

Wir haben schon eine ganze Reihe Versuche zur Darstellung von Derivaten des Hydantoins angestellt, welche wir später eingehend publiciren werden.

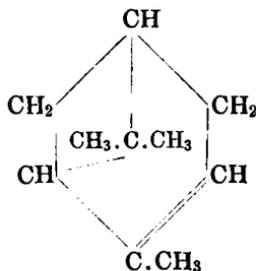
Der Salzsäure-Glycinester setzt sich in analoger Weise wie mit Kaliumcyanat auch mit Rhodankalium beim Erwärmen um und man erhält den Thiohydantoinsäureäthylester; es ist nun aber bisher noch nicht gelungen, aus diesem Product das normale Thiohydantoin, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix} > \text{CS}$, nach den angegebenen Methoden zu erhalten.

567. F. W. Semmler: Zur Camphenfrage.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Die Uebergänge, welche vom Pinentypus in den Camphentypus führten, sind sowohl für die Constitution des Pinens als auch des Camphens von grosser Bedeutung; da ich mich seit Jahren mit der Constitution des Pinens beschäftigt habe, war es für mich nothwendig geworden, um die aus meinen Resultaten gezogenen Schlüsse weiter zu stützen, auch die Constitution des Camphens weiter zu beleuchten.

Der dermalige Thatbestand in Betreff der Constitution des Pinens und Camphens, wie auch namentlich des Ueberganges von Ersterem in Letzteres ist folgender. Dem Orthopinen¹⁾ gebe ich nach den Untersuchungen von Tiemann und Semmler²⁾, von Baeyer³⁾, Wagner⁴⁾ folgende Constitution:



Lässt man auf trocknes Pinen trocknen Chlorwasserstoff einwirken, so erhält man den künstlichen Campher, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, Schmp. 125° . Dieses Pinenhydrochlorid gehört nicht mehr dem Pinentypus an, sondern der Campherreihe. Bei seiner Bildung muss demnach

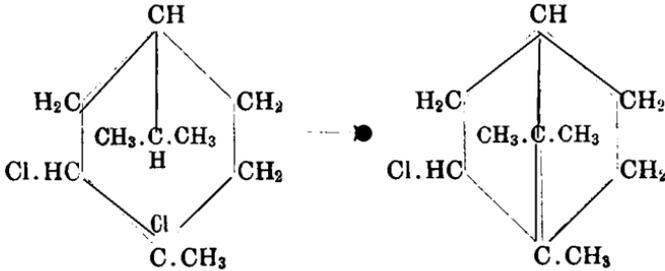
¹⁾ Vergl. Semmler, diese Berichte 33, 1455.

²⁾ Diese Berichte 28, 1345.

³⁾ Diese Berichte 29, 22.

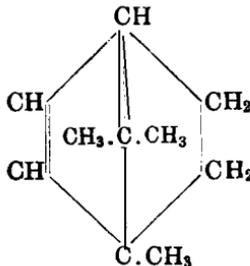
⁴⁾ Diese Berichte 21, 1236.

eine gleichzeitige Sprengung des Vierringes unter Hinzutritt von Salzsäure, sowie eine Anlagerung von Salzsäure an die doppelte Bindung statthaben; jedoch in statu nascendi wird aus diesem Dichlorhydrat sofort wieder unter Abspaltung eines Moleküls Salzsäure das Kohlenstoffskelett des Camphers gebildet. Durch folgende Formeln wird der Vorgang erläutert:



In gleicher Weise wirken Bromwasserstoff¹⁾ und Jodwasserstoff auf Pinen ein. Durch dieses Halogensubstitutionsproduct vom Camphertypus hindurch führt der Weg zum Camphen.

Es muss zur Bildung von Camphen aus $C_{10}H_{17}Cl$ also Halogenwasserstoff abgespalten werden; diese Halogenwasserstoffabspaltung unter Bildung des Camphens findet jedoch nur äusserst schwierig statt, und zwar häufig erst bei Gegenwart von freien Säuren, welche meistens während der Reaction gebildet werden. Legen wir nun obige Formel dem künstlichen Campher, $C_{10}H_{17}Cl$, zu Grunde, so sollte man annehmen, dass die Abspaltung eines Wasserstoffatoms, welches an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebunden ist, keine Schwierigkeiten bereitet. Und in der That nehmen daher auch viele Forscher für das Camphen folgende Constitution²⁾ an:



Mit dieser Auffassung Bredt's kann ich mich aber durchaus nicht einverstanden erklären, denn bei der Oxydation mit Kalium-

¹⁾ Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 239, 7. Wagner und Brickner, diese Berichte 32, 2302. Paporogli, diese Berichte 10, 84.

²⁾ Vergl. Bredt, Ann. d. Chem. 310, 134.

permanganat müsste nach meiner Meinung Camphersäure entstehen; so oft und so vielfach ich aber auch die Versuche angestellt und verändert habe, niemals konnte ich bei der vorsichtigsten Oxydation in neutraler Lösung auch nur eine Spur von Camphersäure nachweisen; ich sehe durchaus kein Grund ein, weshalb man nach Bredt annehmen soll, dass das hierbei entstehende Glykol sich umlagern sollte. Bestätigt wird diese meine Ansicht durch die Darstellung eines Terpens¹⁾, welches oxydirt Camphersäure liefert, und welchem event. obige Formel zukommt.

Sehen wir also von obiger Formel für das Camphen ab, so bleibt nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass Halogenwasserstoff austritt bei der Bildung des Camphens unter Schaffung einer Brückenbindung; dann müsste dem Camphen, wenn keine weitere Umlagerung eintritt, eine gesättigte Constitution zukommen. In der That nehmen noch heute einige Forscher²⁾ eine derartige Natur des Camphenmoleküls an. Es giebt, wie wir weiter unten sehen werden, eine ganze Reihe Reactionen, welche für eine derartige gesättigte Formel sprechen; als Hauptgrund gegen diese Auffassung spricht jedoch die Molekularrefraction³⁾, welche zweifellos ein Increment einer doppelten Bindung aufweist. An dieser Stelle muss ich jedoch einfügen, dass dieses wichtige Argument steht und fällt mit der Annahme, dass ein derartiges Increment nur hervorgerufen wird durch eine doppelte Bindung; ob eventuell Brückenbindungen ebenfalls ein Increment bewirken, soll an anderer Stelle entschieden werden. Hinzufügen will ich nur noch, dass wir als klassisches Beispiel einer Brückenbindung nur das Tanacetone kennen, welches sonst keine doppelte Bindung aufweist. Während meiner vielfachen Publicationen über dieses Keton habe ich stets darauf hingewiesen, dass die Molekularrefraction ein Increment aufweist, welches nicht ganz so gross ist als das für eine doppelte Bindung, und dass ich diese Thatsache nicht durch theilweise Enolisirung erklären kann.

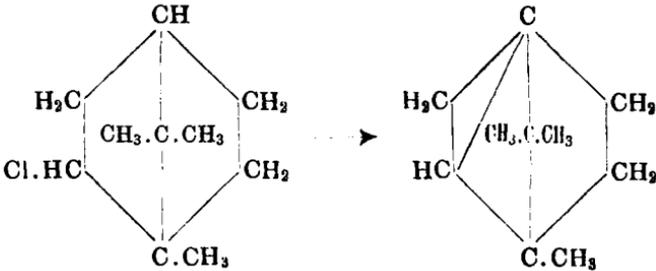
Wir müssen nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft darnach annehmen, dass das Camphen eine doppelte Bindung enthält. Unzweifelhaft muss demnach obiges, intermediär entstehende, gesättigte Terpen durch Einwirkung von Säuren oder von hoher Temperatur einen Ring sprengen unter Schaffung einer doppelten Bindung. Welche Brückenbindung wird nun in obiger Formel gebildet und welcher Ring wird zerstört?

¹⁾ Vergl. Spitzer, Ann. d. Chem. 197, 129. Tschugaeff, Chem.-Zeitg. 24, 519. Wagner, diese Berichte 33, 2123.

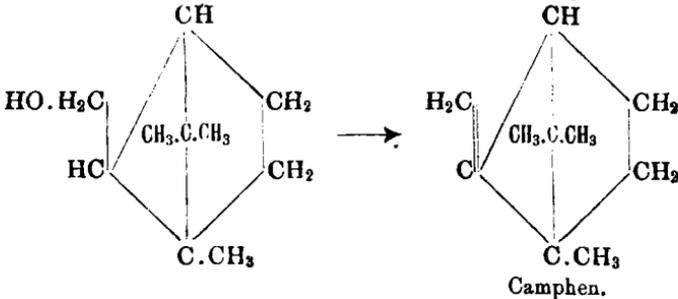
²⁾ Vergl. J. E. Marsh, Chem. Centralbl. 1899, I, 790.

³⁾ Vergl. Brühl, diese Berichte 25, 160. Wallach, Ann. d. Chem. 245, 210; 252, 136.

Allen Verhältnissen wird Rechnung getragen, wenn wir bei der Bildung des Camphens aus dem künstlichen Campher folgende Salzsäureabspaltung annehmen:



Obiger intermediär gebildeter Kohlenwasserstoff wird nun unter Einwirkung von Säuren den Dreiring aufsprengen lassen; dies kann aber nun wiederum nur einseitig in folgender Weise geschehen:



Inwieweit nun diese Constitution des Camphens allen Verhältnissen Rechnung trägt, wollen wir in Folgendem sehen.

Pinendibromid.

Durch Darstellung der gesättigten Pinonsäure und Nopinsäure aus dem Rohpinen ging mit Evidenz hervor, dass das Orthopinen nur eine doppelte Bindung enthält. In Uebereinstimmung damit gelang es Wallach¹⁾, zwei Atome Brom an das Pinen anzulagern, jedoch waren die Reactionsproducte keine einheitlichen; es war nicht aus geschlossen, dass wir in denselben keine directen Additionsproducte an das Orthopinen hatten. Das einzige feste Product, welches bei der Bromirung erhalten wurde, war das Pinendibromid. Da mir dasselbe Aufklärung über die Camphenconstitution zu geben schien, namentlich aber da ich seine Beziehungen zu den Hydrocamphenen darlegen musste, habe ich dasselbe in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Das Pinendibromid wurde nach den Wallach'schen Angaben²⁾ dargestellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 1.

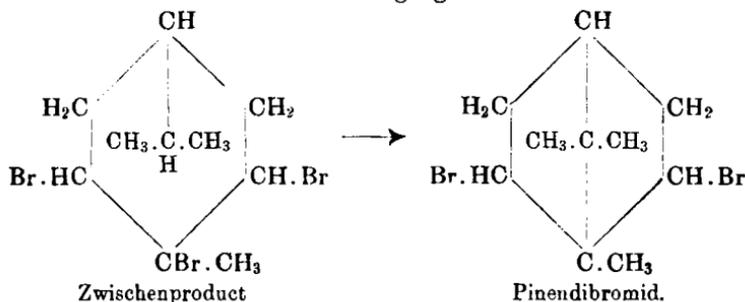
²⁾ Vergl. auch Godlewsky und Wagner, Chem. Centralbl. 97, I, 1655.

Die weitere Verarbeitung zu einem eventuellen Hydrocamphen geschah genau so wie ich es in meinem letzten Berichte für künstlichen Campher angegeben habe. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich sofort ein fester Körper von folgenden Eigenschaften aus. Der Körper erweist sich als bromfrei. Sdp. ca. 160°. Schmp. ca. 151°.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.7, H 13.04.

Gef. » 86.7, » 13.20.

Optisch inactiv. Der Körper ist zweifellos ein Hydrocamphen, es konnte bisher ein Unterschied mit dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ aus künstlichem Campher, $C_{10}H_{17}Cl$, nicht gefunden werden. Hieraus folgt aber, dass das Pinendibromid kein directes Pinenadditionsproduct mehr ist, sondern dass dasselbe dem Camphertypus angehört und aus dem Pinen erst durch Umlagerung entstanden ist. Seine Entstehung erkläre ich folgendermaassen. Genau so wie bei der Einwirkung von z. B. Salzsäure auf Pinen wird durch den momentan entstehenden Bromwasserstoff bei obiger Hinzufügung von Brom zu Pinen der Vier-ring gesprengt und gleichzeitig ein Molekül Brom an die doppelte Bindung angelagert. Dieses entstehende Bromwasserstoff-Pinendibromid spaltet in statu nascendi Bromwasserstoff ab und bildet das vermeintliche Pinendibromid, in der That aber Dibromdihydrocamphen. Folgende Formeln erläutern den Uebergang:



Mit dieser Formel stimmt auch die absolute Inactivität des Pinendibromids überein. Godlewsky und Wagner¹⁾ haben auf dieses Dibromid Zinkstaub und Alkohol einwirken lassen und dabei nach ihren Angaben ein gesättigtes Terpen $C_{10}H_{16}$ erhalten. Ich vermag nicht anzugeben, inwieweit eventuell dieses Terpen vom Bornylen verschieden ist.

Bromcamphen.

Auch die Einwirkung von Brom auf Camphen ist keine glatte und hat bisher keine durchsichtigen Resultate ergeben. Namentlich Wallach verdanken wir eine ausführliche erste Untersuchung der Einwirkungsproducte²⁾; auch Jünger und Klages³⁾ haben sich mit

¹⁾ loc. cit.

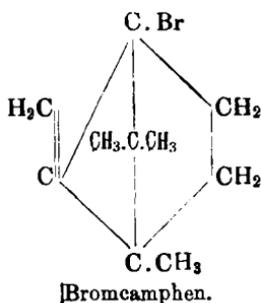
²⁾ Ann. d. Chem. 230, 237.

³⁾ Diese Berichte 29, 544.

diesen Körpern näher beschäftigt. Wallach lässt Brom auf Camphen, in Alkohol und Aether gelöst, einwirken; man bemerkt sofort eine starke Bromwasserstoffentwicklung. Jünger und Klages gehen aus vom Camphenhydrochlorid, resp. Isobornylchlorid, welche Körper sie für identisch halten; das Einwirkungsproduct, nach ihren Angaben ein gebromtes Camphenhydrochlorid, welches nach Godlewsky¹⁾ jedoch Camphendibromid sein soll, wird mit Chinolin destillirt und es resultirt Bromcamphen. Nach den Versuchen von Wallach, welcher das Reactionproduct von Brom auf Camphen mit Wasserdämpfen destillirt und dabei grosse Ausbeuten an Bromcamphen erhält, erscheint es mir zweifellos, dass in der That das erste Einwirkungsproduct von Brom auf Camphen das Bromcamphen ist und dann erst durch Anlagerung von Bromwasserstoff an diesen Körper das Camphendibromid gebildet wird. Dieses eigenthümliche Verhalten des Camphens hat nun auch Marsh²⁾ veranlasst, anzunehmen, dass Camphen ein gesättigter Körper ist. Enthält nun aber das Camphen eine doppelte Bindung, so muss einmal ein sehr leicht durch Brom ersetzbares Wasserstoffatom in seinem Molekül vorhanden sein, andererseits eine doppelte Bindung, welche schwer durch Halogene gelöst wird. Zunächst musste jedoch festgestellt werden, ob im Bromcamphen überhaupt noch das Kohlenstoffskelett des Camphens vorhanden ist oder ob eventuell Umlagerungen stattgefunden haben. Reducirt man zur Entscheidung dieser Frage mit Natrium und Alkohol nach der bereits oben angegebenen Methode und giesst das Reactionproduct in Wasser, so erhält man weisse Krystalle von folgenden Eigenschaften: Schmp. ca. 50°. Sdp. ca. 156°. Frei von Halogen.

Gef. C 88.21, H 11.81.

Es liegt demnach zweifellos ein Terpen vor, und es konnte ein Unterschied mit dem Ausgangsmaterial Camphen nicht gefunden werden. Hieraus folgt, dass im Bromcamphen die Kohlenstoff-Atome noch in derselben Anordnung vorhanden sind, wie im Camphen. Ich gebe demselben folgende Constitution:



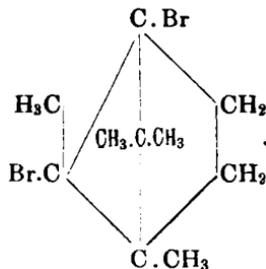
¹⁾ Diese Berichte 32, 2303.

²⁾ loc. cit.

Camphendibromid.

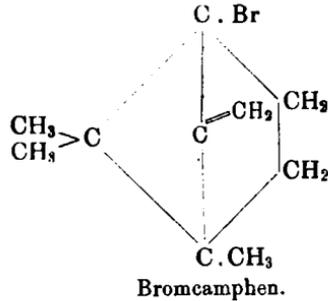
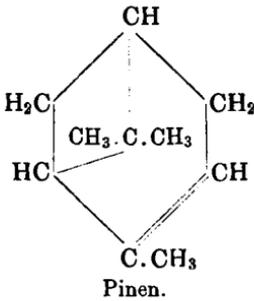
Das Camphendibromid wurde zuerst von Reychler bei der Einwirkung von Brom auf Camphen nach der Wallach'schen Methode im Rückstande, welcher nach der Wasserdampfdestillation bleibt, aufgefunden; auch erhielt er es durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bromcamphen. Schmp. 90° .

Dasselbe Dibromid erhält man nun, wenn man Camphen in Eisessig löst, auf 1 Atom Camphen 2 Atome Brom hinzusetzt und hierauf das Reactionsproduct in Wasser gießt. Es fällt sofort ein schweres, alsbald erstarrendes Oel aus; dasselbe hat das spec. Gewicht 1.52, und $n_D = 1.53$. Löst man das Oel in siedendem Alkohol, so krystallisirt nach einiger Zeit zu 50 pCt. das Camphendibromid, Schmp. 90° , aus. Dasselbe zeigt genau sowie das Ausgangsmaterial in alkoholischer Lösung eine schwache Rechtsdrehung. Im Vacuum siedet das Dibromid völlig unzersetzt bei $153-155^{\circ}$ unter 15 mm. Auch lässt sich das Dibromid vom Schmp. 90° fast unzersetzt, wenn auch nur langsam, mit Wasserdämpfen übertreiben. Schon hieraus folgt die wichtige Thatsache, dass bei der Bromirung des Camphens das Bromcamphen primär entsteht und nicht etwa erst aus dem Camphendibromid während der Destillation mit Wasserdämpfen. Im Gegentheil, der Bromwasserstoff im Camphendibromid sitzt verhältnissmässig fest und lässt sich erst bei der Destillation mit Chinolin abspalten. Es entsteht hierbei Bromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$, welches dieselben Eigenschaften zeigte wie obiges Bromcamphen. Für die Constitution des Camphendibromids könnte man nun nach obiger Formel des Bromcamphens folgende annehmen:

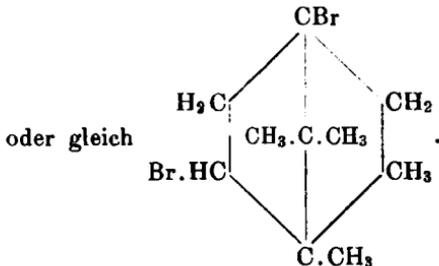
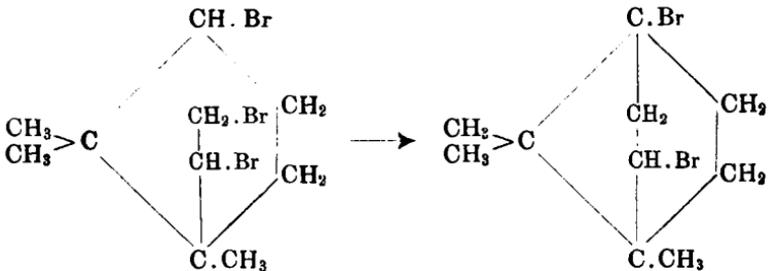


Aus einem derartigen Körper müsste alkoholische Kalilauge Bromwasserstoff unter Regenerirung von Camphen abspalten. Kocht man jedoch Camphendibromid mit alkoholischer Kalilauge $\frac{1}{2}$ Std. am Rückflusskühler, so gewinnt man Camphendibromid unverändert zurück. Reducirt man ferner Camphendibromid mit Natrium und Alkohol, so erhält man einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, welcher inactiv ist, den Schmp. 152° , den Sdp. 160° hat und in nichts bisher von dem Dihydrocamphen aus künstlichem Campher, $C_{10}H_{17}Cl$, zu unterscheiden ist. Hieraus muss man nun, wenn etwa bei keiner Prämisse

eine Täuschung vorliegt, mit Nothwendigkeit folgern, dass wir im Camphendibromid bereits wiederum das Kohlenstoffskelett des künstlichen Camphers, $C_{10}H_{17}Cl$, also des Camphers, vor uns haben. Es muss demnach bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bromcamphen eine Rückwärtsbildung des Camphentypus in den Camphertypus, genau so wie vom Pinentypus in den Camphertypus stattgefunden haben. In der That liegen nun in beiden Fällen ähnliche Verhältnisse vor; im Pinen haben wir einen Vierring gewissermaassen im Sechsring, im Camphen gewissermaassen einen Vierring im Fünfring, indem wir ihn nur etwas anders wie oben schreiben.



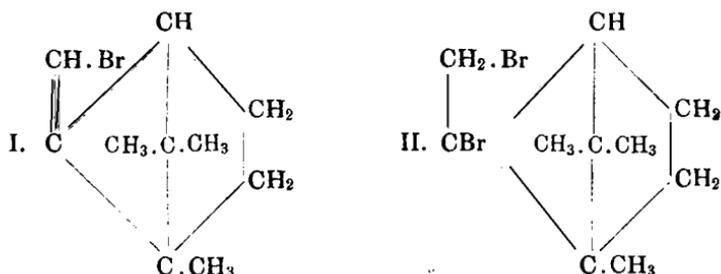
Durch Sprengung des Vierrings durch Bromwasserstoff und gleichzeitige Anlagerung von Bromwasserstoff an die doppelte Bindung entsteht ein Dibromhydratbromcamphen, welches in statu nascendi unter Abspaltung von Bromwasserstoff genau so wie beim Pinen das Kohlenstoffskelett des Camphers aufrichtet, also folgendermassen:



Bei dieser Rückbildung des Camphertypus aus dem Camphen-
typus gelegentlich der Bildung des Camphendibromids aus Bromcam-
phen haben wir das erste Beispiel für eine Umwandlung, der wir in
Folgendem noch häufig begegnen werden.

Bei obiger Darstellung nach der Eisessigmethode gewinnen wir
ein zweites Dibromid, welches jedoch bisher auf keine Weise fest zu
erhalten war. Der Siedepunkt desselben liegt ebenfalls bei 15 mm
bei 154°. Es ist daher möglich, dass wir es mit einer Raumisomerie
zu thun haben; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass dem flüssigen
Dibromid eine andere Constitution zukommt als dem festen Dibromid.

Ich brauche wohl nicht hinzuzufügen, dass man dem Bromcam-
phen die Formel I und dem Dibromid Formel II geben könnte.



Dann bliebe aber die Schwierigkeit der Bildung des Dihydro-
camphens bei der Reduction durch Natrium und Alkohol bestehen.

Camphenbromhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{HBr}$.

Camphenchlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{HCl}$.

Während vom Pinen sowohl das Chlorhydrat (Schmp. 125°),
als das Bromhydrat (Schmp. 90°), als auch das Jodhydrat (Schmp.
—6°) bekannt sind, hat man auf das Camphen bisher nur Chlor-
wasserstoff (Chlorhydrat: Schmp. 155°) und Jodwasserstoff einwirken
lassen; das Camphenjodhydrat konnten Wagner und Brickner
(loc. cit.) bisher nur flüssig erhalten. Das Camphenbromhydrat ist
noch unbekannt.

Lässt man in der üblichen Weise Bromwasserstoff auf eine ab-
solut alkoholische Lösung vom Camphen einwirken, so gelangt man
zu einem Bromhydrat in quantitativer Ausbeute. Jedoch gelingt es
nicht immer, dasselbe fest zu erhalten, namentlich fällt es aus Al-
kohol gewöhnlich ölig aus. Gelingt es, dasselbe durch sofortiges
starkes Abkühlen aus seinen Lösungsmitteln auszuscheiden, so er-
hält man sehr schön ausgebildete Krystalle vom Schmp. 133°.

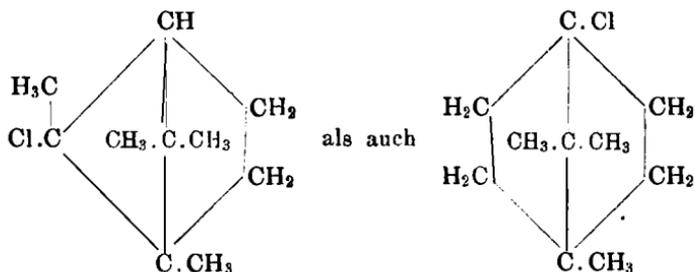
$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$. Ber. C 55.30, H 7.83, Br 36.87.

Gef. » 55.39, » 7.83, » 35.94.

Zweifellos liegt Camphenbromhydrat, $C_{10}H_{16} \cdot HBr$, vor. Alkalien in alkoholischer Lösung spalten sofort Bromwasserstoff unter Regenerirung von Camphen ab. Ebenso konnte bei der Behandlung des Bromhydrates mit Natrium und Alkohol im Wesentlichen nur Camphen erhalten werden; die Abspaltung von Bromwasserstoff geht also leichter von Statten, als die Substitution von Brom durch Wasserstoff. Diese eventuelle Halogensubstitution durch Wasserstoff ist von fundamentaler Bedeutung für die Frage, ob wir bei diesen Halogenwasserstoffderivaten des Camphens noch den Camphenring haben, oder uns schon wieder im Campherring befinden. Da die Chlorwasserstoffabspaltung schwerer vor sich zu gehen pflegt, so wurden die Versuche mit Camphechlorhydrat angestellt.

Das Camphenchlorhydrat kann man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Camphen, welcher in absolutem Alkohol gelöst ist, erhalten, oder aus dem in gleicher Weise behandelten Isorneol.

Reducirt man dieses Chlorid mit Natrium und Alkohol, so erhält man ein Kohlenwasserstoffgemisch, welches bei 95° schmilzt; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessig lässt sich das Camphen aus diesem Gemisch entfernen; es bleibt $C_{10}H_{18}$ übrig, Schmp. 150° , welches in keiner Weise bisher von dem Campher-Dihydrocamphen zu unterscheiden war; nur die zuerst auskrystallisirenden Antheile zeigten ein etwas anderes krystallographisches Aussehen. Es ist demnach ev. anzunehmen, dass wir in den Halogenwasserstoffadditionsproducten beide Formen haben, sowohl



Camphenäthyläther, $C_{10}H_{17} \cdot OC_2H_5$.

Isorneol, $C_{11}H_{18}O$.

Es war interessant festzustellen, wie sich das Camphen Aethylalkohol gegenüber verhalten würde bei Gegenwart von concentrirten Säuren, ob eventuell — genau so wie bei der Bildung des Isobornylacetates aus Camphen, Essigsäure und Schwefelsäure — die Elemente der Essigsäure, in vorliegendem Falle die Elemente des Alkohols sich anlagern lassen. Der Versuch hat die Vermuthung bestätigt.

7 g concentrirter Schwefelsäure wurden in 50 g absolutem Alkohol aufgelöst, Camphen hinzugefügt und das Ganze mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Giesst man nunmehr in Wasser und äthert aus, so erhält man nach Entfernung des Aethers ein leicht flüssiges Oel von folgenden Eigenschaften. Sdp. ca. 200°.

Vol. Gewicht 0.895.

$n_D = 1.4589$.

$C_{10}H_{17}.OC_2H_5$. Ber. C 79.12, H 12.09.

Gef. » 79.61, » 12.34.

Der Körper lässt sich unzersetzt über Natrium destilliren. Wir haben es daher unzweifelhaft mit dem Camphenäthyläther zu thun. Ich halte denselben für identisch mit dem Aethyläther, den Bertram und Walbaum¹⁾ aus Isoborneol und Aethylschwefelsäure erhalten haben; bei dieser Reaction muss demnach die Bildung des Camphens vorausgehen. Meines Wissens ist die Entstehung eines Aethers aus einem Terpen auf diese Weise in fast quantitativer Ausbeute der erste bis dahin bekannte Fall in der Terpenchemie und muss zweifellos ihren Grund in der eigenthümlichen Constitution des Camphens haben. Versuche, die mit anderen Pseudo-Terpenen, mit Nopin und Sabinen, angestellt wurden, ergaben bisher allerdings auch Aether, aber nur in geringer Ausbeute; Limonen wurde fast gänzlich polymerisirt.

Es ist wohl ohne Weiteres anzunehmen, dass der Camphenäthyläther dieselbe Constitution besitzt wie das Isoborneol, zu dessen Erforschung folgende Versuche angestellt wurden.

Entdeckt wurde das Isoborneol von Bertram und Walbaum als neuer Körper (loc. cit.); sie sowohl wie andere Forscher sprachen denselben als stereochemisches Isomeres des Borneols an. Durch die Behandlung mit Zinkstaub, welche das Isodihydrocamphen²⁾ ergab, wurde jedoch von mir die tertiäre Natur dieses Alkohols nachgewiesen.

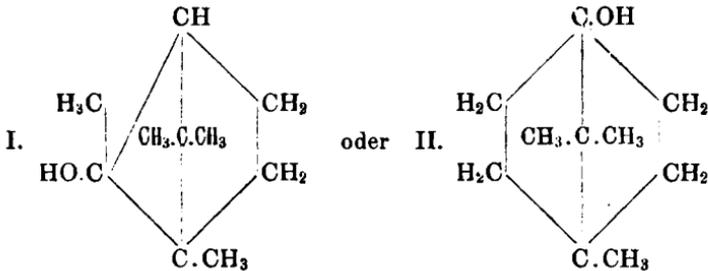
Oxydirt man mit Bichromat und Schwefelsäure, so erhält man Campher aus dem Isoborneol, wenn auch nicht in guter Ausbeute. Auf folgende Weise lässt sich jedoch Isoborneol gut in Campher überführen. Man löst Isoborneol in Eisessig und setzt unter Kühlen und Umschütteln die berechnete Menge von feingepulvertem Kaliumpermanganat hinzu.

Nach beendeter Reaction macht man alkalisch und destillirt mit Wasserdämpfen ab. Der übergende Körper erstarrt sofort, schmilzt bei 175° und ist in allen seinen Eigenschaften mit dem Campher

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 49, 1.

²⁾ Diese Berichte 33, 774.

identisch. Für das Isoborneol kommen nun nach obiger Camphenformel folgende zwei Formeln in Betracht:



Im ersteren Falle sind wir noch im Camphertypus, das Isoborneol muss in diesem Falle optisch activ sein und reducirt einen anderen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ als das Dihydrocamphen, Schmp. 154° , des Camphertypus geben.

Im zweiten Falle befinden wir uns im Camphertypus, Isoborneol muss inactiv sein und, reducirt, das bekannte Campher-Dihydrocamphen geben. Nichtsdestoweniger glaube ich, dass wir im Isoborneol ev. beide obige Modificationen haben; weitere Versuche über die Entscheidung dieser Frage sind im Gange. Die Entstehung des Camphers in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat ist in beiden Fällen ohne Weiteres verständlich; der Uebergang des tertiären Alkohols Isoborneol in das Keton Campher $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ durch Oxydation ist vollkommen analog dem Uebergang des tertiären Alkohols Linalool durch Oxydation in saurer Lösung in den Aldehyd Citral (Geranial) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, wie er seiner Zeit von mir ausgeführt wurde¹⁾. In beiden Fällen muss eine Wasser-Anlagerung und -Abspaltung unter gleichzeitiger Oxydation statthaben. Bei Formel I des Isoborneols muss der Vierring in bekannter Weise aufgehen und der Fünfring des Camphertypus aufgerichtet werden. Bei Formel II muss zuerst Brückenbindung stattfinden, der gebildete Dreiring sofort wieder aufgehen unter gleichzeitiger Oxydation und Bildung des Camphers.

Vorstehende Untersuchungen und Ausführungen sollen in ihrem neu herbeigeschafften Material die grosse Anzahl der Camphenverbindungen klären und in den theoretischen Formelbildern von gleichem Gesichtspunkte zusammenfassen. Als wichtigstes Ergebniss betrachte ich die Erkenntniss, dass wir im Camphen ein anderes Kohlenstoffskelett haben als im Campher, betrachte ich ferner den Nachweis, dass wir sowohl Uebergänge aus der Campherreihe in die Camphenreihe, als auch umgekehrt haben; die vielfach aufgefundenen Differenzen in den Schmelzpunkten der Halogenderivate dürften darauf zurückzuführen

¹⁾ Diese Berichte 25, 1188.

sein, dass die Verbindungen nicht absolut rein sind, sondern ein Gemenge von Verbindungen darstellen, die theilweise dem Camphentypus, theilweise dem Camphertypus angehören. Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, ölige Gemische, deren Schmelzpunkte sichtlich sehr nahe zusammenfallen, zu trennen und die einzelnen Bestandtheile rein darzustellen, und namentlich durch ihre krystallographische Untersuchungen sie als besondere chemische Individuen zu kennzeichnen. Die grosse Schwierigkeit der Forschung auf dem Gebiete der Terpenchemie wegen der eminent leichten Umlagerung bedingt nur ein langsames Fortschreiten in der Erkenntniss der Constitution der einzelnen Moleküle, zwingt aber andererseits dazu, die thatsächlichen Resultate bald zur allgemeinen Kenntniss zu bringen, damit die anderen Forscher bei der Bearbeitung der gleichen Aufgabe die gewonnenen Resultate mit in Betracht ziehen können.

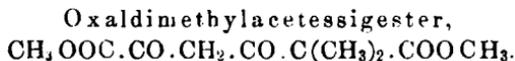
Greifswald, im November 1900.

568. M. Conrad: Ueber Oxaldialkylacetessigester.

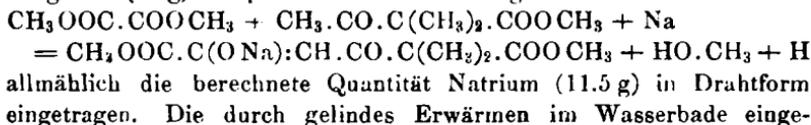
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der forstl. Hochschule Aschaffenburg].

(Eingegangen am 26. November).

In den früheren Abhandlungen über δ -Dimethylävalinsäure¹⁾, γ -Acetyldimethylacetessigester²⁾ und Cyandimethylacetessigester³⁾ handelte es sich darum, ein Wasserstoffatom der Acetylgruppe des Acetessigesters durch verschiedene organische Reste zu ersetzen und dadurch zu Körpern zu gelangen, die hisher garnicht oder nur schwierig zugänglich waren. Die hierbei erzielten Erfolge veranlassten mich, in der bezeichneten Richtung noch weiter vorzugehen und das von W. Wislicenus⁴⁾ für die Synthese von Oxalessigsäure usw. angegebene Verfahren auch beim Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigester anzuwenden.



Zur Darstellung dieses Esters wird in eine ätherische Lösung äquimolekularer Mengen von Methyloxalat (59 g) und Dimethylacetessigester (72 g) entsprechend der Gleichung



¹⁾ Diese Berichte 30, 864.

²⁾ Diese Berichte 31, 1339.

³⁾ Diese Berichte 32, 137.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 246, 306; 285, 1.