

bar, dass im natürlichen Koprosterin ein etwas verunreinigtes Dihydrocholesterin vorlag¹⁾; thatsächlich setzt eine kleine Beimengung von Cholesterin zu künstlichem Dihydrocholesterin dessen Schmelzpunkt auf 104—107° herab.

167. F. W. Semmler und Mc. Kenzie: Abbau und Synthese des Buccocamphers (Diosphenols) $C_{10}H_{16}O_2$.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser: eingegangen am 13. März 1906.)

I. Bisherige Untersuchungen über den Buccocampher.

Der Buccocampher wird aus einem ätherischen Oel gewonnen, das seinerseits aus verschiedenen Arten des genus *Barosma*, das zur Familie der Rutaceen gehört, hergestellt wird. Das genus *Barosma* kommt in verschiedenen Arten in Süd-Afrika am Kap der guten Hoffnung in Strauchform vor; besonders kommen *B. betulina* Bartl., *B. crenata* L., *B. serratifolia* Willd. in Betracht. Die Blätter dieser Arten werden Buccoblätter genannt und finden bei den Eingeborenen medicinische Anwendung. Die runden Blätter (*B. betulina*) liefern ca. 2 pCt. Oel, das bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Krystallen durchsetzt erscheint, während die langen Buccoblätter (*B. serratifolia*) ca. 1 pCt. Oel liefern, das für gewöhnlich flüssig bleibt. Bereits Brandes²⁾ gewann ein ätherisches Oel der Buccoblätter.

Die erste wissenschaftliche Untersuchung rührt von Flückiger³⁾ her. Flückiger bezeichnet den krystallinen Bestandtheil als Diosphenol (nach dem genus *Diosma*, das vielfach synonym mit *Barosma* ist), und gab ihm die Bruttoformel $C_{14}H_{22}O_2$. Der flüssige Bestandtheil des Buccoöls vom Sdp. 205—210° besitzt nach Flückiger die Bruttoformel $C_{13}H_{18}O$.

Spica⁴⁾ untersucht ebenfalls das Buccoöl, das er durch Kalilauge in zwei Bestandtheile zerlegen konnte; der eine war in letzterer unlöslich und flüssig und wurde »Diosmelaeopten« genannt, während der

¹⁾ Für diese Möglichkeit spricht vielleicht auch eine Angabe von W. Hausmann (Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie 6, 569), der zu seinen interessanten Versuchen der Entgiftung von Saponin durch Cholesterinderivate Koprosterin darstellte und seinen Schmelzpunkt niedriger als frühere Autoren, bei 89—90°, fand.

²⁾ Ar. 22, 229 [1827]

³⁾ Pharm. Journ. London III, 11, 174, 219 [1850]; Jahresber 1880. 1081.

⁴⁾ Gazz. chim. 15, 195; Jahresber. 1885, 1821.

in Alkali lösliche Antheil als »Diostearopten« bezeichnet wurde. Letzteres verhalte sich wie ein Phenol und sei nach der Bruttoformel (C_6H_8O) zusammengesetzt, das wahrscheinlich identisch mit dem Diosphenol Flückiger's sei, da es, wie Letzterer fand, mit Eisenchlorid grün gefärbt werde. Spica erklärte den Buccocampher für einen Oxycampher.

Ueber die krystallographischen Eigenschaften des Buccocampfers vergl. Cathrein¹⁾.

Shimoyama²⁾ giebt dem Diosphenol die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O_2$, gewinnt verschiedene Derivate, so den Diolalkohol, $C_{11}H_{18}O_2$, die Diolsäure, $C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$; jedoch hat sich, wie später gezeigt werden wird, herausgestellt, dass eine grosse Anzahl der Derivate eine andere Zusammensetzung hat. Shimoyama spricht den Buccocampher als Aldehydphenol an.

Kondakow und Bjalobrczeski³⁾ berichten über die Zusammensetzung des ätherischen Oels der Buccoblätter. Kondakow und Bjalobrczeski trennen den flüssigen von dem festen Bestandtheil durch starkes Abkühlen und Absaugen. Sie stellen von dem festen Bestandtheil ein Hydrazon und ein Oxim dar, ferner berichten sie über eine durch feuchtes Silberoxyd erhaltene Säure. Der flüssige Antheil des Buccoöls bestehe aus zwei Substanzen, von denen die eine ein hydroaromatischer Kohlenwasserstoff sei, die andere im Geruch an Menthon erinnere. Kondakow und Bachtschiew⁴⁾ untersuchen zunächst den Kohlenwasserstoff und finden ihn zu $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt, es liege wahrscheinlich Dipenten und *d*-Limonen vor. Das Keton $C_{10}H_{18}O$ sei *l*-Menthon. Das Diosphenol wurde mit Jodwasserstoffsäure reducirt, ferner mit Natrium und Alkohol. Kondakow und Bachtschiew schliessen, dass das Diosphenol seinem Verhalten zu Jodwasserstoffsäure nach ein Hexahydrocymol sei, in welchem sich eine Hydroxyl- und Aldehyd-Gruppe befinde, dass das in ihm enthaltene Hydroxyl die *m*-Stellung zur Methyl- und in Bezug auf die Isopropyl-Gruppe die *o*-Stellung einnehme; jedoch lassen Kondakow und Bachtschiew die Frage offen, ob in dem Buccocampher die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ oder $C_{11}H_{18}O_2$ vorliege. In Bezug auf die Behandlung des Diosphenols mit alkoholischem Kali von seiten Shimoyama's constatiren Kondakow und Bachtschiew, dass sowohl eine Oxydation, als auch eine Reduction eintrete. Bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung fanden Kondakow und Bachtschiew, dass

¹⁾ Groth, Zeitschr. für Krystall. 6, 194 [1881].

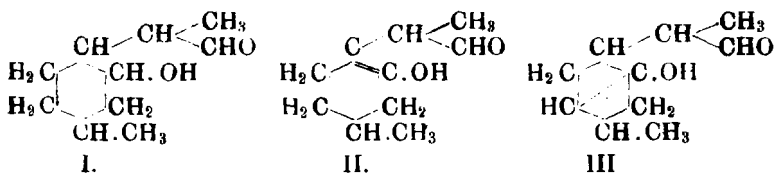
²⁾ Ar. 226, 403; Chem.-Ztg. 1888, 167; Jahresber. 1888, 2371.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 54, 433 [1896].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 63, 49.

ausser flüchtigen Säuren noch zwei nicht flüchtige erhalten wurden, von denen die eine flüssig und ringförmig, die andere krystallinisch sei und den Schmp. 104° zeige. Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde unter anderem in geringer Menge eine feste Säure vom Schmp. 45° erhalten. Kondakow und Bachtshiew sind der Meinung, dass die Oxydationsproducte des Diosphenols ähnlich jenen des Menthols, Menthons, Menthens und auch theilweise des Palegous seien.

Fassen wir die Resultate über die bisherigen Untersuchungen des Buccocampfers zusammen, so ist zu constatiren, dass die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ oder $C_{10}H_{18}O_2$ angenommen wurde, dass man ferner im Buccocampher einen gesättigten oder ungesättigten Aldehyd-Alkohol resp. ein Aldehyd-Phenol sah. Kondakow und Bachtshiew geben ihm die eventl. Zusammensetzungen:



Hieraus ergibt sich, dass man seit den Untersuchungen Flückiger's bis zur Gegenwart im Buccocampher (Diosphenol) einen Aldehyd-Alkohol resp. ein Aldehyd-Phenol sah.

II. Eigene Untersuchungen.

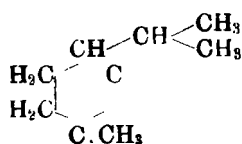
Theoretischer Theil.

Der Schmelzpunkt des mehrfach umkrystallisirten Diosphenols wurde bei $83-84^{\circ}$, der $\text{Sdp}_{10} = 109-110^{\circ}$ gefunden; optisch-inactiv; löst sich in Laugen, wenn auch erst allmählich.

Charakteristisch für das Diosphenol ist die Fähigkeit, andere Körper zu reduciren und selbst sehr leicht oxydirt zu werden. Spica und Shimoyama constatirten die Reduction von Fehling'scher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung durch Buccocampher. Kondakow und Bachtshiew zeigten, dass durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung durch alkoholische Diosphenollösung rosa gefärbt wird. Alle diese Gründe lassen es als wohl berechtigt erscheinen, dass Shimoyama und Kondakow u. s. w. den Buccocampher als Aldehyd ansprachen. Die Reactionen des Buccocampfers erfordern geradezu diese Annahme; erst in letzter Zeit gelang es dem Einen von uns, an anderen Molekülen Reactionen zu beobachten, die jenen der Aldehyde ausserordentlich ähnlich sind.

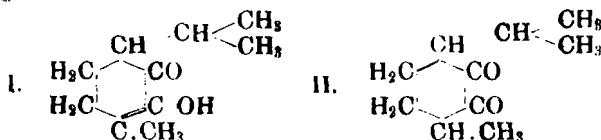
Die Feststellung der Bruttoformel geschah durch die Analyse, die keinen Zweifel an der Zusammensetzung des Buccocamphers $C_{10}H_{16}O_2$ liess. Für die Feststellung der Natur der Sauerstoffatome war es wichtig, dass es gelang, sowohl ein Acetat wie ein Benzoat in quantitativer Ausbeute zu gewinnen, ebenso den Buccocampher mit Carbanil in Reaction zu bringen. Stets und ständig reagirte nur ein Sauerstoffatom in dieser Weise, während das andere intact blieb. Die Natur des zweiten Sauerstoffatoms ergab sich daraus, dass der Buccocampher wohl ein normales Oxim gab, das sich aber nicht in ein Nitril umwandeln liess. Ferner wurde der Buccocampher quantitativ durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohr in Thymol übergeführt, dem geringe Mengen von Carvacrol beigemischt waren, woraus folgte, dass beide Sauerstoffatome im Kern stehen mussten. Dieselbe Folgerung ergab sich aus der quantitativen Aboxydation des Buccocamphers mittels Ozon zur α Isopropyl- γ -acetyl- n -buttersäure, schliesslich aus der Reduction des Buccocamphers zu einem Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, das oxydirt α -Isopropyl- α' -methyl- n -adipinsäure lieferte. Alle diese Reactionen zwingen zu der Annahme, dass beide Sauerstoffatome im Kern stehen und dass demnach, wenn nur eins von ihnen ein Alkohol-Wasserstoffatom ist, das andere nothwendigerweise ein Keto-Sauerstoffatom sein muss. — Demnach muss im Buccocampher ein Ketoalkohol vorliegen, der seiner Bruttoformel $C_{10}H_{16}O_2$ nach ein monocyclischer, einfach ungesättigter oder ein bicyclisch gesättigter sein konnte, da ein aliphatischer, zweifach ungesättigter Ketoalkohol ausgeschlossen ist, wie aus der Reduction zu Menthol resp. dem gesättigten Glykol $C_{10}H_{20}O_2$ hervorgeht. Die Entscheidung über die monocyclische, ungesättigte oder bicyclisch gesättigte Natur ergibt sich aus folgenden Thatsachen.

Durch Aboxydation mittels Ozon wurde die bereits erwähnte α Isopropyl- γ -acetyl- n buttersäure gewonnen, wodurch die Bindungsart von 9 Kohlenstoff- und 15 Wasserstoff-Atomen in folgender Weise festgelegt ist:



Die Lagerung des letzten Kohlenstoffatoms und des einen Wasserstoffatoms ergibt sich aus der Reduction zum Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, das zur α -Isopropyl- α' -methyl adipinsäure oxydirt wird, sodass ein Sechsring mit p -ständiger Methyl- und Isopropyl-Gruppe vorliegen muss. Die Vertheilung der Keto- resp. Alkohol-Gruppe ist nun nur noch eindeutig; da ein bicyclisches System nach diesen angeführten Reactionen ausgeschlossen ist, kann nur ein ungesättigter Ketoalkohol im Buccocampher vorliegen und kein gesättigtes bicyclisches System. Es folgt ferner, dass die doppelte Bindung sich nur an dem die Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatom befinden kann, da, wenn sie zwischen C_2 und C_3 wäre, kein Ketoalkohol vor-

liegen könnte. Hiernach ist die Formel (I) für den Buccocampher eindeutig:



Dieser Formel steht die tautomere Diketoform (II) gegenüber, welche einmal ein Dioxim resp. Disemicarbazon geben müsste, ferner durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die α -Isopropyl α' methyl- n -adipinsäure übergehen würde.

Das Diosphenol ist das erste hydrirte Phenol, welches mit Sicherheit nachgewiesen ist, wenn wir unter einem hydrirten Phenol einen hydrirten Sechsring verstehen, in welchem die charakteristische Anordnung: $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \text{C} \end{array} \text{OH}$ vorhanden ist. Die Enolform der Monoketone ist bisher nicht nachgewiesen worden, obgleich man eine Zeit lang im Carvenon, Tanaceton, Carvotanacetone u. s. w. derartig hydrirte Phenole sehen wollte. Bei den Diketonen können wir es mit *o*-, *m*- und *p*-Verbindungen zu thun haben. Von diesen interessiert uns besonders im vorliegenden Falle das Dihydroresorcin (vergl. Merling¹⁾). Merling erklärt die saure Reaction u. s. w. dadurch, dass er die Enolform bei vielen Reactionen annimmt, jedoch bilde es auch ein Dioxim. — Homologe Cyclohexandione sind ebenfalls bekannt (vergl. Harries²⁾) und das Diketon aus dem Oxaminocarvoxim). Aber auch in diesen Fällen wurde ein Diphenylhydrazon resp. ein Dioxim gewonnen. Dasselbe gilt von den Triketonen u. s. w. Man hat bisher noch keinen einzigen Beweis für die Enolform, also für ein hydrirtes Phenol erbringen können. Ueber die weiteren, hierher gehörigen Verhältnisse vergleiche weiter unten die Synthese — Ausgeschlossen ist natürlich nicht, dass auch der Buccocampher unter Umständen als Diketon wird reagiren können, jedoch ist es bisher nicht gelungen, ein derartiges Product zu erhalten. — Hinzu kommt, dass sich der Buccocampher in Alkalien löst, womit die oben angenommene Constitution ebenfalls im besten Einklange steht.

Experimenteller Theil.

Das *p*-Methan-diol-(2,3) wurde durch Reduction von Buccocampher mittels Natrium und Alkohol dargestellt. Das Reactionproduct liess sich vollständig mit Wasserdampf übertreiben. Ausser einem geringen Vorlauf destillirte der Körper: Sdp.₁₀ 135—137°. Der Vor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 28 [1894]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1170 [1902]

lauf wurde nicht weiter untersucht, da Kondakow und Bachtschiew¹⁾ in ihm bereits Menthol festgestellt hatten.

Fraction Sdp.₁₀ 135—137° ergab: 0.1944 g Sbst.: 0.4971 g CO₂, 0.2039 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.7, H 11.6.

Gef. » 69.7, » 11.6.

Das Volumgewicht betrug $d_{20} = 0.981$, $n_D = 1.47593$. Es wurde versucht, dieses Glykol zu dehydratisiren, jedoch erwies es sich ausserordentlich beständig gegen wasserabspaltende Mittel. Durch Oxydation mit Chromsäure resultirte ein Ketoalkohol, C₁₀H₁₈O₂: Sdp.₁₃ 105—115°, $d_{20} = 0.968$, $n_D = 1.4616$.

0.1343 g Sbst.: 0.3486 g CO₂, 0.129 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.6, H 10.6.

Gef. » 70.8, » 10.6.

Liefert ein Semicarbazon vom Schmp. 200°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Glykol C₁₀H₂₀O₂ eine Säure vom Schmp. 104°, die α -Isopropyl- α' -methyl-adipinsäure ist. Das erwähnte Glykol C₁₀H₂₀O₂ erstarrt grösstentheils, wie bereits Kondakow constatirte. Es handelt sich in diesem Falle zweifellos um verschiedene physikalische Isomere, die verschiedene Schmelzpunkte zeigen.

Durch Einwirkung von Brom auf Buccocampher in Eisessiglösung resultirte ein Dibromderivat, das der Analyse nach auf die Zusammensetzung C₁₀H₁₄Br₂O₂ schliessen lässt.

0.2036 g Sbst.: 0.2354 g AgBr. — 0.1436 g Sbst.: 0.1955 g CO₂, 0.0569 g H₂O.

C₁₀H₁₄Br₂O₂. Ber. C 36.8, H 4.3, Br 49.0.

Gef. » 37.1, » 4.4, » 49.2.

Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Buccocampher gestaltet sich folgendermaassen: Erhitzt man z. B. Buccocampher mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr auf ca. 150—180° 2 Stunden hindurch, so entsteht quantitativ Thymol, C₁₀H₁₄O, dem etwas Carvacrol beigemischt ist: Sdp.₁₂ 115° $d_{20} = 0.9777$, $n_D = 1.5219$.

0.144 g Sbst. 0.4216 g CO₂, 0.1207 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.0, H 9.3

Gef. » 79.8, » 9.3.

Mit Phenylisocyanat entsteht ein Urethan vom Schmp. 107°; zur Controlle wurde das Urethan des Thymols hergestellt, das ebenfalls bei 107° schmilzt.

0.106 g Sbst.: 0.2949 g CO₂, 0.0671 g H₂O.

C₁₇H₁₉O₂N. Ber. C 75.84, H 7.06.

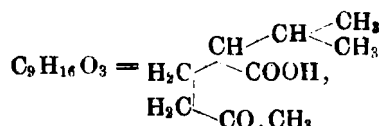
Gef. » 75.85, 7.3.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 61.

In geringer Menge wurde aus dem entstandenen Rohphenol ein hochschmelzendes Urethan (Schmp. 136°) gewonnen, das seinen Ursprung zweifellos geringen Mengen von gleichzeitig bei der Reaction entstandendem Carvacrol verdankt. Von der Nitrosoverbindung wurde hauptsächlich ein Nitrosophenol vom Schmp. 171° gewonnen, während das Nitrosothymol bei 170° und das Nitrosocarvacrol bei 157° schmelzen. Andere wasserabspaltende Mittel von stärkerer Wirkung, so Phosphorsäureanhydrid, rufen beim Buccocampher tiefgehende Zersetzungen hervor. So erhielten Kondakow und Bachtshiew¹ bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Buccocampher Propylen und *m*-Kresol, letzteres charakterisirt durch das Tribrom-*m*-kresol.

Verhalten des Buccocampfers gegen Oxydationsmittel
Wie oben erwähnt, wird der Buccocampher durch Oxydationsmittel ausserordentlich leicht angegriffen, so durch Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung, jedoch konnten Kondakow und Bachtshiew die flüssige Säure, die in letzterem Falle entsteht, nicht in reinem Zustande isoliren. Um einen Einblick in die Constitution des Buccocampfers zu gewinnen, unterwarfen wir ihn der Oxydation mit Ozon bei Gegenwart von Wasser; hierbei entsteht glatt die

α -Isopropyl- γ -acetyl-*n*-buttersäure



Schmp. 41°, Sdp.₁₄ 165°, $d_{20} = 1.041$, $n_D = 1.45862$, M.-R. = 45.2.
berechnet für Ketosäure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$: 45.6.

0.1229 g Sbst.: 0.2799 g CO_2 , 0.1027 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 62.8, H 9.3.

Gef. » 62.1, » 9.3.

Die Säure giebt ein in Wasser lösliches Silbersalz und liefert eine Semicarbazonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, vom Schmp. 157°.

0.1294 g Sbst.: 0.2468 g CO_2 , 0.0962 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 52.4, H 8.3.

Gef. » 52.0, » 8.2.

Mit alkalischer Bromlösung bildet sich aus dieser Ketosäure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ die

α -Isopropyl-glutarsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Schmp. 94–95°, Sdp.₁₄ 202–205°.

¹) Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 69.

0.0951 g Sbst.: 0.192 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.1, H 8.04.

Gef. » 54.7, » 8.2.

Analyse des in Wasser schwer löslichen Silbersalzes:

0.1068 g Sbst.: 0.0983 g CO₂, 0.0309 g H₂O.

C₈H₁₂O₄Ag₂. Ber. C 24.7, H 3.0.

Gef. » 25.1, » 3.2.

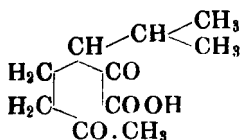
Titirrt ergab die Säure: 0.1137 g Sbst. verbrauchten 12.65 ccm ⁿ/₁₀-Kalilauge, während eine zweibasische Säure C₈H₁₄O₄ 13.0 ccm ⁿ/₁₀-Kalilauge verlangt.

Zur Constitution der Ketosäure C₉H₁₄O₃ und der Säure C₈H₁₄O₄ ist zu bemerken, dass erstere Säure identisch ist mit einer von Semmler¹⁾ durch Oxydation des Dihydrocampherphoron gewonnenen Ketosäure, andererseits mit einer von Wallach²⁾ durch Oxydation des Dihydropulegenons erhaltenen Ketosäure.

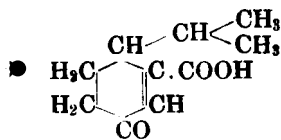
Jedoch war es nicht möglich, weder aus dem Dihydrocampherphoron, noch aus dem Dihydropulegenon bisher die Säure in bequemer Weise und in guter Ausbeute zu erhalten, während sie sich durch Oxydation des Buccocamphers mit Leichtigkeit in quantitativer Ausbeute darstellen lässt.

Die Oxydation des Buccocamphers mit Kaliumpermanganat ergab folgendes Resultat: Löst man Buccocampher in Aceton und fügt Kaliumpermanganat (auf 1 Mol. Buccocampher 2 Atome Sauerstoff) hinzu, so wird die Menge Kaliumpermanganat glatt verbraucht, während bei weiterem Zusatz von Kaliumpermanganat die rothe Farbe stehen bleibt. Treibt man nunmehr mit Wasserdämpfen das Aceton ab und säuert an, so erhält man die

Säure C₁₀H₁₄O₃, welche aus einer intermediär gebildeten Säure C₁₀H₁₆O₄ durch Wasserabspaltung entsteht; letztere wird durch Destillation im Vacuum vollendet. Wir haben folgenden Uebergang:



Intermediär-Säure



Säure C₁₀H₁₄O₃.

Die Eigenschaften der Säure C₁₀H₁₄O₃ sind folgende: Sdp.₁₄ = 187—193°, d₂₀ = 1.0767. n_D = 1.47936, M.-R. = 47.96 (ber. für eine Ketosäure C₁₀H₁₄O₃ ¹⁷ = 47.52). Aus Wasser krystallisirt die Säure in

¹⁾ Diese Berichte 37, 289 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. 327, 139 [1903].

Tafeln vom Schmp. 104--105°, giebt Monoxim $C_{10}H_{14}O_2:N.OH$ vom Schmp. 182°.

Analyse der freien Säure:

0.1974 g Sbst.: 0.4762 g CO_2 , 0.1366 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O_3$. Ber. C 65.9, H 7.7.

Gef. » 65.8, » 7.7.

Titration von $C_{10}H_{14}O_3$ ergab: 0.1006 g Säure verbrauchten 5.3 $\frac{1}{10}$ -Natronlauge; verlangt für eine einbasische Säure $C_{10}H_{14}O_3$ 5.5 $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

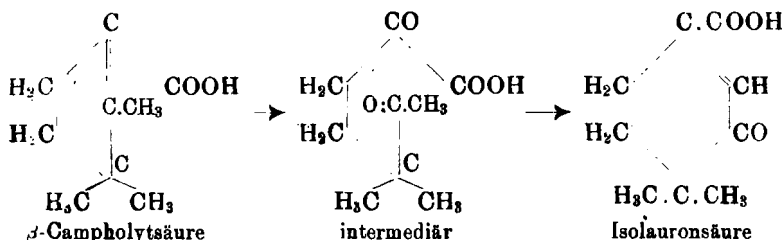
Die Säure gab ein in Wasser lösliches Silbersalz. — Die Ketoximsäure $C_{10}H_{14}O_2:N.OH$ vom Schmp. 182° lieferte:

0.0855 g Sbst.: 0.1911 g CO_2 , 0.0593 g H_2O . — 0.2725 g Sbst.: 16.0 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{10}H_{15}O_3N$. Ber. C 60.91, H 7.6, N 6.7.

Gef. » 60.98, » 7.7, » 7.0.

Gegen Kaliumpermanganat verhält sich die Säure $C_{10}H_{14}O_3$ vollständig wie eine ungesättigte, während vorher bei der Oxydation des Bu buccamphers nach Verbrauch von 2 Atomen Sauerstoff kein Kaliumpermanganat mehr entfärbt wurde, womit die gesättigte Natur der intermediär gebildeten Säure $C_{10}H_{16}O_4$ übereinstimmt. Es liegen demnach hier ganz analoge Verhältnisse vor wie bei der Oxydation der β -Campholensäure und der β -Campholytsäure (Isolauronsäure); in letzterem Falle haben wir folgenden Uebergang:



Gerade die schwierige Interpretation dieser Abbauprodukte ($C_9H_{16}O_3$, $C_{11}H_{14}O_3$ usw.) des Buccamphers sowie der weiter unten stehenden Säure $C_{10}H_{18}O_3$ dürfte es gewesen sein, welche die Constitution des Buccamphers so lange im Dunkeln liess.

Verhalten des Buccamphers gegen Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin. Die neben der Ketogruppe befindliche Hydroxylgruppe im Buccampher beeinflusst die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe in starkem Maasse. Es ist uns bisher nicht gelungen, Semicarbazid mit dem Buccampher in Reaction zu bringen. Mit Phenylhydrazin scheint zwar Reaction einzutreten, jedoch ist das entstehende Reactionsproduct sehr empfindlich; auch

Kondakow und Bachtschiew konnten das Reactionsproduct nicht in analysenreinem Zustande erhalten. Dagegen reagirt der Buccocampher mit Hydroxylamin. Kondakow und Bachtschiew¹⁾ erhielten ein Oxim vom Schmp. 156°. Wir liessen Buccocampher in methylalkoholischer Natriumäthylatlösung verschiedentlich von einer Woche bis zu 8 Wochen stehen; wir gewannen stets ein Oxim vom Schmp. 125°:

0.1064 g Sbst.: 0.2543 g CO₂, 0.0869 g H₂O. — 0.0917 g Sbst.: 6.0 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₀H₁₇O₂N. Ber. C 65.5, H 9.3, N 7.48.

Gef. » 65.2, » 9.1, • 7.63.

Verhalten des Buccocampfers gegen einige organische Verbindungen: Shimoyama²⁾ giebt an, einen Methyläther vom Sdp. 232—235°, sowie einen Aethyläther vom Sdp. 270—272° erhalten zu haben. Diese grossen Temperaturdifferenzen lassen es jedoch fraglich erscheinen, ob reine Verbindungen vorgelegen haben. Ebenso konnte Shimoyama nicht ein Acetat vom Sdp. 269—272° analysenrein erhalten. Wir fanden, dass sich der Buccocampher, mit circa der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat am Rückflusskühler gekocht, quantitativ verestern lässt, und zwar entsteht der Monoacetylcster C₁₀H₁₅O.O.COCH₃: Sdp.₁₃ = 138—143°, d₂₀ = 1.034, n_D = 1.4848, M.-R. = 58.2 (ber. für Ketoester C₁₂H₁₈O₃¹⁷ = 57.4).

Wir erkennen, dass ein bedeutendes Increment vorliegt, wie wir es analog bei ähnlich constituirten, ungesättigten Ketonen, z. B. beim Carvenon, Carvotanacetone, Isothujon u. s. w., beobachtet haben.

0.1097 g Sbst.: 0.2781 g CO₂, 0.0851 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₃. Ber. C 68.6, H 8.6.

Gef. » 69.1, » 8.6.

Ferner konnten wir ein Benzoat des Diosphenols C₁₀H₁₅O.O.COC₆H₅ darstellen, indem wir das Phenol in Alkalilauge lösten und die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzusetzten: Sdp.₁₁ = 218—219°:

0.1392 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.0911 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₃. Ber. C 75.0, H 7.3.

Gef. • 74.8, » 7.2.

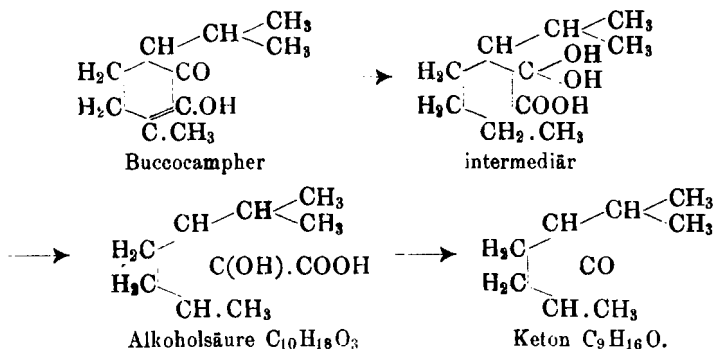
Beide Ester liessen sich verseifen und lieferten Buccocampher zurück. Auch mit Carbanil reagirte der Buccocampher, wobei ein Phenylurethan vom Schmp. 41° erhalten wurde. — Es sei erwähnt, dass auch die Ketogruppe in den Estern sehr schwer mit Semicarbazid

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 54, 434.

²⁾ Ar. 226, 406.

reagirt, dass hierbei eher Verseifung eintritt, ehe ein Semicarbazon gebildet wird.

Beim Kochen des Buccocampfers mit alkoholischem Kali erhielt Shimoyama nach seiner Angabe eine Säure $C_{10}H_{18}O_3 \cdot H_2O$ vom Schmp. $96-97^\circ$. Es war uns aber unmöglich, eine derartige Säure zu erhalten, jedoch gelang es uns, beim Erhitzen des Buccocampfers mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf $150-160^\circ$ eine glatte Reaction herbeizuführen, indem dabei die Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$ entstand. Diese Säure scheint von vornherein durch einfache Wasseranlagerung an Buccocampfer entstanden zu sein, jedoch liegen die Verhältnisse complicirter, indem eine ähnliche Reaction statthat wie bei der Bildung der Pulegensäure aus Dibrompulegon mit alkoholischem Kali, wobei Ringsprengung und Ringschluss eintritt. Wie wir durch die Derivate der Alkoholsäure feststellen konnten, besonders durch das durch Oxydation erhaltene Keton $C_9H_{16}O$, das identisch ist mit dem Dihydrocampherphoron Semmler's und Dihydropulegenon Wallach's, haben wir folgende Umsetzungen:



Die Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$ gehört zu den am schönsten krystallisirenden Verbindungen der Terpenreihe; sie bildet, aus Wasser umkrystallisirt, Nadeln vom Schmp. 94° und Sdp.₁₄ = $167-168^\circ$:

0.1083 g Sbst.: 0.2448 g CO_2 , 0.0901 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.5, H 9.6.

Gef. » 64.6, » 9.7.

Das Silbersalz ist schwer löslich. — Der Methylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot OCH_3$ zeigte: Sdp.₁₃ = $104-105^\circ$, $d_{20} = 1.0008$, $n_D = 1.45512$, M.-R. = 54.12 (ber. für Alkoholester $C_{11}H_{20}O_2 = 53.95$). Der Aethylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot OC_2H_5$ zeigte: Sdp.₁₃ = 120° , $d_{20} = 0.984$, $n_D = 1.45162$, M.-R. = 58.62 (ber. für Alkoholester $C_{12}H_{22}O_2 = 58.5$); die Acetylverbindung des Aethylesters $C_{10}H_{16}(O \cdot COCH_3)_2 \cdot C_2H_5$ hatte Sdp.₉ = $125-130^\circ$, $d_{20} = 1.01$, $n_D = 1.45112$, M.-R. gef. 68.2 (ber. für $C_{14}H_{24}O_4 = 68.2$): -

0.2167 g Sbst.: 0.5218 g CO₂, 0.1842 g H₂O.

C₁₄H₂₁O₄. Ber. C 65.6, H 9.3.

Gef. » 65.6, » 9.4.

Wird die Alkoholsäure C₁₀H₁₈O₃ mit Bleisuperoxyd unter Hinzufügen von Schwefel- oder Essig-Säure unter Erwärmen oxydirt, so bildet sich quantitativ das Keton C₉H₁₆O von oben angegebener Constitution: Sdp.₁₂ = 64–65°, d₂₀ = 0.893, n_D = 1.4446, M.-R. = 41.7, ber. für Keton C₉H₁₆O = 41.6.

0.1319 g Sbst.: 0.3717 g CO₂, 0.1340 g H₂O.

C₉H₁₆O. Ber. C 77.1, H 11.4.

Gef. » 76.9, » 11.3.

Das Keton liefert ein Semicarbazon C₉H₁₆:N.NH..CO.NH₂ vom Schmp. 195°.

0.0967 g Sbst.: 0.215 g CO₂, 0.0834 g H₂O.

C₁₀H₁₈ON₃. Ber. C 60.9, H 9.6.

Gef. » 60.6, » 9.5.

Behandelt man die Alkoholsäure C₁₀H₁₈O₃ mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr bei 150–160°, so bildet sich u. a. ein Oxyd von der wahrscheinlichen Zusammensetzung C₉H₁₈O: Sdp.₁₄ = 63°, d₂₀ = 0.893, n_D = 1.44862; es liess sich unzersetzt über Kalium destilliren, jedoch scheint diesem Monoxyd noch Dioxyd beigemischt zu sein.

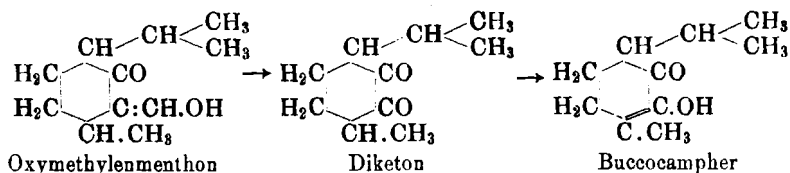
III. Synthese des Buccocamphers.

Die für den Buccocampher erschlossene Constitution eines cyclisch-hydrirten Ketophenols brachte diesen Körper in nahe Beziehung zum *p*-Menthan-dion, (2.3). Diese Verbindung vom Schmp. 82° giebt Martine¹⁾ an, aus dem Benzylidenmenthon erhalten zu haben. Martine oxydirte das Benzylidenmenthon zu einem Ketoalkohol C₁₇H₂₂O₃; durch Aufspaltung dieses Moleküls erhielt er einen Körper C₁₀H₁₆O₂, den er als Diketon anspricht, das ihm ein Disemicarbazon und bei der Behandlung mit alkoholischem Kali die α -Isopropyl- α' -methyl-*n*-adipinsäure vom Schmp. 104–105° lieferte. Das sind alles Reactionen, welche den erwähnten Körper C₁₀H₁₆O₂ wesentlich vom Buccocampher unterscheiden, da aus letzterem kein Disemicarbazon zu erhalten ist und bei der Behandlung mit alkoholischem Kali die Alkoholsäure C₁₀H₁₈O₃ vom Schmp. 94° entsteht.

Wir gingen zur Synthese des Buccocamphers vom Oxymethylenmenthon aus und oxydirten letzteres zum Diketon C₁₀H₁₆O₂. Da wir mit sauren Reaktionsmitteln arbeiteten, so wurde diese Ketoform schon theilweise invertirt in die Enolform des Buccocamphers.

¹⁾ Ann. d. Chem. et de Phys. [8] 3, 49 [1904].

Vollenden lässt sich diese Invertirung auf verschiedene Weise, so durch saure und alkalische Lösungen. Wir erhielten nunmehr ein Product vom Sdp.₁₄ = 105–115°, welches in der Vorlage erstarrte und nicht die chemischen Reactionen der Martine'schen Verbindung zeigte. Die Krystalle wurden abgesaugt, zeigten den Schmp. 84° und gaben mit Buccocampher verschmolzen keine Depression. Die geringsten Spuren des synthetischen Productes, mit Eisenchlorid zusammengebracht, gaben dieselbe intensive Farbreaction des Buccocampfers, so dass ein Zweifel an der Identität beider Verbindungen nicht besteht. Wir haben bei dieser Synthese folgende Reaction:



Noch bessere Ausbeuten an Buccocampher erhielten wir, wenn die Oxydation des Oxymethylenmenthons mit Ozon bei Gegenwart von Wasser vorgenommen wurde; die hierbei entstehenden Säuren invertiren gleichzeitig das primär entstehende Diketon; man darf aber die Einwirkung des Ozons nicht zu lange andauern lassen, da sonst weitergehende Oxydation erfolgt.

Für das Oxymethylenmenthon beobachteten wir: Sdp.₁₁ = 120°, $d_{20} = 0.994$, $n_D = 1.49668$, M.-R. = 53.6 (ber. für einen Ketoalkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2 = 52.03$, für einen Dialkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2 = 52.89$).

Berlin, 10. März 1906.

168. W. Manchot: Notiz über die Verbrennung des Cadmiums.

(Eingegangen am 15. März 1906.)

Man nimmt gewöhnlich an, dass der braune Rauch, der sich beim Verbrennen des Cadmiums entwickelt, nichts weiter als Cadmiumoxyd sei. Jedoch kann man sich leicht überzeugen, dass derselbe zugleich Cadmiumsuperoxyd enthält. Am besten gelingt der Versuch, wenn man auf das geschmolzene Metall eine kleine Stichflamme richtet und den Rauch in einem Becherglas auffängt. Giebt man jetzt angesäuertes Jodkalium in das Glas, so tritt augenblicklich Blaufärbung ein. Wesentlich ist es, bei möglichst niedriger Temperatur zu verbrennen; hat sich das Metall bereits mit einer Oxydschicht überzogen, so misslingt der Versuch, weil man zu stark erhitzen muss, um die Rauchentwicklung in Gang zu bringen. In diesem Fall kann man sogar