

mit Aether direct rein erhalten werden. Da es sich sehr gut zur Reindarstellung der Acetylverbindung selbst eignet, stellt man letztere mit Vortheil aus dem salzsauren Salz dar. Das Salz wird zu diesem Zweck in Wasser gelöst und die freie Acetylverbindung durch Pottasche abgeschieden.

Aus Benzol umkrystallisirt, erhält man sie in schönen, farblosen Kryställchen vom Schmp. 170.5°. Dieselben lösen sich in Eisessig und Alkohol sehr leicht, in Aceton ist die Löslichkeit etwas geringer. In Benzol, Aether und Benzin dagegen sind sie schwer löslich bezw. unlöslich.

0.1521 g Sbst.: 0.3908 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.1307 g Sbst.: 18.4 ccm N (12°, 750 mm).

C₁₅H₁₃N₃O. Ber. C 71.64, H 5.22, N 16.77.

Gef. » 71.31, » 5.13, » 16.64.

11. Hans Rupe und Gunnar Frisell: Cinnamal-campher und seine Reductionsproducte.

(Eingegangen am 12. December 1904.)

Die vor einiger Zeit von dem Einen von uns mitgetheilten Untersuchungen über den Einfluss der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen¹⁾ bedürfen nach allen Seiten hin der Erweiterung. Es war vor allem wünschenswerth, nicht nur Verbindungen an und für sich optisch inactiver Substanzen mit dem optisch activen Menthol (Mentholester) zu bearbeiten, sondern auch solche Körper zu berücksichtigen, welche den optisch activen Complex in engerer, unmittelbarer Verbindung mit dem die Doppelbindung enthaltenden Theile hatten. Solche Substanzen sind vornehmlich in der Terpenreihe zu finden, und es wurde vor kurzem schon eine Arbeit über das Drehungsvermögen der Citronellidensäure und des Citronelliden-acetons von Rupe und Lotz²⁾ veröffentlicht. In Folgendem soll eine Untersuchung über ein optisch actives Terpenderivat mit zwei doppelten Bindungen, des Cinnamal-camphers, mitgetheilt werden.

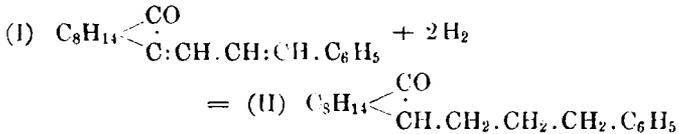
Die Condensation von Campher mit aromatischen Aldehyden ist von Haller und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden³⁾. Der Cinnamal-campher ist von ihm auch schon dargestellt worden; im Gegensatz zu allen anderen Körpern dieser Reihe, welche sich durch

¹⁾ Rupe, Ann. d. Chem. 327, 157 [1903].

²⁾ Rupe und Lotz, diese Berichte 36, 2796 [1903].

³⁾ Haller, Compt. rend. 113, 22.

grosses Krystallisationsvermögen auszeichnen, ist er als ein Oel beschrieben worden, das nicht krystallisiren wollte, und es schien zweifelhaft zu sein¹⁾, ob hier überhaupt ein normales Condensationsproduct vorlag. Nachdem Professor Haller uns in liebenswürdigster Weise die Ausarbeitung dieses Themas überlassen hatte, gelang es uns, durch Aenderung seiner Arbeitsweise den Cinnamal campher (I) in krystallisirender Form zu erhalten. Mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung entstand daraus ein öliges Reductionsproduct; unsere Erwartung jedoch, dass die Reduction der beiden conjugirten Doppelbindungen in normaler Weise verlaufen sei, wurde nicht erfüllt, denn es war nicht eine neue Doppelbindung entstanden in der β,γ -Stellung, also ein Phenyl- β,γ -propylencampher, sondern beide Doppelbindungen wurden reducirt, unter Bildung einer gesättigten Verbindung, des γ -Phenylpropyl camphers (II).



Es gelang auf keine Weise, Bromwasserstoff oder Brom anzulagern; vor allem aber war das Reductionsproduct gegen Permanganat äusserst beständig, während die zum Vergleiche herangezogenen Verbindungen dieser Art, welche nachweislich Doppelbindungen enthalten (wie Benzalcampher und der unten beschriebene Diphenylpropylen-dicampher), leicht mit Permanganat reagirten. Als schliesslich eine Oxydation erzwungen wurde, entstanden nur Benzoes- und Campher-Säure. Auch das Studium der optischen Eigenschaften des Reductionsproductes, verglichen mit denen des Cinnamal-camphers selbst, führte zu dem gleichen Ergebnisse. Die Bestimmung der Refraction zwar war nicht von erheblichem Nutzen, denn bei solchen Verbindungen mit grossen Molekelgewicht ist der für 1 oder 2 Doppelbindungen zu findende Unterschied zu klein, er fällt in die für derartige Messungen erlaubte Fehlergrenze. Dagegen wird der chemische Befund durch die Untersuchung des Rotationsvermögens gestützt. Der Cinnamalcampher hat ein viel kleineres Drehungsvermögen als der Benzalcampher von Haller, Benzalcampher: $[\alpha]_D = +421.25^\circ$, Cinnamalcampher: $[\alpha]_D = +296.11^\circ$, und dies könnte zunächst auffallen, da, wie an dem Beispiele der Sorbinsäure²⁾ gezeigt wurde, zwei conjugirte Doppelbindungen einen bedeutend verstärkenden Einfluss auf das Drehungsvermögen ausüben. Das enorm hohe Drehungsvermögen des Benzalcamphers rührt, wie schon früher von Rupe hervorgehoben

¹⁾ Privatmittheilung von Prof. Haller.

²⁾ Rupe, loc. cit. 178.

wurde¹⁾, von dem directen Zusammenwirken der beiden ungesättigten Systeme: Doppelbindung und Phenylrest, her, welche das asymmetrische Kohlenstoffatom unmittelbar beeinflussen²⁾. Im Cinnamcampher haben wir zwei Doppelbindungen mit dem Phenylreste combinirt, aber der Letztere wirkt nicht mehr unmittelbar auf den asymmetrischen Complex ein.

Es geht aus allen Versuchen über den Einfluss negativer Reste auf das Drehungsvermögen hervor, dass diese Reste nur in der Nähe des asymmetrischen Complexes eine starke Wirkung auf diesen ausüben; je weiter sie sich aber vom asymmetrischen Complex entfernen, um so schwächer wird der Einfluss, ja er kann sogar von der γ, δ -Stellung an ein gewissermaassen negativer werden, sodass die dermaassen substituirten Körper schwächer drehen können als das überhaupt nicht substituirte Ausgangsmaterial.

Der grosse Einfluss der Stellung der Phenylgruppe lässt sich noch klarer zeigen, wenn man die Cinnamänyl-acrylsäure mit der Sorbinsäure vergleicht, wobei man sich die Methylgruppe durch den Phenylrest ersetzt denken kann:

Capronsäurementhylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}$. . .	— 64.86°
Phenylvaleriansäurementhylester ³⁾ , $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}$. . .	— 33.86°
Hydrosorbinsäurementhylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}$. . .	— 65.11°
δ -Phenyl- β, γ -pentensäurementhylester ³⁾ , $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}$	— 47.54°
Sorbinsäurementhylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOR}$	— 88.53°
Cinnamänylacrylsäurementhylester ³⁾ , $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOR}$. . .	— 75.14°
Essigsäurementhylester ⁴⁾	— 79.42°
Benzoösäurementhylester	— 90.9°
Propionsäurementhylester	— 75.51°
Phenylessigsäurementhylester	— 69.57°

¹⁾ Rupe, loc. cit. 167.

²⁾ Alle Atomcomplexe, welche das Drehungsvermögen wesentlich verstärken, sind negativer oder ungesättigter Art. Die Gruppe $\text{CH} \cdot \text{CH}$ und der Phenylrest wirken am stärksten; reducirt man sie zu gesättigten Formen, so wirken sie kaum mehr verstärkend. Die CO-Gruppe hat einen bedeutenden Einfluss auf das Drehungsvermögen, die CH_2 -Gruppe einen sehr geringen, und die Nitrogruppe verstärkt mehr als die Amidogruppe (Letzteres nach einer Beobachtung von Guye und Chavanne, Bull. soc. chim. [3] 15, 177). Man hat hier einen directen Parallelismus mit den »chromophoren« Gruppen und wird vielleicht einmal von »drehungsverstärkenden« (»gyrophoren«) Gruppen sprechen können.

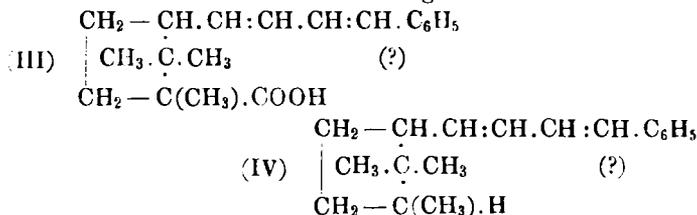
³⁾ Münter: Ueber den Einfluss der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen einiger optisch activer hydrocyclischer und Benzol-Derivate. Dissertation, Basel 1904.

⁴⁾ Tschugaeff, diese Berichte 31, 1778 [1898].

Hieraus ergibt sich, dass der Phenylrest, der in der Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms ausserordentlich stark wirkt, in weiterer Entfernung seinen Einfluss völlig verliert.

Das Reductionsproduct, der γ -Phenylpropyl-campher, hat das kleine Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +66.35^\circ$, der Einfluss der Reduction ist also auch hier ein sehr starker. Wir möchten darauf hinweisen, dass, während die Differenz zwischen der Rotation des Benzalcamphers ($[\alpha]_D = 421.25^\circ$) und des Benzylcamphers ($[\alpha]_D = 181.82^\circ$) gleich 239.43° ist, der Unterschied zwischen Cinnamal-campher ($[\alpha]_D = 296.11^\circ$) und seinem Reductionsproducte ($[\alpha]_D = 66.35^\circ$): 229.7° beträgt. Diese Drehungsdifferenz ist früher von Rupe¹⁾ als »Hydrirungsdrehung« bezeichnet worden; wie man sieht, ist sie für beide Klassen von Verbindungen nur wenig verschieden, und das scheint uns noch ein wichtiger Beweis dafür zu sein, dass das neue Reductionsproduct keine Doppelbindungen mehr besitzt.

Wir versuchten nun, partielle Reductionsproducte des Cinnamalcamphers zu erhalten, indem wir an diesen Bromwasserstoff anzulagern und das Hydrobromid zu reduciren beabsichtigten. Allein die Einwirkung von Bromwasserstoff erfolgt augenscheinlich nur unter Aufspaltung des Campherringes, wie Aehnliches Haller und Minguin²⁾ schon beim Benzalcampher gefunden haben, denn bei der Behandlung des mit Bromwasserstoff im Rohr bei 100° gewonnenen öligen Hydrobromides mit Zinkstaub und Eisessig erhielten wir eine Säure (III) und einen zweiten Körper, der sauerstofffrei und in Soda unlöslich war (IV) und unter Abspaltung von Kohlensäure aus dem ersten entstanden war³⁾; da beide durch Permanganat energisch angegriffen wurden, so ist in ihnen noch eine ungesättigte Seitenkette anzunehmen; es kommen ihnen also wahrscheinlich folgende Formeln zu:



¹⁾ Rupe, loc. cit. 187. Den grossen Einfluss, den zwei Doppelbindungen gegenüber einer einzigen haben, erkennt man, wenn man das Drehungsvermögen des Aethylenamphers, $\text{C}_8\text{H}_{14} < \overset{\text{CO}}{\text{C}} : \text{CH} . \text{CH}_3$: $[\alpha]_D = +118^\circ$ (Minguin, Compt. rend. 138, 577 [1904]), mit dem des Cinnamal-camphers vergleicht.

²⁾ Haller und Minguin, loc. cit. 130, 136.

³⁾ Auch Haller und Minguin fanden bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzalcampher einen in Soda unlöslichen Körper, den sie jedoch nicht weiter untersuchten.

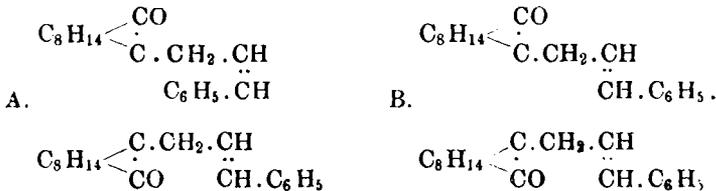
(denn die Analysenzahlen stimmen besser auf zwei Doppelbindungen als auf eine).

Wir reducirten nun den Cinnamalcampher mit Zinkstaub in kochender Eisessiglösung. Dabei entstanden drei Körper, die wir mit A, B, C bezeichnen. Alle drei hatten das doppelte Molekelgewicht des Cinnamalcamphers; es ist also eine Condensation zweier Campherreste eingetreten, wie Harries¹⁾ eine solche schon bei der Reduktion ungesättigter Ketone (mit je einer Doppelbindung auf einer Seite der Carbonylgruppe) beobachtet hat. A und B enthalten noch Doppelbindungen, da sie Brom und Bromwasserstoff addiren und von Permanganat lebhaft angegriffen werden. Die beiden Körper sind isomer; ihre Isomerie kann geometrische, optische oder eine Combination der beiden sein.

Bei der Einwirkung von Brom liefern beide das gleiche Dibromid, indem zuerst vermuthlich Addition von 4 Atomen Brom und dann Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff erfolgt.

Behandelt man dieses Bromid mit Zinkstaub und Eisessig, so entsteht nur der Körper A, gleichgültig, ob das Bromid von A oder B herrührte. Bromwasserstoff vereinigt sich leicht in der Kälte mit A und B; aus jeder der beiden Verbindungen entstehen je zwei unter einander identische Hydrobromide, die wir mit α und β bezeichnen; sie enthalten keine Doppelbindungen mehr. Wird in diesen — durch Zinkstaub und Eisessig — das Brom durch Wasserstoff ersetzt, so erhält man zwei neue Reductionsproducte, die ebenfalls keine Doppelbindungen mehr besitzen, aus dem Hydrobromid α die Verbindung R_α , aus dem Hydrobromid β die Verbindung R_β .

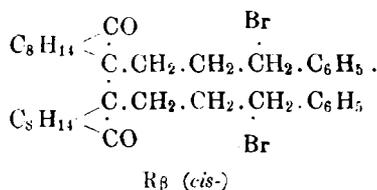
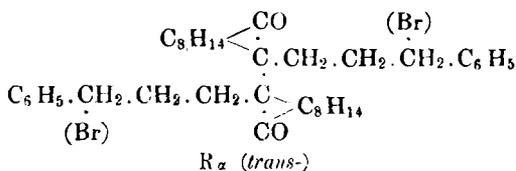
Alle diese Beobachtungen scheinen uns dafür zu sprechen, dass hier ein Fall von geometrischer Isomerie vorliegt. Wir können erstens dem Körper A die Formel der *cis-trans*-, dem Körper B die Formel der *cis*-Verbindung geben:



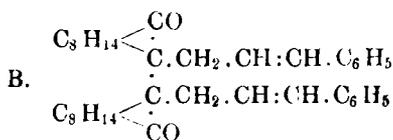
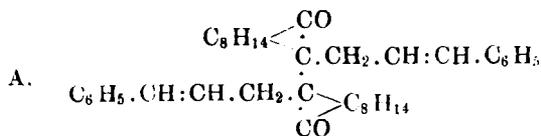
Während der intermediären Bildung des gesättigten Bromadditionsproductes kann dann B sich in die begünstigte *trans*-Form drehen, sodass nach der Bromwasserstoff-Abspaltung aus beiden nur ein Dibromid von der *trans*-Form entstanden ist. Bei der Anlagerung von Bromwasserstoff sollte man dasselbe erwarten, das heisst Bildung

¹⁾ Harries, Ann. d. Chem. 296, 295.

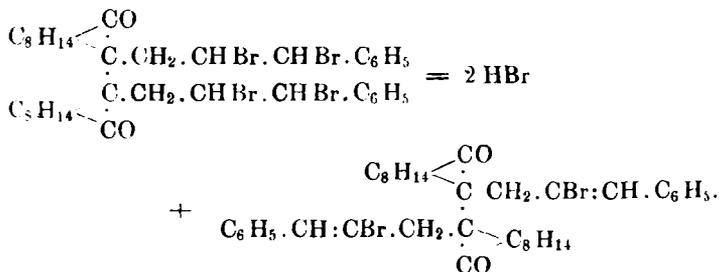
nur eines Hydrobromids aus den beiden Reduktionsproducten. Will man hier die wenig wahrscheinliche Annahme nicht machen, dass gleichzeitig das Hydrobromid der *trans*- und der *cis*-Form entsteht, so bleibt folgende Annahme übrig, der wir den Vorzug geben. Bei der Bromwasserstoffaddition erhalten wir aus A und B jedesmal zwei gesättigte Hydromide α und β , und daraus durch Reduction die beiden entsprechenden bromfreien Verbindungen, deren Isomerie nach Art der *symm.*-Dialkylbernsteinsäuren aufzufassen ist:



Es kämen dann den beiden Reduktionsproducten des Cinnamalcamphers A und B folgende Formeln zu:



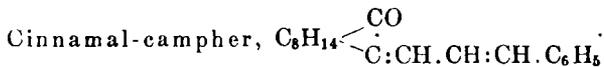
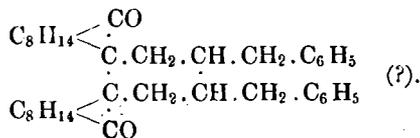
und die Anlagerung und Abspaltung von Brom geht folgendermaassen vor sich, indem dabei aus B die Form A entsteht:



Wir haben dann einfach bei der Bildung des Bromids einen Uebergang von der einen Form zur anderen anzunehmen.

Versucht man, die Isomerie dieser Substanzen auf optische Isomerie zurückzuführen, so haben wir zunächst in den beiden Campher-kernen zwei Paare von unter sich structurell identischen, asymmetrischen Kohlenstoffatomen mit gegebenem Vorzeichen, welch' Letzteres nicht weiter in Betracht kommt. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wird, wegen Vereinigung von zwei Resten, ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom eingeführt, dass nun in + und - auftreten kann. In Folge dessen können im Ganzen drei neue, optisch isomere Körper auftreten. Nun können bekanntlich aus zwei Spiegelbild-Isomeren zwei Paare unter sich identischer Additionsproducte entstehen, wie dies experimentell ja besonders von Wallach gefunden worden ist, z. B. bei dem klassischen Beispiele der Limonen-Additionsproducte. Es können diese Verhältnisse jedoch nicht zum Vergleiche herangezogen werden, da die Körper A und B keine Spiegelbild-Isomeren sind (sie zeigen verschiedenes optisches Drehungsvermögen, verschiedenen Schmelzpunkt und nicht die gleiche Löslichkeit).

Was nun den dritten, bei der Reduction des Cinnamalcamphers mit Zinkstaub und Eisessig entstehenden Körper C betrifft, so lässt sich über ihn nur wenig sagen, da die vorhandene Menge desselben zu einer ausführlichen Untersuchung nicht genügt. Er scheint keine doppelte Bindung mehr zu enthalten, da er mit Brom, Bromwasserstoff und Permanganat nicht reagirt. Er besass in kalter Eisessiglösung das hohe Molekelgewicht der Dicumpherderivate, in kochendem Benzol oder Chloroform aber nur das halb so grosse. Die gefundenen Analysenzahlen stimmen am besten auf eine den beiden Dicumphern A und B isomere Verbindung $C_{38}H_{46}O_2$; da dies jedoch wegen des Fehlens von Doppelbindungen ausgeschlossen ist, ein ganz hydrirter Diphenylpropyl-di-campher, $C_{38}H_{50}O_2$, dagegen eine von den gefundenen Analysenzahlen schon ziemlich beträchtlich abweichende Zusammensetzung hätte, so bleibt vielleicht die Annahme eines Körpers $C_{38}H_{48}O_2$ möglich:



Es gelingt nur unter genauester Befolgung der hier mitgetheilten Arbeitsweise, krystallisirende Cinnamal-campher in einigermaassen befriedigender Ausbeute zu erhalten.

In einem mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben von 1 L Inhalt wurden 150 g Campher in 400 g über Natrium getrocknetem Toluol gelöst und unter Erwärmen auf 100–110° 15 g Natrium in Stückchen allmählich zugegeben. Als alles Natrium aufgelöst war, wurde die tiefbraun gefärbte Lösung eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten bildeten sich zwei Schichten, eine untere, krystallinische von Natriumcampher, und eine obere, flüssige. Diese wurde abdecantirt und der rückständige Natriumcampher mit kleinen Mengen über Natrium getrocknetem Benzol nachgewaschen.

Der aus 150 g Campher erhaltene Natriumcampher wurde in einem mit mechanischem Rührwerk versehenen, 2 L fassenden Stutzen mit 1.5 L über Natrium getrocknetem Toluol angerührt. Dann wurden unter stetigem Rühren und starker äusserer Kühlung¹⁾ aus einem Tropftrichter tropfenweise 120 g frisch destillirter Zimmtaldehyd zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das beinahe fest gewordene Reactionsproduct in Wasser gegossen.

Neben unverändertem Campher, Zimmtaldehyd und grösseren Mengen von Borneol sind in der Reactionsmasse vorhanden: Cinnamalcampher, Zimmtsäure und Zimmtalkohol.

Die wässrige Schicht wurde von der Toluollösung getrennt und Letztere mit Wasser gewaschen, unter Anwendung eines mechanischen Rührwerks, bis die Waschwässer neutral reagirten. Sie wurden sämmtlich mit der von Toluol getrennten wässrigen Schicht vereinigt (Lösung A). Die Oelschicht wurde jetzt mit Wasserdampf destillirt: zuerst ging Toluol, dann Campher und Borneol und schliesslich Zimmtaldehyd über. Die Destillation wurde unterbrochen, als der austretende Wasserdampf nicht mehr nach Campher roch, was nach ca. 6 Stunden der Fall war.

Lösung A wurde angeäuert, wodurch eine gelblich-weiße Fällung entstand; diese wurde abgesaugt und die Lösung ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde mit der Fällung zusammen wiederholt aus kochendem Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz bildete schöne monokline Säulen vom constanten Schmp. 133° und besass alle Eigenschaften der Zimmtsäure.

Destillationsrückstand B wurde vollständig ausgeäthert, die Aetherlösung über Chlorcalcium getrocknet und der Aether dann abdestillirt. Der Aetherrückstand wurde schliesslich unter vermindertem Druck der fractionirten Destillation unterworfen²⁾. Diese ergab bei 11 mm drei Fractionen:

1. 130–140°, 2. 140–223°, 3. 225–240°.

¹⁾ Wenn man nicht für gute Kühlung sorgt, so tritt Verharzung ein, und die Ausbeuten an Cinnamalcampher werden bedeutend vermindert. Die Temperatur der Reactionsmasse darf 15° nicht übersteigen.

²⁾ Wenn man Cinnamalcampher unter vermindertem Druck destillirt, so geht derselbe als äusserst zähflüssiges Oel über. Dadurch wird das Ansatzrohr des Fractionirkolbens leicht verstopft, und das Abtropfen ein so langsame, dass die Druckverminderung im Destillirkolben grossen Schwankungen ausgesetzt ist, was Stossen und unregelmässiges Sieden zur Folge hat. Diesen Uebelstand haben wir auf einfache Weise dadurch vermieden, dass wir ca. 3 cm oberhalb der Mündung am Ansatzrohr des Destillirkolbens eine seit-

Aus Fraction 1. wurden durch Abkühlung in einer Kältemischung lange, dünne Krystallnadeln erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmp. 33° zeigten. Sie waren ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und rochen hyacinthenähnlich. Sie zeigten also die charakteristischen Eigenschaften des Zimmtalkohols.

Die Fraction 2. wurde nicht näher untersucht, da es nicht möglich war, irgend ein constant siedendes oder krystallisirendes Product zu isoliren.

Die Fraction 3. wurde in der doppelten Menge heissen Alkohols gelöst und in einer Kältemischung abgekühlt. Nach einigen Stunden hatte sich die Lösung in einen dicken Krystallbrei verwandelt.

Die Krystallmasse wurde abgesaugt, auf einem Thonteller getrocknet und wieder aus 10 Th. Alkohol umkrystallisirt. In dieser Weise wurden ca. 30 g reiner Cinnamal-campher vom Schmp. $88-89^{\circ}$ erhalten, daneben 30—35 g Zimmtsäure und 20 g Zimmtalkohol.

Cinnamal-campher stellt in reinem Zustande gelbe, bernsteinähnliche Sphenoëder dar; er schmilzt bei $88-89^{\circ}$ und siedet unter 11 mm Druck bei $227-228.5^{\circ}$, unter 0.5 mm Druck (Kathodenlicht) bei 159° .

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform.

0.1376 g Subst.: 0.4326 g CO_2 , 0.1047 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 8.27.

Gef. » 85.75, » 8.45.

Molekulargewichtsbestimmung:

1. Siedepunkterhöhung in Aceton:

0.2038 g Subst.: 12.4052 g Aceton, $E = 0.105^{\circ}$. Gef. Mol.-Gew. = 267.5.

2. Gefrierpunktserniedrigung in Benzol:

0.1564 g Subst.: 11.960 g Benzol, $D = 0.250^{\circ}$. Gef. Mol.-Gew. = 264.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. M 256.

Die Messung des optischen Drehungsvermögens ergab:

1. In Benzol:

Substanz	1.3062 g
Benzol	11.6544 »
p	= 10.07 pCt.
d_4^{20}	= 0.89529
α_D	= + $24^{\circ}19'$
$[\alpha]_D$	= + 269.74°

2. In Chloroform:

Substanz	2.2955 g
Chloroform	20.3489 »
p	= 10.10 pCt.
d_4^{20}	= 1.4215
α_D	= + $42^{\circ}30'$
$[\alpha]_D$	= + 296.11° .

liche Oeffnung anbrachten, sodass, wenn der vorderste Theil des Ansatzrohres durch zähflüssiges Tropfen eventuell vorübergehend verstopft wurde, in Vorlage und Destillirkolben trotzdem immerhin ein gleichmässiger Druck herrschte.

Diese so einfache Einrichtung ist für die Destillation irgend einer zähflüssigen Substanz unter vermindertem Druck sehr zu empfehlen.

Krystallographische Messungen des Cinnamal-campfers.
Die Messungen ¹⁾ ergaben folgende Werthe:

Krystallsystem: Rhombisch, bisphenoïdische Klasse

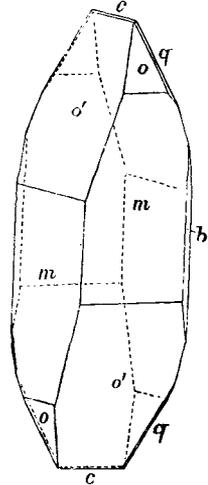
$$a : b : c = 0.84856 : 1 : 1.8632.$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{array}{ll} m = \infty P & (110) & o' = -\frac{P}{2} & (\bar{1}\bar{1}) \\ b = \infty P \infty & (010) & q = -\frac{P}{2} & (011) \\ o = +\frac{P}{2} & (111) & c = OP & (001) \end{array}$$

Habitus:

Prisma und \pm Sphenoid herrschen vor. Brachipinakoïd und Brachydoma sind nur schmal ausgebildet. Auch die Basis kommt bei den meisten Formen nur zu geringer Ausbildung. Gewöhnlich kommen bei ausgewachsenen Krystallen die beiden enantiomorphen Formen $\pm \frac{P}{2}$ gemeinsam vor. Aber der Umstand, dass bei kleinen Krystallen nur $-\frac{P}{2}$ (o') ausgebildet und bei grösseren Formen $-\frac{P}{2}$ stets die vorherrschende Fläche ist, lässt auf sphenoïdische Hemiëdrie schliessen.



Die Flächen geben gute Reflexe. Die Krystalle sind bis 19 mm lang und 4 mm dick.

Die gemessenen und berechneten Winkel sind folgende:

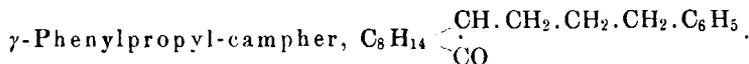
	Gemessen:	Berechnet:
m m	(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$) =	80° 38'
m m	(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$) =	99° 21'
m b	(110) : (010) =	49° 40'
m o	(110) : (111) =	70° 51'
o o'	(111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) =	141° 41'
o o	(111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) =	38° 19'
o o'	(111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) =	104° 39'
o o'	(111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) =	87° 52'
q b	(011) : (010) =	61° 46'
q q	(011) : ($\bar{0}\bar{1}\bar{1}$) =	123° 34'
q q	(011) : ($\bar{0}\bar{1}\bar{1}$) =	56° 26'

Die Krystalle sind sehr spröde. Deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

¹⁾ Die Messungen wurden ausgeführt von den HH. Dr. Max Kaech (gestorben in Parà im Mai 1904) und F. Möschlin, cand. phil., im mineralogischen Institut der Universität Basel. Wir sprechen auch an dieser Stelle den genannten Herren unseren herzlichsten Dank für ihre Bemühungen aus.

Die optische Untersuchung nach $\infty P \infty$ geschliffenen Platten ergab:

Optische Achsenebene $\parallel \infty P \infty$ (010). α Achse = spitze Bissectrix-Doppelbrechung positiv. Sehr starke Achsendispersion $v > r$. Mittlerer Werth für $2 E = \text{ca. } 28$, in weissem Lichte gemessen mit Schwarzmann'scher Achsenwinkelskala.



30 g Cinnamalcampher wurden in 500 g Methylalkohol gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt. Die Lösung wurde vier Stunden lang in einer mit aufsteigendem Rohr versehenen Flasche auf der Schüttelmaschine geschüttelt, während allmählich 600 g Natriumamalgam eingetragen wurden, wobei darauf geachtet wurde, dass die Lösung immer sauer blieb und sich nicht erwärmte. Nach dieser Zeit war die ursprünglich gelbliche Lösung vollständig entfärbt; sie wurde jetzt vom Quecksilber getrennt und auf dem Wasserbade der Methylalkohol abdestillirt. Der ölige Rückstand wurde in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der beim Verjagen des Aethers bleibende Rückstand wurde unter 11 mm Druck fractionirt destillirt. Die bei $196-202^\circ$ destillirende Fraction betrug 19 g und stellte eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit dar.

Der so erhaltene Phenylpropyl-campher siedet unter 11 mm Druck bei 200° , ist mit Wasserdampf flüchtig und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich.

0.1842 g Sbst.: 0.5708 g CO_2 , 0.1656 g H_2O . — 0.1694 g Sbst.: 0.5244 g CO_2 , 0.1586 g H_2O .

$C_{19}H_{26}O$. Ber. C 84.44, H 9.63.

Gef. » 84.51, 84.42, » 9.98, 10.04.

(Für die Formel $C_{19}H_{24}O = \text{Dihydrocinnamalcampher}$ berechnet sich C 85.07, H 8.95).

Die Bestimmung der molekularen Refraction ergab:

$d_{10}^{20} = 1.0064$; $n_D = 1.5242$; $M_D = 82.32$. Ber. für $C_{19}H_{26}O = 82.06$.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens, Lösungsmittel = Chloroform.

Substanz: 2.3220 g; Substanz + Chloroform: 20.4653 g; $\rho = 10.19$ pCt.:

$d_{10}^{(0)} = 1.4190$; $\alpha_D = +9^\circ 39'$; $[\alpha]_D = +66.53^\circ$.

Bestimmung des Mol.-Gew. in Benzol durch Gefrierpunktserniedrigung.

1. 0.2596 g Sbst.: 12.340 g Benzol, $D = 0.403^\circ$. — 2. 0.4202 g Sbst.: 12.340 g Benzol, $D = 0.653^\circ$.

$C_{19}H_{26}O$. Ber. M 270. Gef. M 263.6. 263.4.

Oxydationsversuche.

5 g Phenylpropylcampher wurden unter beständigem Rühren bei Wasserbadtemperatur mit 4-procentiger Permanganatlösung behandelt.

die Oxydation dauerte 400 Stunden und verbrauchte 2050 ccm Permanganatlösung. Die eingeeengten Braunsteinfiltrate wurden angesäuert und mit Wasserdampf destillirt: es ging nur Benzoesäure über. Aus dem Destillationsrückstand konnte ausser Camphersäure nichts anderes isolirt werden.

Zwecks einer Vergleichung wurden gleich grosse Mengen (je 0.2 g) von Cinnamal-campher, γ -Phenylpropyl-campher und Benzal-campher gleichzeitig auf dem gleichen Wasserbade unter genau gleichen Bedingungen mit je 2 ccm 4-procentiger Kaliumpermanganatlösung erwärmt. Die Permanganatlösung war entfärbt bei

Cinnamylcampher	nach 2 Stunden
Benzalcampher	nach 25 Minuten
Phenylpropylcampher	nach 12 Stunden.

Eine Wiederholung dieses Versuches bei gewöhnlicher Temperatur auf der Schüttelmaschine in Acetonlösung mit je 0.1 g der resp. Campherarten, die mit der obigen Permanganatlösung versetzt waren, zeigte folgendes Resultat:

Die Lösung von Cinnamalcampher war entfärbt nach 20 Minuten Schütteln, die von Benzalcampher nach 7 Stunden, während die Lösung des Phenylpropylcamphers noch nach einer Woche die Farbe des Permanganats besass.

Die Versuche, Bromwasserstoff an das Reductionsproduct des Cinnamal-camphers anzulagern, verliefen ergebnisslos. Phenylpropylcampher blieb 8 Wochen gelöst in bei 0° gesättigtem Eisessig-bromwasserstoff stehen¹⁾, er wurde unverändert zurückgewonnen. Als bei einem andern Versuche mit Bromwasserstoff-Eisessig 2 Stunden im Rohr auf 100° erwärmt wurde, enthielt das Reactionsproduct 1.54 pCt. Brom, ein Additionsproduct von 1 Mol. Bromwasserstoff würde aber 22.9 pCt. Brom verlangen, es handelte sich hier also nur um eine geringfügige Verunreinigung. Dasselbe Ergebniss hatte die Einwirkung von Brom. Es wurde eine Chloroformlösung unter Abkühlen mit

¹⁾ Vorländer und Hayakawa (diese Berichte 36, 3534 [1903]) empfehlen zur Darstellung von Bromwasserstoff die Methode, Schwefelwasserstoff durch Brom zu leiten. Dies thatsächlich recht gute Verfahren wurde schon vor ca. 14 Jahren im Baeyer'schen Laboratorium angewandt. Noch viel bequemer finden wir die auch von Lassar-Cohn (Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien 1903) empfohlene Arbeitsweise, mit Bromdampf gesättigten Wasserstoff über erwärmtes Platin zu leiten. Wir nehmen statt einer Platinspirale eine Flocke platinirten Asbestes, der Apparat braucht keinerlei Aufsicht, kann Monate lang in Betrieb gehalten werden und alles Brom wird hierbei ausgenutzt, was mit Schwefelwasserstoff nicht der Fall ist.

Brom versetzt, schon die ersten Tropfen des Halogens färbten roth, die Bromfarbe verschwand auch beim Stehen nicht und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde Phenylpropylcampher unverändert zurückgewonnen.

Hydrobromide des Cinnamal-camphers.

In der Kälte wirkt Bromwasserstoff selbst während dreimonatlichen Stehens nicht auf Cinnamalcampher ein (Unterschied vom Benzalcampher).

30 g Cinnamalcampher wurden mit 30 g bei 0° gesättigter Eisessigbromwasserstoffsäure¹⁾ zwei Stunden auf 100° erwärmt. Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck, und es konnte leicht nachgewiesen werden, dass das gebildete Gas Kohlendioxyd war. Der Röhreninhalt, ein dunkelbraunes Oel, wurde in Aether aufgenommen und mit Eiswasser durchgeschüttelt, bis dieser keine saure Reaction mehr zeigte. Der Aether konnte, (nach dem Trocknen mit Glaubersalz) weder durch Destillation noch durch Stehenlassen im Vacuum-exsiccator entfernt werden, da in jedem Falle Abspaltung von Bromwasserstoff eintrat, die ätherischen Lösungen blieben deshalb längere Zeit in flachen Schalen sich selbst überlassen. Das schliesslich zurückbleibende dunkle Oel, das natürlich weder von Feuchtigkeit noch von Aether vollkommen befreit war, gab bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf ein Mono-Hydrobromid stimmten.

0.3326 g Subst.: 0.1485 g AgBr. — 0.5000 g Subst.: 0.2158 g AgBr.

$C_{19}H_{23}OBr$. Ber. Br 23.05. Gef. Br 18.99, 18.36.

Die Reduction dieses Hydrobromides zeigte indessen, dass es höchstwahrscheinlich bereits ein Gemisch einer gebromten Säure und eines gebromten Kohlenwasserstoffes war: $C_{19}H_{25}O_2Br$ (Säure) verlangt 22 pCt., $C_{18}H_{25}Br$ (Kohlenwasserstoff) 24 pCt. Brom.

Reduction des Hydrobromides.

30 g Hydrobromid, gelöst in 500 com Eisessig wurden allmählich mit 80 g Zinkstaub versetzt (Temperatur steigt auf 35°). Dann wurde 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, unter Zusatz weiterer 60 g Zinkstaub.

Die essigsäure Lösung wurde von dem Zinkstaub abfiltrirt, der Zinkstaub mehrmals mit Eisessig ausgekocht, die Eisessigauszüge mit dem ersten Eisessig vereinigt und das Ganze in Eiswasser gegossen. Das hierbei sich abscheidende, gelb gefärbte Oel wurde in Aether aufgenommen und die Aetherlösung durch wiederholtes Waschen mit Eiswasser vollständig von Säure be-

¹⁾ Wie es sich später herausstellte, war der von uns damals zu diesen Versuchen benutzte, von einer baseler Firma bezogene, »Eisessig« sehr wasserhaltig, bei einem Versuche, zu dem wasserfreier Eisessig-Bromwasserstoff gebraucht wurde, wurde keine Kohlensäure abgespalten und keine Säure gebildet.

freit, dann mit Kaliumcarbonatlösung einige Male durchgeschüttelt und schliesslich mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet: Aetherlösung A, alkalische Lösung B.

Phenylbutadiänyl-trimethyl-cyclopentan,
 $C_8H_{14}CH:CH.CH:CH.C_6H_5(?)$.

Die Aetherlösung A hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers einen öligen Rückstand, welcher unter vermindertem Druck destillirt wurde. Unter 10 mm ging bei 178—181° ein wasserhelles Oel über, welches, nochmals fractionirt, unter 10 mm Druck den constanten Siedepunkt von 180° zeigte. Die Ausbeute betrug 6 g. Der so erhaltene neue Körper stellt ein wasserhelles, dickflüssiges Oel von angenehmem Geruch dar; er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Eisessig, in welchem er kalt ziemlich schwer löslich ist; selbst bei einer Abkühlung auf -30° konnte er nicht zur Krystallisation gebracht werden.

0.1983 g Sbst.: 0.6510 g CO_2 , 0.1840 g H_2O .

$C_{18}H_{24}$. Ber. C 90.00, H 10.00.

$C_{18}H_{26}$. Ber. » 89.25, » 10.78.

Gef. » 89.61, » 10.28.

Molekelgewicht, kryoskopisch bestimmt in Benzol:

0.1360 g Sbst. in 12.454 g Benzol, $D = 0.360^\circ$. — 0.2454 g Sbst. in 10.488 g Benzol, $D = 0.550^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 240. Gef. Mol.-Gew. 222, 215.

Bestimmung der molekularen Refraction.

$d_4^{20} = 0.9995$. $n_D = 1.54089$.

$C_{18}H_{24}$. Ber. M_r 73.86. Gef. M_D 75.72.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in Benzol.

1.2174 g Sbst.: 12.0426 g Benzol, $p = 9.91$, $d_4^{20} = 0.8873$. $\alpha_D = +0^\circ 8.8'$
 $[\alpha]_D = 3.86^\circ$.

Säure aus der Aufspaltung des Cinnamal-campher-Hydrobromides: Phenylbutenyl- oder Phenylbutadiänyl-Trimethylcyclopenten-carbonsäure (?) $C_8H_{14} \begin{matrix} < COOH \\ CH:CH.CH:CH.C_6H_5 \end{matrix}$.

Die alkoholische Lösung B wurde angesäuert mit Aether ausgezogen; es wurde ein Oel gewonnen, das unter 12 mm Druck bei 236—238° destillirte.

0.1468 g Sbst.: 0.4327 g CO_2 , 0.1156 g H_2O .

$C_{19}H_{24}O_2$. Ber. C 80.28, H 8.45.

$C_{19}H_{26}O_2$. Ber. » 79.72, » 9.09.

Gef. » 80.38, » 8.72.

Bestimmung der molekularen Refraction.

$$d_4^{20} = 1.0007, n_D = 1.52901.$$

$C_{19}H_{22}O_2$. Ber. M_D 79.96. Gef. M_D 87.53.

Reduction des Cinnamal-camphers mit Zinkstaub und Eisessig.

30 g Cinnamalcampher wurden in 700 ccm trockenem Eisessig gelöst und unter beständigem Kochen allmählich mit 80 g Zinkstaub versetzt. Die anfänglich gelbe Lösung wurde hierdurch vollständig entfärbt. Nach zweistündigem Kochen wurde abgekühlt, wobei die Lösung sich tiefbraun färbte. Der Zinkstaub wurde abfiltrirt und wiederholt mit heissem Eisessig nachgewaschen. Die gesamte Eisessiglösung wurde in eine grössere Menge Eiswasser gegossen, wodurch eine flockige, weisse Fällung entstand: sie wurde auf einer Nutsche gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, und schliesslich auf einem Thonteller getrocknet.

Die ganze Menge der getrockneten Fällung wurde durch Kochen in 600 ccm Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die erste Fraction in Form schöner, weisser Krystallblätter aus: Körper A. Die von Fraction I abgesaugte Mutterlauge wurde durch Destillation auf die Hälfte eingeeengt, worauf sie wieder zur Krystallisation gestellt wurde. Nach einiger Zeit hatte sich Fraction II als Krystallbrei abgeschieden: Körper B. Aus der durch Absaugen von dieser Fraction erhaltenen Mutterlauge schied sich nach weiterer Concentration keine feste Verbindung mehr ab, weshalb aller Alkohol jetzt abdestillirt, das zurückgebliebene Oel in Aether aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach Entfernung des Aethers wurde das Oel unter vermindertem Druck destillirt. Unter 10 mm Druck ging bei 143—220° ein dickflüssiges, gelbes Oel über. (Fraction III.) Destillationsrückstand (Fraction IV): Körper C.

Di-phenylpropylen-di-campher, A, Schmp. 188°.

Fraction I zeigte als Rohproduct den Schmp. 179—180°, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol hatte der Körper jedoch den Schmp. 188°. En stellt in reinem Zustande — wie das Rohproduct — weisse, schöne Krystallblättchen dar, die von kaltem Alkohol sehr schwer, von heissem ziemlich leicht aufgenommen werden und in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich sind.

Ausbeute an reinem Product betrug 5—6 g.

0.1505 g Sbst.: 0.4708 g CO_2 , 0.1228 g H_2O . — 0.1799 g Sbst.: 0.5641 g CO_2 , 0.1441 g H_2O . — 0.1339 g Sbst.: 0.4183 g CO_2 , 0.1031 g H_2O .

$C_{32}H_{16}O_2$. Ber. C 85.39, H 8.61.
Gef. » 85.32, 85.52, 85.20, » 9.14, 8.90, 8.61.

Bestimmung des Molekelgewichtes, kryoskopisch, in Benzol.

Lösungsmittel:	Substanz:	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Gef. Mol.-Gew.
I. 12.911 g	0.1944 g	0.150°	518.73
II. 12.911 »	0.3781 »	0.285°	518.90
III. 12.911 »	0.5962 »	0.420°	530.02

Ber. 534.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in Chloroform.

2.3070 g Sbst. in 20.3974 g Chloroform, $p = 10.16$, $d_4^{20} = 1.4240$, $\alpha_D = +5^{\circ}53'$, $[\alpha]_D = +40.63^{\circ}$.

Di-phenylpropylen-di-campher, B. Schmp. 152°.

Fraction II, deren Menge ungefähr gleich gross war wie die der Fraction I, zeigte als Rohproduct den Schmp. 130°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol bekamen wir einen Körper in Form mikroskopischer Blätter vom constanten Schmp. 152°. Er ist in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich.

0.1159 g Sbst.: 0.3626 g CO_2 , 0.0395 g H_2O . — 0.1661 g Sbst.: 0.5121 g CO_2 , 0.1330 g H_2O .

$C_{38}H_{46}O_2$. Ber. C 85.39, H 8.61.
Gef. » 85.32, 85.11 » 8.58, 9.01.

Bestimmung des Molekelgewichtes in Benzol, kryoskopisch.

Lösungsmittel:	Substanz:	Gefrierpunkts- erniedrigung:	Gef. Mol.-Gew.
I. 12.80 g Benzol	0.1530 g	0.115°	524.89
II. 12.80 g	0.2675 »	0.195°	541.21

Ber. 534.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in Chloroform:

2.0202 g Sbst. in 17.9188 g Chloroform, $p = 10.13$, $d_4^{20} = 1.4234$, $\alpha_D = +4^{\circ}20'$, $[\alpha]_D = +30.22^{\circ}$.

Einwirkung von Brom auf die beiden Di-phenylpropylen-di-campher (A u. B). Je 3 g Substanz wurden, in Chloroform gelöst, mit einer 10-procentigen Brom-Chloroform-Lösung tropfenweise unter guter Kühlung (an einem dunklen Orte) versetzt, im ganzen mit 4 Atomen Brom, dabei war eine Entwicklung von Bromwasserstoff zu bemerken, die Farbe des Broms verschwand allmählich. Nach 12-stündigem Stehen wurde das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und der Rückstand mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Beide Körper lieferten so ein gelbliches Krystallpulver vom Schmp. 118°, ein Gemisch der beiden Bromide schmolz ebenso.

0.1530 g Sbst.: 0.8600 g AgBr.

$C_{38}H_{44}Br_2O_2$. Ber. Br 23.12. Gef. Br 23.92.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Aceton oder Eisessig entfärbt sie Permanganat sofort.

2 g des Bromderivates wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und portionenweise mit 10 g Zinkstaub versetzt. Hierbei fand nur eine unbedeutende Temperatursteigerung statt, weshalb die Mischung auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt wurde. Die Reaktionsmasse wurde dann filtrirt und in Eiswasser gegossen, die dabei sich abscheidende weisse Fällung abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigten die so erhaltenen weissen Krystallblätter den Schmp. 188° und erwiesen sich bei der Schmelzpunktsvergleichung als identisch mit dem Di-phenylpropylen-di-campher vom Schmp. 188° (Körper A).

Einwirkung von Bromwasserstoff auf die beiden Di-phenylpropylen-di-campher: α - und β -Hydrobromid.

Je 5 g A und B wurden, in 150 ccm Eisessig gelöst, mit 20 ccm bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff versetzt und in verschlossener Flasche 3 Tage im Eisschrank belassen. Es schieden sich in dieser Zeit kleine, weisse Krystalle ab. Ohne die so erhaltene Krystallschicht zu sammeln, wurde die ganze Menge unter Umrühren in Eiswasser gegossen. So entstand beide Male eine weisse Fällung, die abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Es bildete sich aus den beiden Körpern A und B das gleiche Gemisch zweier Hydrobromide. Es wurde in heissem Alkohol aufgelöst; beim Erkalten krystallisirten schöne, weisse Krystallnadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren in beiden Fällen den constanten Schmp. 168° aufwiesen und bei der Schmelzpunktsvergleichung sich als identisch zeigten. Die neue Verbindung ist das oben als α -Hydrobromid bezeichnete Derivat; es löst sich schwer in Alkohol, ist dagegen in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich.

0.1375 g Subst.: 0.0784 g AgBr. — 0.1882 g Subst.: 0.1020 g AgBr.

$C_{38}H_{48}O_2Br_2$. Ber. Br 22.99. Gef. Br 22.71, 23.06.

Aus der Mutterlauge des ersten Hydrobromids vom Schmp. 168° wurde nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Alkohols eine zweite Krystallfraction, das leichter lösliche β -Hydrobromid gewonnen. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung, die aus den beiden Dipropenyldicamphern erhalten wurde, liegt bei 215°. Das β -Hydrobromid ist in allen organischen Solventien viel leichter löslich als die α -Verbindung. Feine, weisse Nadelchen.

0.1995 g Subst.: 0.1080 g AgBr.

$C_{38}H_{48}O_2Br_2$. Ber. Br 22.99. Gef. Br 23.22.

Die beiden Hydrobromide sind gegen Permanganat durchaus beständig.

Di- γ -phenylpropyl-di-campher R α .

3 g der Verbindung vom Schmp. 168° wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, worauf in die Lösung allmählich 10 g Zinkstaub eingetragen wurden. Es trat hierbei eine ziemlich lebhafte Reaction ein, die Temperatur stieg auf 28°. Nach Zugabe von 10 g Zinkstaub wurde das Ganze 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann die Lösung heiss filtrirt und das Zink mit heissem Eisessig mehrmals nachgewaschen. Das saure Filtrat wurde in Eisessig gegossen und die dabei entstandene, dicke, flockige Fällung abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurde sie aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmp. 162° constant blieb. Die so erhaltene Verbindung ist in Alkohol schwer, in Aether und Chloroform leicht löslich und stellt in reinem Zustande kleine, würfelähnliche Krystalle dar.

0.1817 g Sbst.: 0.5620 g CO₂, 0.1494 g H₂O.

C₂₈H₃₆O₂. Ber. C 84.76, H 9.29.

Gef. » 84.36, » 9.14.

Di- γ -phenylpropyl-di-campher R β .

Das β -Hydrobromid vom Schmp. 215° wurde ebenfalls in Eisessig mit Zinkstaub reducirt; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte keine Einwirkung, weshalb sogleich auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die durch Eingiessen des Eisessigfiltrates in Eiswasser erhaltene Fällung war in Alkohol leicht löslich, konnte jedoch aus diesen Lösungsmitteln unkrystallisirt werden und schmolz bei 205°. Das neue Product ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich und stellt in reinem Zustande ein weisses Krystallpulver dar.

0.1674 g Sbst.: 0.5209 g CO₂, 0.1395 g H₂O.

C₂₈H₃₆O₂. Ber. C 84.76, H 9.29.

Gef. » 84.86, » 9.26.

Die beiden isomeren Di-phenylpropyl-di-campher sind gegen Kaliumpermanganat sowohl in Eisessig wie auch in Aceton in der Kälte beständig, ebenso erwiesen sich Brom und Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung. — Die bei der Reduction des Cinnamalcamphers mit Zinkstaub und Eisessig erhaltene kleine Fraction III war ein dickes, gelbes Oel, aus dem kein constant siedender Körper isolirt werden konnte.

Reductionsproduct C.

Der Destillationsrückstand von der Fraction III (IV) stellt eine harzähnliche Masse dar; es gelang durch Verreiben derselben mit kaltem Alkohol ein weisses, in kaltem Alkohol unlösliches Krystall-

pulver zu erhalten, welches selbst in heissem Alkohol schwer löslich war. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einer grossen Menge heissen Alkohols wurden weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 250° erhalten; die Ausbeute betrug 2.5—3 g. Der Körper C löst sich leicht in Benzol, Aether und Chloroform. Wie die Analysen zeigen, scheint er isomer mit den Körpern A und B zu sein.

0.1339 g Subst.: 0.4183 g CO₂, 0.1031 g H₂O. — 0.1272 g Subst.: 0.4006 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

C ₃₈ H ₅₀ O ₃ .	Ber. C 84.76,	H 9.02.
C ₃₈ H ₄₈ O ₃ .	» » 85.08,	» 8.95.
C ₃₈ H ₄₆ O ₃ .	» » 85.39,	» 8.61.
	Gef. » 85.20, 85.88,	» 8.56, 8.85.

Die Bestimmung des Molekelgewichts ergab:

I. Kryoskopisch mit Benzol:

Substanz	Gew. d. Benzols	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
I. 0.0476 g	9.97 g	0.045 ⁰	535.7
II. 0.0988 »	8.88 »	0.12 ⁰	467.8
III. 0.2788 »	8.88 »	0.33 ⁰	480.0

Nach der Siedemethode mit Benzol:

Substanz	Vol. des Benzols	Siedepunkts- erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
I. 0.1558 g	19.5 ccm	0.095 ⁰	269
II. 0.1558 »	21.0 »	0.105 ⁰	225

Nach der Siedemethode mit Chloroform:

Substanz	Vol. d. Chloroforms	Siedepunkts- erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
I. 0.1950 g	15 ccm	0.15 ⁰	283
II. 0.0982 »	20.5 »	0.045 ⁰	313.5
III. 0.0982 »	21.5 »	0.04 ⁰	296.8

Berechnetes Molekulargewicht:

$$C_{38}H_{50}O_3 = 538, C_{38}H_{48}O_3 = 536, C_{38}H_{46}O_3 = 534.$$

Basel, Universitätslaboratorium.