

Beim Erkalten findet sich am Boden des Kolbens ein zähes, nach einiger Zeit spröde werdendes, braunes Harz, von Quecksilbertropfchen durchsetzt, darüber eine wässrige Lösung, die bald flimmernde Kryställchen absetzt. Diese wird sammt den Krystallen abgegossen, mit etwas Thierkohle gekocht und heiss filtrirt. Beim Abkühlen scheiden sich feine, weisse Blättchen aus (im besten Falle 2 g), die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 141° zeigen.

$C_7H_7NO_2$. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.

Gef. » 61.62, » 5.20, » 10.34.

Durch die weitere Untersuchung wurde der Körper als das bereits bekannte Phenylurethan, $CO < \begin{matrix} NH_2 \\ O \\ C_6H_5 \end{matrix}$, vom Schmp. 141° erkannt. Er wurde mit der 12-fachen Menge Schwefelsäure (1:1) am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; nach 3 Stunden war er völlig verschwunden und an seiner Stelle wurden in dem erkalteten Rückstande Phenol und Ammoniak gefunden. Durch zweistündiges Erhitzen mit 10 Theilen concentrirtem Ammoniak im Rohr auf 140° wurde er in Harnstoff und Phenol verwandelt. Letzteres wurde dem braunen Rohrinhalte durch Aether entzogen und am Geruche und den Reactionen mit Eisenchlorid und Bromwasser als solches erkannt; die wässrige Lösung wurde nach dem Entfärben mit Thierkohle eingedampft und der Harnstoff durch Fällen seines schwerlöslichen Oxalates und Nitrates nachgewiesen.

Karlsruhe. Chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

7. William A. Noyes: Ueber die Camphersäure; Synthese des 2.3.3-Trimethylcyclopentanons, eines Campher-Derivats.

(Eingegangen am 8. Januar.)

In der letzten Mittheilung¹⁾ ist die Vorarbeit zur Synthese des 2.3.3-Trimethylcyclopentanons beschrieben worden. Diese Synthese ist jetzt vollständig durchgeführt worden.

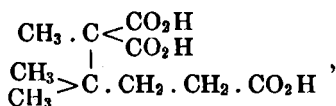
Wenn man eine Mischung von natriummethylmalonsaurem Aethyl und γ -bromisocaprinsaurem Aethyl in absolutem Aethylalkohol auf dem Wasserbad erhitzt, so werden etwa 6 pCt. von einem Ester, der bei $170-180^{\circ}$ (13—15 mm) siedet, gebildet. Die Menge dieses Esters war für eine vollständige Reinigung zu klein, und die Analyse hat Zahlen gegeben, welche nur annähernd mit der erwarteten Zusammensetzung übereinstimmen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2289.

0.1930 g Sbst.: 0.1402 g H₂O, 0.4244 g CO₂. — 0.2010 g Sbst.: 0.1473 g H₂O, 0.4425 g CO₂.

C₁₆H₃₀O₆. Ber. C 60.76, H 8.86.
Gef. » 59.97, 60.04, » 8.08, 8.12.

Der Ester wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, und, nach Verdampfung des Alkohols, die wässrige Lösung mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether mehrmals extrahirt. Der Rückstand der ätherischen Lösung war theilweise fest. Nach Behandlung mit einer kleinen Menge von Aether wurde die reine 2.3.3-Tetramethylhexan-1.2'.6-säure,



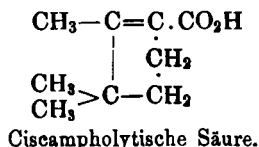
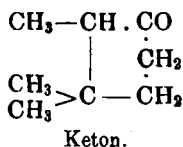
gewonnen.

Die neue Säure fängt bei etwa 175° an, sich zu zersetzen, schmilzt aber vollständig erst bei 185–190°. Bei 190–200° geht sie quantitativ in α - β -Trimethyladipinsäure über. Die kalte ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Chlorcalcium keine Fällung. Beim Erhitzen aber wird ein Niederschlag gebildet, der beim Erkalten sich wieder auflöst. Die Säure krystallisirt aus Aether in Nadeln; sie ist in Aether schwer, in Wasser jedoch ziemlich löslich.

0.1226 g Sbst: 0.0780 g H₂O, 0.2319 g CO₂.

C₁₀H₁₆O₆. Ber. C 51.72, H 6.90.
Gef. » 51.59, » 7.07.

Die unreine Trimethyladipinsäure von einer früheren Darstellung wurde mit zwei Theilen Kalk gemengt und aus einem kleinen Destillirkolben destillirt. Das Destillat wurde von Neuem destillirt und die Fraction 160–180° in das Oxim übergeführt. Das Oxim krystallisirt aus Ligroin in Nadeln, welche bei 104° schmelzen. Ein Gemenge gleicher Theile dieses Oxims und des Oxims des aus α -hydroxyciscampholytischer Säure gewonnenen Ketons¹⁾ schmolz bei derselben Temperatur; auch nach dem Erstarren war der Schmelzpunkt noch unverändert. Die völlige Identität der zwei Körper ist daher bewiesen und das Keton und die ciscampholytische Säure (Isolauronol-säure²⁾) haben folgende Structur:



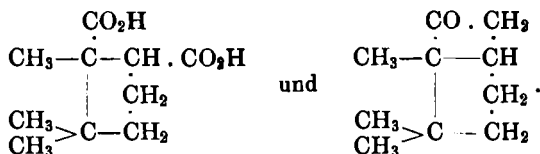
¹⁾ Diese Berichte 32, 2291.

Die Analyse des Oxims war, wegen der kleinen Menge, nicht ganz befriedigend.

0.0353 g Sbst.: 4.65 ccm N (19°, 650 mm).

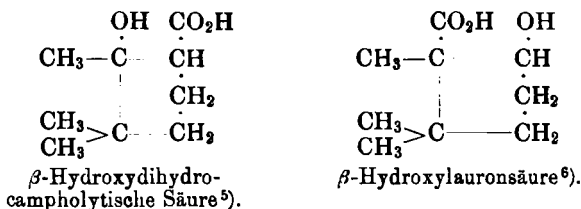
$C_8H_{15}NO$. Ber. N 9.93. Gef. N 10.96.

Durch diese Synthese des 2.3.3-Trimethylcyclopentanons und die Perkin'sche Synthese der *i*-Camphoronsäure¹⁾ ist die Richtigkeit der älteren Formel der Camphersäure von Perkin²⁾ und der Formel des Camphers von Bouveault³⁾ bewiesen. Diese sind:



Auf Grund dieser Formeln darf man jetzt von der Structur der Derivate des Camphers mit grösserer Gewissheit sprechen. Ich werde nur einige dieser Derivate discutiren.

Blanc⁴⁾ hat neuerdings von der Camphansäure gesprochen, als ob sie ein β -Lacton wäre. Es ist meiner Meinung nach wahrscheinlicher, dass sie ein normales γ -Lacton ist. Die zwei folgenden β -Hydroxysäuren sind bekannt und keine von beiden geht in ein Lacton über.



Durch Destilliren geht die Camphansäure in Campholacton⁷⁾ über, aber die γ -Lauronolsäure giebt, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, dasselbe Lacton⁸⁾. γ -Lauronolsäure ist nun eine $\beta\gamma$ -unge-sättigte Säure (siehe unten) und die Bildung eines β -Lactons aus einer

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

²⁾ Proc. Chem. Soc. 1896, 191.

³⁾ Chem.-Ztg. 21, 761.

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. 19, 363.

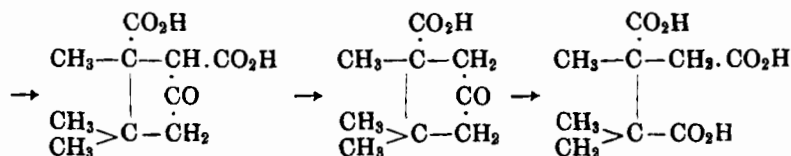
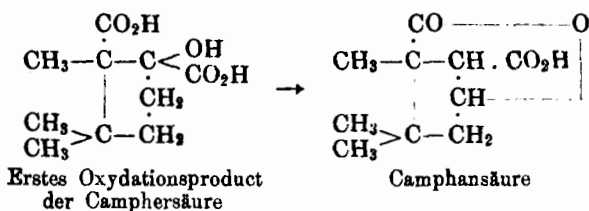
⁵⁾ Diese Berichte 28, 547; Amer. Chem. Journ. 17, 424.

⁶⁾ Diese Berichte 29, 2326; Amer. Chem. Journ. 18, 687.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 227, 15.

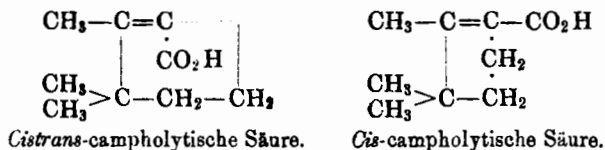
⁸⁾ Diese Berichte 28, 553; Amer. Chem. Journ. 17, 433.

solchen Säure ist sehr unwahrscheinlich. Die Camphoronsäure scheint auf folgende Weise aus der Camphersäure gebildet.

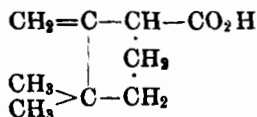


Die Bildung der Camphansäure aus dem ersten Oxydationsproducte ist durch Abspaltung, Anlagerung, und eine zweite Abspaltung von Wasser zu erklären. Eine solche Abspaltung von Wasser geht mit den Verbindungen der Campherreihe mit besonderer Leichtigkeit vor.

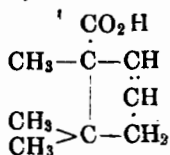
Vor einiger Zeit habe ich die Meinung ausgesprochen, dass die zwei campholytischen Säuren stereomer sind. Nach dieser Ansicht besitzen sie folgende Structur:



Ich halte diese Structur der «cistrans»-campholytischen Säure nicht für bewiesen, aber es werden durch diese Formel die bekannten Thatsachen besser erklärt, als durch folgende Formel von Blanc¹⁾:



Die Lauronolsäure und γ -Lauronolsäure²⁾ sollten die Structur



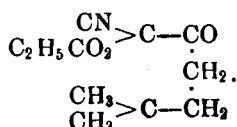
haben.

¹⁾ Privat-Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 28, 553; Amer. Chem. Journ. 17, 433.

Eine Säure dieser Structur würde optisch-activ sein. Vielleicht ist die γ -Lauronolsäure activ, die Lauronolsäure racemisch. Ich beabsichtige, so bald wie möglich eine Untersuchung dieser vier Säuren zu unternehmen, um, wo möglich, diese Verhältnisse aufzuklären.

Wenn man bei der Synthese des Dimethylcyanocarboxäthylcyclopentanons ¹⁾ das γ -bromisocaprinsaure Methyl statt des γ -bromisocaprinsauren Aethyls benutzt, so wird dieselbe Verbindung gebildet. Diese Verbindung hat daher die Structur



Mit Hilfe dieser Verbindung hoffe ich die Canphersäure selbst zu erhalten.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, U. S. A. Rose Polytechnic Institute,
27. December 1899.

8. A. Hantzsch und O. Silberrad:

Ueber die Polymerisationsproducte aus Diazoessigester.

(Eingegangen am 29. December; mitgetheilt in der Sitzung
von Hrn. W. Marckwald.)

Wenn mit dieser Arbeit ein durch Curtius' grundlegende Untersuchungen erschlossenes Gebiet betreten worden ist, so bedarf dies einiger Begründung.

Unter den Producten, welche aus der sogenannten Triazoessigsäure, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_6(\text{COOH})_3$, von Curtius erhalten worden sind, erregten die in nicht weniger als drei Isomeren angeführten Verbindungen von der einfachen Verhältnissformel CH_2N_2 unser Interesse, welche der Molekularformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ entsprechen sollen. Wir wollten ursprünglich die genauere Untersuchung dieser drei Stoffe vornehmen, in der Erwartung, hier vielleicht Stereoisomerie nachzuweisen, und damit zu neuen Gesichtspunkten für die Stereochemie des Stickstoffs zu gelangen.

Die Untersuchung, von deren wesentlichem Inhalte wir Curtius in Kenntniss gesetzt haben, wurde aber sehr bald insofern in andere Bahnen gelenkt, als gefunden wurde, dass die Molekulargrösse,

¹⁾ Diese Berichte 32, 2289.