$  schmelzenden Ketonensäure (Dimethylhexanonsäure) die bei  $85^\circ$  schmelzende, asymmetrische, zweibasische  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Dieselbe kann leicht auch durch alkalische Bromlösung aus der Dimethylhexanonsäure dargestellt werden.

Zu dem Ende wird Dimethylhexanonsäure in wenig Wasser unter Zusatz von Soda oder Natronlauge gelöst. Man übergiesst darauf die berechnete Gewichtsmenge Brom (auf 1 Molekül der Ketonensäure 6 Atome Brom) mit der 25-fachen Menge Wasser, kühlt durch eingeworfenes Eis und bringt das Brom unter langsamem Zusatz von Alkalihydrat und öfterem Umschütteln in Lösung. Dann werden die beiden Flüssigkeiten vereinigt, worauf nach kurzer Zeit die Abspaltung von Bromoform resp. Tetrabromkohlenstoff erfolgt. Man filtrirt, fügt etwas Natriumbisulfit hinzu, säuert an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherischen Auszüge hinterlassen bei dem Verdunsten des Aethers die Dimethylglutarsäure in quantitativen Ausbeuten. Dieselbe lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von etwas Ligroin reinigen. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, wird sie leicht aufgenommen; aus einem Gemisch von Dimethylhexanonsäure und asymmetrischer Dimethylglutarsäure zieht Ligroin, wie schon bemerkt, nur die erstere aus.

Die asymmetrische  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure bildet wohl ausgebildete Krystalle, welche bei  $85^\circ$  schmelzen. Ihre Alkali- und Erdalkali-Metallsalze sind in Wasser löslich; aus der wässrigen Lösung ihres Ammoniumsalzes werden durch Silbernitrat, Bleiacetat und Kupferacetat die entsprechenden Metallsalze gefällt. Das Kupfersalz scheidet sich bereits beim Erhitzen der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Kupferacetat aus.

Analyse der  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.17, » 7.59.

Durch Titration ist die Säure als zweibasisch bestimmt worden. Bei dem Erhitzen mit Acetylchlorid geht die Dimethylglutarsäure in

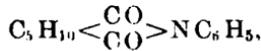
ihr Anhydrid,  $C_7H_{10}O_3$  über, welches unter Atmosphärendruck um  $265^\circ$  siedet. Bei kurzem Erhitzen des Dimethylglutarsäureanhydrids mit der äquivalenten Menge Anilin in Benzollösung wird es in Dimethylglutaranilsäure,  $C_5H_{10} \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot NH C_6H_5 \\ CO_2 H \end{array} \right\rangle$ , übergeführt, welche man durch Aufnehmen in verdünnter Alkalilauge, Versetzen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure und Ausäthern isolirt. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt und bildet weisse, bei  $143^\circ$  schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{17}NO_3$ .

Procente: C 66.39, H 7.23.

Gef. » » 66.11, » 7.48.

Wenn man Dimethylglutaranilsäure übersiedet, so spaltet sie Wasser ab und geht in Dimethylglutaranil,



über, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroin zu reinigen ist und bei  $121^\circ$  schmilzt <sup>1)</sup>.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $C_{13}H_{15}NO_2$ .

Procente: N 6.45.

Gef. » » 6.59.

Asymmetrische  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure wird durch gelindes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwicklung in Isocaprolacton umgewandelt (siehe diese Berichte 29, 3021). Die angeführte Constitution der Säure ergibt sich mit Sicherheit aus dieser Umsetzung.

### 3) Asymmetrische Dimethylbernsteinsäure,



Die asymmetrische Dimethylglutarsäure ist gegen Oxydationsmittel ausserordentlich beständig. Man kann sie tagelang mit concentrirter Salpetersäure kochen, ohne dass sie verändert wird. Wenn man die Säure aber mit einem Gemisch aus zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure und einem Theil concentrirter Salpetersäure einige Zeit erhitzt, so wird sie ziemlich glatt in die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure übergeführt; daneben treten nur geringe Mengen von Essigsäure auf.

Die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure ist durch Umkrystallisiren aus Essigäther in weissen, bei  $142^\circ$  schmelzenden Prismen gewonnen worden.

<sup>1)</sup> Siehe auch A. Béhal, Compt. rend. 121, 216.

Ihre Alkali- und Erdalkali-Metallsalze sind in Wasser leicht löslich. Das durch Kochen der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure mit Aetzkalk und Wasser erhaltene, durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Kalk befreite Calciumsalz wird beim Eindampfen der Lösung in glänzenden Krystallen gewonnen, welche, einmal abgeschieden, nur schwierig von Wasser wieder aufgenommen werden. Aus der wässrigen Lösung des neutralen Ammoniaksalzes werden durch Silbernitrat, Blei- und Kupfer-Acetat die betreffenden Metallsalze gefällt. Aus der wässrigen, mit überschüssigem Kupferacetat versetzten Lösung der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure wird auch bei längerem Kochen ein Kupfersalz derselben nicht abgeschieden; sie unterscheidet sich dadurch von der Dimethylglutarsäure, welche unter gleichen Bedingungen ein schwer lösliches Kupfersalz giebt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}O_4$ .

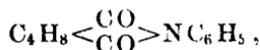
Procente: C 49.31, H 6.85.

Gef. » » 48.75, » 6.83.

Durch Erhitzen mit Acetylchlorid wird die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure in ein um  $218^\circ$  siedendes, bei niederer Temperatur erstarrendes Anhydrid übergeführt. Dieses liefert, in Benzollösung mit der äquivalenten Menge Anilin erwärmt, die Dimethylbernsteinanilsäure,



welche sich durch Aufnehmen in Alkalilauge, Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern isoliren, sowie durch Umkrystallisiren aus Essigäther reinigen lässt. Den Schmelzpunkt der Dimethylbernsteinanilsäure habe ich bei  $189^\circ$  beobachtet. A. Béhal<sup>1)</sup> hat auch das Dimethylbernsteinsäureanil.



dargestellt und den Schmelzpunkt desselben bei  $86^\circ$  angegeben.

Analyse der Dimethylbernsteinanilsäure: Ber. für  $C_{12}H_{15}NO_3$ .

Procente: C 65.15, H 6.78.

Gef. » » 65.06, » 6.87.

Die Eigenschaften der aus der asymmetrischen Dimethylglutarsäure durch Oxydation mit Salpeterschwefelsäure dargestellten Säure:  $C_6H_{10}O_4$ , lassen keinen Zweifel darüber zu, dass man es in ihr mit der längst bekannten und vielfach untersuchten asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure zu thun hat.

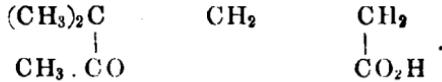
#### Abbau des Isocampherphorons.

Isocampherphoron wird bei vorsichtigem Oxydiren ebenfalls zu Dimethylhexanonsäure abgebaut, verhält sich also gegen Oxy-

<sup>1)</sup> Siehe auch A. Béhal, Compt. rend. 121, 216.

dationsmittel ebenso wie  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure, nur wird in ersterem Falle neben Dimethylhexanonsäure Kohlensäure, im letzteren Falle Oxalsäure gebildet.

1) Dimethylhexanonsäure aus Isocampherphoron,

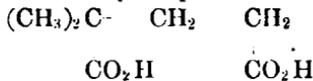


Die genannte Säure wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man zu einer mit Eis gekühlten wässrigen Emulsion von 20 Thl. Isocampherphoron die Auflösung von 15—20 Thl. Kaliumpermanganat in der 40—50-fachen Menge Wassers allmählich hinzutropfen lässt. Die Oxydation ist beendet, sobald die Flüssigkeit den charakteristischen Geruch des Isocampherphorons nicht mehr zeigt. Man erhitzt alsdann, um ein Zusammengehen des ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrats zu bewirken, filtrirt, und dampft das Filtrat unter Einleiten von Kohlensäure auf ein geringes Volum ein. Aether entzieht der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung Dimethylhexanonsäure, welche mit asymmetrischer Dimethylglutarsäure verunreinigt ist, wenn man zu stark oxydirt hat. Beide Säuren lassen sich, wie schon bemerkt, dadurch trennen, dass man aus dem Gemisch Dimethylhexanonsäure durch Ligroin extrahirt. Die so gewonnene Dimethylhexanonsäure zeigte die bereits angeführten, charakteristischen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

Procente: C 60.76, H 8.86.  
Gef. » 60.58, » 8.66.

2) Asymmetrische Dimethylglutarsäure aus Isocampherphoron.



Die Säure entsteht aus Isocampherphoron bei stärkerer Oxydation mit Kaliumpermanganat. Ich habe die aus dem Isocampherphoron dargestellte Dimethylhexanonsäure als solche auch dadurch charakterisirt, dass ich sie mittels alkalischer Bromlösung in asymmetrische Dimethylglutarsäure umwandelte. Die Eigenschaften dieser Säure sind bereits beschrieben.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50.  
Gef. » 52.21, » 7.82.

Oxydation des Isocampherphorons mit alkalischer Bromlösung.

Durchaus abnorm verläuft dagegen der durch alkalische Bromlösung bewirkte Abbau des Isocampherphorons.

Bei dem Schütteln mit dem genannten Reagens spaltet Isocampherphoron reichliche Mengen von Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff ab, und der alkalischen mit etwas Natriumbisulfit versetzten Lösung wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in reichlicher Menge eine schön krystallisirende, bei 175° schmelzende Substanz entzogen, welche anscheinend ein aus einer zunächst gebildeten Oxysäure entstandenes Lacton ist, da sie sich in Alkalilauge erst beim Erhitzen wieder löst. Die eingehende Untersuchung dieser Verbindung, welche offenbar einem anderen Typus als die übrigen Abbauproducte des Isocampherphorons angehört, steht noch aus; ich gedenke darüber später zu berichten.

Es ist bemerkenswerth, dass auch Salpetersäure Isocampherphoron zu eigenartigen Verbindungen oxydirt, welche sich völlig verschieden von den normalen Abbauprodukten dieses Ketons verhalten. Auch auf diese Verbindungen beabsichtige ich in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

Abbau der  $\beta$ -Campholensäure durch Salpetersäure.

$\beta$ -Campholensäure geht unter der Einwirkung von Mineralsäuren und also auch von Salpetersäure zum grössten Theile schnell in Dihydrocampholenlacton über. Bei Einwirkung von Salpetersäure entstehen daher zumal Oxydationsproducte des Dihydrocampholenlactons, welche ich bei der Besprechung dieser Verbindung erörtern werde. Ein Theil der  $\beta$ -Campholensäure entgeht jedoch der Umwandlung in Dihydrocampholenlacton und wird durch Salpetersäure direct oxydirt<sup>1)</sup>.  $\beta$ -Campholensäure liefert dabei — abgesehen von den bei allen Oxydationen von Gliedern der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholenreihe in grösseren oder geringeren Mengen auftretenden leicht flüchtigen Fettsäuren, Isobuttersäure und Essigsäure — die nämlichen Producte wie bei dem vorstehend beschriebenen Abbau, nämlich  $\alpha\beta$ -Dimethylglutarsäure und  $\alpha\delta$ -Dimethylbernsteinsäure, und ausserdem

<sup>1)</sup> Die Oxydation der  $\beta$ -Campholensäure mit Salpetersäure hat A. Béhal durch mehrtägiges Erhitzen von 150 Theilen  $\beta$ -Campholensäure mit 200 Theilen Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.27 ausgeführt (Compt. rend. 121, 213) und die dabei erhaltenen Oxydationsproducte zunächst durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure in ihre Ester umzuwandeln versucht. Bei dem Eingiessen der alkoholischen Esterlösung in Wasser schieden sich die gebildeten Ester über dem Wasser als Oelschicht ab. Der davon getrennten wässrigen Lösung liess sich durch Aetherextraction Isocampherphoron-säure entziehen. Das durch Schütteln der öligen Schicht mit Natriumbicarbonatlösung von sauren Bestandtheilen befreite Estergemisch hat A. Béhal durch fractionirte Destillation in die folgenden Ester zerlegt:

- 1) Isobuttersäureäthylester (Siedep. 110°),
- 2) asymmetrischer Dimethylbernsteinsäureäthylester (Siedep. 230°),
- 3) " Dimethylglutarsäureäthylester (Siedep. ca. 238°).

Béhal hat die letzteren beiden Ester erst später als solche erkannt (Compt. rend. 121, 465).

gewisse Mengen von Isocamphoronsäure, welche in reichlichen Ausbeuten nur durch Abbau von Verbindungen der  $\alpha$ -Campholenreihe zu gewinnen ist.

Das Auftreten von Isocamphoronsäure unter den Producten der durch Salpetersäure bewirkten Oxydation der  $\beta$ -Campholensäure hat auch A. Béhal<sup>1)</sup> beobachtet. Aus völlig reinem, von Campholensäure freiem Dihydrocampholenlacton entsteht dagegen Isocamphoronsäure unter gleichen Bedingungen nicht.

Die Umwandlung von  $\beta$ -Campholensäure in Isocamphoronsäure bei der Salpetersäureoxydation ist bemerkenswerth, weil alle übrigen, bislang geprüften Oxydationsmittel die  $\beta$ -Campholensäure in Dimethylhexanonsäure und weiter in *as*- $\alpha$ -Dimethylglutarsäure und *as*-Dimethylbernsteinsäure überführen. Das Entstehen von Isocamphoronsäure sowohl aus  $\alpha$ - als auch aus  $\beta$ -Campholensäure ist interessant, weil sich daraus von Neuem die gleiche Anordnung der Kohlenstoffatome in den Molekülen beider Campholensäuren ergibt.

Die Oxydation mit Salpetersäure geschah wie folgt:

135 Theile  $\beta$ -Campholensäure oder die entsprechende Menge des daraus durch Mineralsäuren gewonnenen campholensäurehaltigen Lactons wurden mit 1800 Theilen Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.27 ca. 36 Stunden im lebhaften Sieden erhalten. Die eintretende Reaction giebt sich durch starke Entwicklung rother Dämpfe zu erkennen.

Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis eine nahezu farblose Lösung entstanden war. Beim Ausäthern derselben resultirte ein Gemisch von organischen Säuren und Salpetersäure, aus welchem die letztere mittels strömenden Wasserdampfes verjagt wurde. Die dabei zurückbleibende concentrirte wässrige Lösung des Gemisches organischer Säuren wurde mit überschüssigem Kupferacetat längere Zeit zum Sieden erhitzt, wobei eine reichliche Abscheidung von Kupfersalzen erfolgte. Durch Zersetzen der Kupfersalze mit Schwefelsäure und Ausäthern wurde ein Gemisch von Isocamphoronsäure und Dimethylglutarsäure erhalten. Die Bestandtheile desselben lassen sich durch Auskochen mit Benzol oder Chloroform von einander trennen. Beide Lösungsmittel lassen Isocamphoronsäure ungelöst und nehmen im Wesentlichen nur Dimethylglutarsäure auf.

a) Isocamphoronsäure aus  $\beta$ -Campholensäure, durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt.

Die auf die soeben angegebene Weise isolirte Isocamphoronsäure wurde aus Essigäther unter Zusatz von etwas Chloroform umkrystallisirt. Sie schmolz scharf bei 167° und ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_6$ .

Procenta: C 49.45, H 6.42.  
Gef. » » 49.38, « 6.40.

b) As.  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure aus  $\beta$ -Campholensäure, durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt.

Aus der von der Isocamphoronsäure abfiltrirten Benzol- bezw. Chloroform-Lösung wurde durch Zusatz von Ligroin, die bei  $85^{\circ}$  schmelzende Dimethylglutarsäure gefällt. Dieselbe lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 51.87, 52.85, » 7.56, 7.62.

c) As. Dimethylbernsteinsäure aus  $\beta$ -Campholensäure, durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt.

Diese Säure wird, wie oben erläutert, durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit überschüssiger Kupferacetatlösung nicht gefällt. Wenn man die von den Kupfersalzen der Isocamphoronsäure und der asymmetrischen  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure abfiltrirte blaugrüne Lösung direct mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunstet, so erhält man nahezu reine as. Dimethylbernsteinsäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther scharf bei  $142^{\circ}$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_4$ .

Procente: C 49.31, H 6.85.

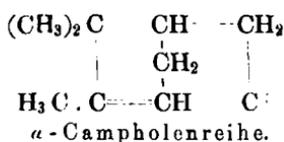
Gef. » » 48.75, » 6.83.

Wenn man die blaugrüne Lösung, nachdem daraus durch Ausäthern Dimethylbernsteinsäure isolirt worden ist, stark mit Schwefelsäure ansäuert und ausäthert, so gewinnt man weitere Mengen eines Säuregemisches, in welchem allem Anschein nach ebenfalls Dimethylglutarsäure und Dimethylbernsteinsäure, aber neben noch anderen Säuren, vorhanden sind. Ich habe dieses Säuregemisch nicht weiter verfolgt.

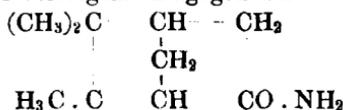
Wenn man  $\beta$ -Campholensäure mit grösseren Mengen von Kaliumpermanganat oder Chromsäuregemisch oxydirt, so resultiren als Oxydationsproducte, wie kaum bemerkt zu werden braucht, nicht Dioxidihydrocampholensäure und die aliphatische Säure, aus welcher Isocampherphoron entsteht, sondern Gemische aus den beschriebenen weiteren Abbauprodukten der  $\beta$ -Campholensäure neben Essigsäure und Isobuttersäure. Als Bestandtheile dieser Gemische konnten Dimethylhexanonsäure und Dimethylglutarsäure in der Regel ohne Schwierigkeit nachgewiesen werden.

Constitution der  $\beta$ -Campholenverbindungen und ihrer ersten Umwandlungsproducte.

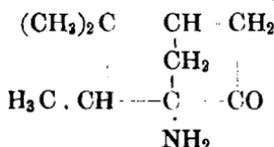
Aus den diese Berichte 29, 3006 beschriebenen Versuchen ergibt sich für die Glieder der  $\alpha$ -Campholenreihe die durch das nachstehende Formelbild zum Ausdruck gebrachte Constitution:



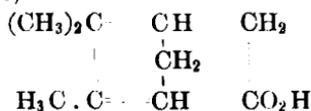
Die unter der Einwirkung von Mineralsäuren eintretende Umwandlung der  $\alpha$ -Campholenverbindungen in solche der  $\beta$ -Campholenreihe erfolgt, indem die Elemente der reagirenden Mineralsäuren sich an die Doppelbindung der  $\alpha$ -Campholenverbindungen anlagern und an einer anderen Stelle wieder abspalten. Eine Umwandlung dieser Art lässt sich am leichtesten bei dem  $\alpha$ -Campholennitril und dem  $\alpha$ -Campholensäureäthylester verfolgen. Dagegen wird  $\alpha$ -Campholensäureamid



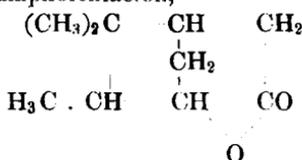
durch Mineralsäuren zunächst in Isoaminocampher,



und  $\alpha$ -Campholensäure,

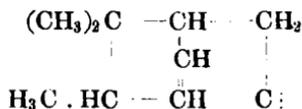


alsbald in Dihydrocampholenlacton,



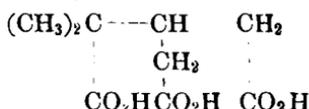
übergeführt.

Dihydrocampholenlacton wird aus  $\alpha$ -Campholensäure und  $\beta$ -Campholensäure durch Mineralsäuren mit gleicher Leichtigkeit gebildet. Diese Umwandlung geschieht durch subsequente Anlagerung und Abspaltung von Wasser. Bei der Anlagerung von Wasser muss mithin die Hydroxylgruppe in beiden Fällen an dasselbe Kohlenstoffatom treten. Aus diesem Sachverhalt folgt, dass für die  $\beta$ -Campholenverbindungen die durch das Formelbild:

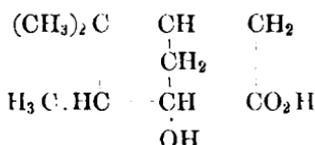


zum Ausdruck gebrachte Constitution in erster Linie in Betracht zu ziehen ist.

Die Bildung von Isocamphoronsäure:

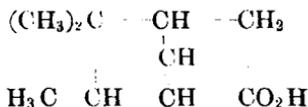


aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure bei der Oxydation mit Salpetersäure weist, wie ich bereits hervorgehoben habe, darauf hin, dass die Kohlenstoffatome in den Molekülen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure sich in gleicher Anordnung befinden. Die obige Formel der  $\beta$ -Campholenverbindungen trägt dieser Schlussfolgerung Rechnung. Die Bildung von Isocamphoronsäure aus  $\beta$ -Campholensäure ist so zu deuten, dass unter der Einwirkung von Salpetersäure die Elemente des Wassers sich im Sinne der Formel:



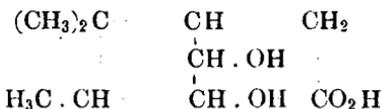
an gewisse Moleküle der  $\beta$ -Campholensäure anlagern, und dass die entstandene Oxydihydrocampholensäure zu Isocamphoronsäure aboxydirt wird.

Ein derartiger Abbau der  $\beta$ -Campholensäure tritt nach den bislang vorliegenden Beobachtungen ausschliesslich bei der Salpetersäureoxydation und auch in diesem Falle nur in untergeordneter Weise ein. Die Hauptmenge der  $\beta$ -Campholensäure wird durch Salpetersäure ebenso wie durch andere Oxydationsmittel nach der hierunter bezeichneten Richtung abgebaut. Die dabei isolirten Verbindungen lassen klar ersehen, dass der  $\beta$ -Campholensäure in der That die sich aus den vorstehenden Betrachtungen ergebende Formel:



zukommt.

Die Zusammensetzung der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure ist durch die Formel:



wiederzugeben, weil diese Säure bei weiterer Oxydation in Dimethylhexanonsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und Oxalsäure zerfällt.



Schon die Bildung der Dimethylhexanonsäure aus  $\beta$ -Dioxydihydro-

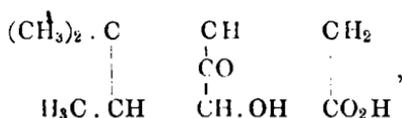
campholensäure zeigt an, dass dabei der in der zuletzt genannten Säure enthaltene Kohlenstoffring sich öffnet. Ein solches Oeffnen eines Kohlenstoffringes, welcher in Orthostellung zu dem eine sauerstoffreiche Kohlenstoffseitenkette tragenden Kohlenstoffatom hydroxyliert ist oder ein Ketoncarbonyl enthält, ist neuerdings des Oeffteren beobachtet worden. Ich erinnere z. B. an den durch Erhitzen mit Natrium in amyalkoholischer Lösung zu bewirkenden Uebergang von Salicylsäure in Pimelinsäure<sup>1)</sup>, an die unter gleichen Bedingungen erfolgende Bildung alkylirter Pimelinsäuren aus Dibromkresotinsäuren<sup>2)</sup> u. s. f. Es ist bemerkenswerth, dass die  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure, obwohl sie ein in der  $\gamma$ - und ein in der  $\delta$ -Stellung zum Carboxyl stehendes Hydroxyl enthält, nicht unter Wasserabspaltung in ein Oxy lacton umzuwandeln ist, sondern unzersetzt sublimirt. Dieses Verhalten dürfte darauf beruhen, dass die beiden Hydroxyle der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure sich zu der Kohlenstoffseitenkette  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  in Cis-Trans-Stellung befinden.

Unter der Einwirkung von Chamäleonlösung entsteht aus  $\beta$ -Campholensäure in noch grösserer Menge als  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure eine aliphatische Säure, die Methyl-3-dimethyl-4-heptanol-2-disäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; auch die Bildung dieser Säure

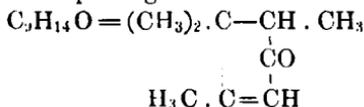


zeigt an, dass unter der Einwirkung oxydirender Agentien der in der  $\beta$ -Campholensäure enthaltene Kohlenstoffring leicht geöffnet wird.

Ich hatte anfangs vermuthet, dass die neben der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure in grosser Menge gebildete syrupförmige Säure nach der Formel:



zusammengesetzt sei, dass sie leicht Kohlensäure verliere und unter gleichzeitiger Wasserabspaltung ein Keton von der Formel:



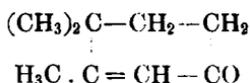
liefere. Das aus der syrupförmigen Säure überraschend leicht entstehende Isocampherphoron kann aber nicht so constituirt sein, da es bei weiterer Oxydation quantitativ in Dimethylhexanonensäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und Kohlensäure zerlegt wird.



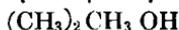
<sup>1)</sup> Einhorn und Lumsden, Ann. 286, 257.

<sup>2)</sup> Einhorn, Darstellung alkalirter Pimelinsäuren, D. R.-P. 90566, 10. Juli 1896.

Dieser Umsetzung trägt nur die nachstehende Formel des Isocampherphorons:



Rechnung, und das Entstehen eines so zusammengesetzten ungesättigten Ketons setzt die vorherige Bildung der Methyl-3-dimethyl-4-heptanol-2-disäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus  $\beta$ -Campholensäure voraus.



Die Formeln der Dimethyl-3-hexanonsäure.



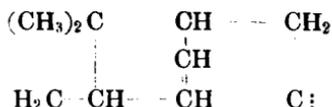
der  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . und der



as. Dimethylbernsteinsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , sind wiederholt

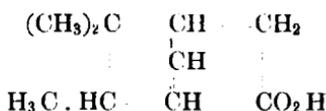


als richtig nachgewiesen und bedürfen keiner weiteren Erläuterung. Aus dem beschriebenen Abbau ergibt sich also mit Sicherheit das die Constitution der  $\beta$ -Campholenverbindungen zum Ausdruck bringende Formelbild:



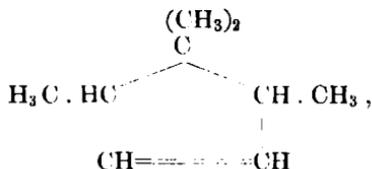
Optische Inaktivität der  $\beta$ -Campholenverbindungen.

Die  $\beta$ -Campholenverbindungen haben sich bislang bei allen damit angestellten Versuchen als optisch völlig inaktiv erwiesen, obschon sie wie die nachstehende Formel:



der  $\beta$ -Campholensäure ersehen lässt, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.

Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure — im ersten Falle auch unter Verschiebung einer Doppelbindung — ein und dasselbe Campholen,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , welches nach den in einer späteren Mittheilung zu erörternden Versuchen nach der Formel:



zusammengesetzt ist. Campholen enthält noch zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, ist aber ein völlig symmetrisches Gebilde. Es muss davon eine durch intramolekularen Ausgleich optisch inactive Configuration geben. Diese dürfte in dem von mir untersuchten Campholen vorliegen.

Der Unterschied in der Zusammensetzung von Campholen und  $\beta$ -Campholensäure besteht darin, dass in dem Methyl einer der beiden symmetrischen Gruppen,  $\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , des Campholens, ein Wasserstoff durch Carboxyl ersetzt ist. Fast scheint es, als ob die durch diese Ersetzung bedingte Asymmetrie der  $\beta$ -Campholensäure bzw. die durch analoge Substitutionen bei anderen  $\beta$ -Campholenverbindungen bedingte Asymmetrie zu gering ist, um zur Ursache optischer Activität zu werden.

Ich gedenke, durch weitere Versuche zu ermitteln, ob die bisher beobachtete optische Inactivität der  $\beta$ -Campholenverbindungen auf dem soeben erläuterten Sachverhalt beruht, oder ob diese Verbindungen sämtlich racemische Formen optisch activer Configurationen sind.

Herrn Dr. Georg Lemme sage ich für seine werthvolle Mitwirkung bei Ausführung der beschriebenen Versuche verbindlichsten Dank.

#### 44. J. Traube: Methoden der Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten.

[XVIII. Mittheilung<sup>1)</sup>].

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar vom Verfasser).

Fast sämtliche Eigenschaften der Materie sind in erster Linie abhängig von Atom- und Molekulargewicht. Die Bestimmung dieser fundamentalsten Constanten bildete daher von jeher eine der vornehmsten Aufgaben der auf chemischem Gebiete thätigen Forscher. Dennoch beschränkte sich bis vor 10 Jahren unser ganzes Wissen, soweit es die Molekulargewichte betraf, auf den gasförmigen Aggregatzustand. Erst van't Hoff lehrte uns, wie man, nach osmotischen Methoden, die Molekulargewichte von Stoffen, die in Flüssigkeiten, ja sogar festen Stoffen gelöst waren, bestimmen konnte. Ueber die Molekulargewichte homogener Flüssigkeiten und homogener fester Körper wussten wir aber bis vor wenigen Jahren so gut wie nichts. Jetzt endlich scheint der Zeitpunkt gekommen, wo man sich auch an dieses wichtige Problem mit mehr Aussicht auf Erfolg heran-

<sup>1)</sup> J. Traube, diese Berichte 25, 2524: 27, 3173, 3179; 28, 410, 2722, 2728, 2924, 3292; 29, 1023, 1394, 1775 u. 2731: 30, 39 u. 43.