Über die Einheitlichkeit der Camphene verschiedenen Ursprungs.

[Dritte Abhandlung
über die Konstitution des Camphens¹⁾;]

von *Ossian Aschan*.

(Eingelaufen am 26. Mai 1911.)

In der älteren Entwicklung der Terpenchemie hat man bekanntlich zwischen „*Terecamphen*“ (Austracamphen) und „*Bornecamphen*“ unterschieden. Ersteres, das in zwei aktiven und einer inaktiven Form auftritt, wurde zuerst in reinem Zustande von Berthelot²⁾ aus dem Pinenhydrochlorid durch Einwirkung von fettsaurem Alkali gewonnen. Das „Bornecamphen“ erhielten Riban³⁾ sowie Kachler⁴⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali bzw. Magnesia und Wasser auf den aus Borneol mittelst Phosphorpentachlorid entstehenden Halogenäther, $C_{10}H_{17}Cl$. Auch dieses Camphen tritt in zwei aktiven und einer inaktiven Form auf. Berthelot und Riban haben wiederholt ausgesprochen, daß kein Unterschied zwischen den einzelnen Camphenen zu beobachten war.

Als die systematische Untersuchung der Terpene begann, ist man auch der Frage über die Identität der beiden Camphentypen näher getreten. Wallach⁵⁾, welcher das Camphen in mehreren Abhandlungen be-

¹⁾ Frühere Abhandlungen vgl. diese Annalen 375, 336 (1910), sowie die vorangehende Abhandlung.

²⁾ Compt rend. 47, 266 (1858); diese Annalen Suppl. 2, 226 (1862); vgl. Riban, Ann. Chim. Phys. [5] 6, 353 (1875); Bouchardat und Lafont, Bull. soc. chim. [2] 47, 488 (1887).

³⁾ a. a. O.

⁴⁾ Diese Annalen 197, 86 (1879); Kachler und Spitzer, ebenda 200, 340 (1880).

⁵⁾ Diese Annalen 230, 233 (1885); 239, 6 (1887); 245, 209 (1888); 252, 140 (1889); 269, 349 (1892); Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1553 (1891).

handelte, neigte zu der Ansicht, daß sie identisch seien. Brühl¹⁾ fand kleinere Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften, ohne daß er eine bestimmte Stellung in der Frage über die Identität einnahm. Später hat sich auch Wagner²⁾ dahin geäußert, daß die verschiedenen Camphene identisch wären. Eine noch bestimmtere Stellung zu der Frage nimmt Semmler³⁾ durch folgende Äußerung ein: „Nichtsdestoweniger kann kein Zweifel bestehen, daß die verschiedenen festen Rohcamphene, wie sie gewonnen werden, im wesentlichen aus dem semicyclischen Camphen der Formel

bestehen.“

Demgegenüber ist von Moycho und Zienkowski⁴⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß in dem aus dem Isoborneol erhältlichen Camphen ein Gemenge, wahrscheinlich von drei isomeren Kohlenwasserstoffen vorliegt, und zwar 1. Camphen, das bei der Oxydation Camphenglykol und dann Camphenilsäure und Camphenilon liefert; 2. Camphen, aus welchem Camphencamphersäure entsteht; 3. Cyclen.

Für die Frage nach der Konstitution des Camphens, welche mich schon längere Zeit beschäftigte, war es nun äußerst wichtig festzustellen, ob es verschiedene Strukturisomere des Camphentypus gibt oder nicht, denn erst nachdem dies festgestellt war, konnte man an die Entscheidung der Hauptaufgabe gehen. Wie ich in meiner vorangehenden zweiten Abhandlung über die Konstitutionsfrage dargelegt habe, gelang dies nicht unter Anwendung der Chlorwasserstoffadditionsprodukte an die

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 145, 160 (1892).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2311 (1890).

³⁾ Die ätherischen Öle (Leipzig 1906) II, S. 58.

⁴⁾ Diese Annalen **340**, 20, 41 (1905).

in verschiedener Art erhaltenen Camphene. Letztere sind viel zu leicht löslich und leicht dissoziierbar, um irgend eine bestimmte Ansicht über ihre Einheitlichkeit zu gewähren. Ebenso wenig ließ sich durch den Ersatz des Chlors in den genannten Additionsprodukten gegen Hydroxyl eine Trennung eventuell vorhandener Isomeren erzielen.

Nachdem ich die in meiner ersten Abhandlung über den vorliegenden Gegenstand¹⁾ angegebene Methode zur Oxydation des Camphens sowie zur Trennung der verschiedenen wichtigeren Oxydationsprodukte ausgearbeitet hatte, wurde ein Herantreten an die genannte Aufgabe aussichtsvoller. Die Trennung ist zwar keine quantitative in gewöhnlicher Hinsicht. Da man jedoch jedesmal in der gleichen Weise arbeitete, so sind die erhaltenen Zahlen miteinander vergleichbar, und man bekommt ein Gesamtbild, woraus dann Schlüsse bezüglich des zur Oxydation angewandten Materials gezogen werden können.

Um unliebsame Wiederholungen zu vermeiden, teile ich diese Abhandlung nicht in einen theoretischen und einen experimentellen Teil. Die Ergebnisse werden am Ende der Abhandlung kurz zusammengestellt. Bei der experimentellen Arbeit wurde ich von Hrn. Stud. T. Ohukainen unterstützt.

1. Das Material.

Es galt Camphene von möglichst verschiedenem Ursprung zu bearbeiten. Die Oxydation wurde deshalb mit sieben verschiedenen Proben ausgeführt, die nachstehend unter Angabe von Siede- und Schmelzpunkt sowie ihrer Drehung verzeichnet werden.

I. *Technisches Camphen.* Die Probe war durch Entchlorung von Pinenhydrochlorid aus amerikanischem Terpentinöl mittelst Basen erhalten und einer sorgfältigen Fraktionierung mit einer gut wirkenden Kolonne unterzogen.

¹⁾ Diese Annalen 375, 336 (1910).

Siedep. 159,5—160°. Schmelzp. 41—42°. Die Drehung wurde in einer 20 prozentigen Benzollösung bestimmt; $d_4^{20} = 0,8751$; $\alpha_D = +1,87^\circ$, woraus $[\alpha]_D = +10,7$.

II. *Camphen aus Isoborneol*. Technisches Isoborneol, mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert, welches den Schmelzp. 206—207° zeigte, wurde in Petroläther gelöst und nach dem von Wallach¹⁾ für den Chlorhalogenäther des Borneols ausgearbeiteten Verfahren mit Phosphorpentachlorid behandelt. Die Chlorverbindung gab bei der Destillation mit Anilin ein bei 49—51° schmelzendes Camphen, das bei 158—159° siedete und sich in 20prozentiger benzolischer Lösung als *inaktiv* zeigte.

III. *Camphen aus l-Borneol*. Darstellung wie für Probe II. Der Siedepunkt lag bei 158,5—159,5°, Schmelzp. 49,5—50,5°. Die Drehung betrug in 20prozentiger Benzollösung $[\alpha]_D = -63,7$.

IV. *Camphen* von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen. Die Untersuchung dieser Probe, die ich der Gefälligkeit des Hrn. Mag. Phil. J. Palmén verdanke, hatte deshalb besonderes Interesse, weil sie aus demselben Material bestand, welches zu der Untersuchung von Harries und Palmén²⁾ über die Wirkung von Ozon auf Camphen gedient hatte. Dabei entstanden bekanntlich etwa 30 Proz. Camphenilon und etwa 50 Proz. eines bei 96° schmelzenden Lactons, welches als Dimethylnorcampholid angesprochen wurde. Die Camphenprobe zeigte den Siedep. 158—159°, den Schmelzp. 48—49° und war optisch *inaktiv*.

V. *Camphen aus der bei 155—160° siedenden Fraktion des sibirischen Fichtennadelöls*. Die Probe war durch Einwirkung von 55 prozentiger Schwefelsäure auf das Pinen-Camphengemenge in der Kälte unter starkem Umrühren dargestellt, wobei nur das Pinen hydrolysiert wurde. Das Camphen wurde durch Fraktionierung *inaktiv* erhalten. Schmelzp. 38—39°, Siedep. 159—160°.

¹⁾ Diese Annalen **230**, 231 (1884).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1432 (1910).

VI. Ein durch Umkrystallisieren des technischen Camphens welches als Probe I oben beschrieben ist, aus Methylalkohol gewonnenes Camphen. 2 kg des technischen Produktes wurden in 3 kg Methylalkohol unter Erwärmen gelöst und bei Zimmerwärme stehen gelassen. Es krystallisierten 918 g aus, die in geschmolzenem Zustande mit Calciumchlorid umgeschüttelt und über Natrium destilliert wurden. Siedep. 159,5—160°. Schmelzp. 46° bis 47°. Drehung in 20 prozentiger Benzollösung bei 20° bestimmt: $\alpha_D = +1,63^\circ$ bei $d_4^{20} = 0,8742$; woraus $[\alpha]_D = +9,37$.

VII. Camphen, aus Pinenhydrochlorid erhalten, welches aus stark rechtsdrehendem, griechischem Terpentinol dargestellt worden war. Siedep. 158—159°; Schmelzpunkt 43—44°; $[\alpha]_D = +59,27$. Die Probe ist mit demjenigen und offenbar reineren Camphen nicht identisch, welches in der vorangehenden zweiten Abhandlung über Camphen (vgl. den Schluß) beschrieben ist.

2. Die Methode der Oxydation und die Scheidung der Produkte.

Die bei der Oxydation befolgte Methode stimmt im wesentlichen mit dem in der ersten Abhandlung¹⁾ beschriebenen, für die Bildung der Camphensäure ausgearbeiteten Verfahren überein. Von jedem Camphen wurden 20—25 g zu der Oxydation angewandt. Die Resultate sind sämtlich auf 25 g umgerechnet.

25 g des Camphens wurden mit 5 g Benzol verflüssigt und die Lösung in eine Flasche von 3—4 Liter Inhalt eingeführt, welche $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und 7,5 g Kali enthielt. Die Oxydationsflüssigkeit enthielt 64 g Kaliumpermanganat auf 3,2 Liter Wasser gelöst; sie wurde in der a. a. O. beschriebenen Weise bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zugegeben, und die Flüssigkeit nachher, wenn nötig, mit etwas Alkohol entfärbt.

¹⁾ Diese Annalen 375, 350 (1910).

Den Manganschlamm filtrierte man an der Wasserstrahlpumpe und destillierte ihn mit Wasserdampf schnell ab; aus dem Destillat wurden unverändertes Camphen sowie gebildetes Camphenilon neben dem Benzol in Äther aufgenommen und, nach dem Entfernen des Äthers, der Rückstand auf 170° erhitzt. Der erhaltene kleine Rückstand A wurde als *Camphenilon* angesehen, weil er danach roch und sich mit Semicarbazid verband; in einigen Fällen fehlte dieses Produkt gänzlich bzw. war es in sehr geringer Menge entstanden. Nach der Wasserdampfdestillation wurde wieder filtriert, und die Flüssigkeit mit dem ersten Filtrat vereinigt, mit konz. Salzsäure bis zu fast neutraler aber noch schwach alkalischer Reaktion versetzt, zunächst auf etwa 250 ccm eingengt, erkalten gelassen und von Kieselsäure usw. abfiltriert.

Das Filtrat wird nachher viermal mit zusammen etwa 400 ccm Äther extrahiert, der meiste Äther abdestilliert und der Rückstand in einer Schale vorsichtig getrocknet. Das weiße rückständige Pulver (B), welches hygroskopisch ist und nachher im Vakuum getrocknet wird, enthält die nicht oder wenigstens schwer flüchtigen Oxydationsprodukte, die das *Camphenglykol* enthalten. Die extrahierte Wasserlösung wurde ferner auf 100—150 ccm eingengt, nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Sodalösung versetzt und unter Erwärmen weitere 40 g Krystallsoda darin gelöst. Beim Erkalten und nach 12—15 stündigem Stehen im Eisschranke krystallisiert das im Wasser ziemlich, in Soda unlösliche camphenilsaure Natrium vollständig aus, woraus dann nach dem Filtrieren die *Camphenilsäure* in unten zu beschreibender Weise abgeschieden und gewogen wird (C).

Das Filtrat von dem Natriumcamphenilat wird nachher auf etwa $\frac{2}{3}$ eingengt und mehrere Stunden im Eisschranke stehen gelassen. Dabei krystallisiert ein Teil der Soda aus, die auch kleinere Mengen eines weiteren, in schwerlöslichen glänzenden, quadratischen

Blättchen krystallisierenden Salzes (D) einer anscheinend einbasischen Säure enthalten kann, die bei etwa 138° schmilzt.

Zu dem scharf abgesaugten Filtrat von D (inkl. Soda) wird nun vorsichtig konz. Salzsäure gegeben, bis die Lösung deutlich sauer schmeckt. Dabei scheidet sich das Hauptprodukt der Oxydation, die *Camphensäure* (E), als sofort krystallisierendes dickes, farbloses Öl ab. Nach 3—4 stündigem Verweilen im Eisschranke wird die Säure abgesaugt und zweimal mit kaltem Wasser nachgewaschen sowie getrocknet.

Schließlich werden aus dem von E abfallenden Filtrate durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther die in kleiner Menge entstehenden, *leichter löslichen Oxydationssäuren* aufgenommen und nach dem Trocknen der Lösung, Abdestillieren des Äthers sowie Stehen des Rückstandes (F) im Vakuum gewogen.

Die Abscheidung der Camphenilsäure. Das Natriumsalz der Säure konnte wegen seines Gehalts an Soda nicht direkt gewogen werden. Zur annähernden Bestimmung wurde in folgender Weise gearbeitet:

Das rohe Natriumsalz wurde in einem Mörser in Wasser fein aufgeschlämmt, in einen Scheidetrichter eingeführt, etwas mehr Wasser zugesetzt, vorsichtig unter Schütteln mit einem kleinen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure versetzt und die trübe Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der oberen Schicht mit Wasser und kurzem Trocknen mit Calciumchlorid wurde die Lösung in einer tarierten Flasche verdunstet und der Rückstand, nach Stehen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz, gewogen. Die erhaltenen Mengen der Rohsäure, welche auf 100 g ursprünglichen Camphens berechnet, 5—8 Proz. ausmachten, sind in der Tafel I angeführt. Zur Reinigung der rohen Camphenilsäure wurden die erhaltenen Mengen mit etwa der 40 fachen Wassermenge auf dem Wasserbade erhitzt und die entstandene Emulsion, welche auch

kleinere Mengen von Fettsäuren enthalten kann, tropfenweise mit Methylalkohol versetzt. Beim Abkühlen werden, sobald sich die Lösung trübt, weitere kleine Mengen Alkohol zugegeben, bis eine Lösung erhalten wird, die sich beim weiteren Stehen nicht trübt. Die Verunreinigungen bleiben als einige größere zähflüssige Tropfen zurück, welche abfiltriert werden. Aus der klaren Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur der Methylalkohol größtenteils, z. B. durch Einstellen in eine Abzugöffnung, verdunstet, wobei die Säure rein auskrystallisiert. Der Schmelzpunkt sowie das Drehungsvermögen gehen hervor aus der folgenden Zusammenstellung:

Probe	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$	Probe	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
I.	186°	- 1,74°	V.	186°	0
II.	176—178°	0	VI.	186°	- 1,25°
III.	185—186°	- 3,46°	VII.	unscharf über 180°	+ 3,76°
IV.	183—185°	- 0,99°			

Wie hieraus ersichtlich, wird für die Camphenilsäure der von mir früher angegebene höhere Schmelzpunkt von 185—186° bestätigt, außer bei Probe II (176—178°), welche aus Isoborneolcamphen erhalten wurde. Für eine inaktive Säure aus demselben Rohmaterial hat Majewski¹⁾ früher den Schmelzp. 171,5° bis 172,5° angegeben. Ferner wird, meines Wissens das erstemal, *Aktivität für die Camphenilsäure* festgestellt. Ob der von mir beobachtete höchste Betrag ($[\alpha]_D - 3,46^\circ$ bzw. $+ 3,76^\circ$ für die Säuren aus stark linksdrehendem Camphen aus Borneol bzw. von dem stark rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff aus griechischem rechts-Pinen) in der Tat definitiv ist für die beiden aktiven Formen, muß indes dahingestellt bleiben.

Auch das nach dem oben angegebenen Verfahren isolierte rohe *Camphenglykol* war keineswegs einheitlich und bezeichnet nur den Sammelnamen für die nicht flüchtigen ätherlöslichen *Neutralkörper*, welche bei der Oxydation entstehen. Soweit meine Erfahrung reicht, ent-

¹⁾ Inaug.-Dissert. Leipzig 1898, S. 31.

hält das Rohprodukt, außer etwa 50 Proz. eines in einer Äther-Ligroinmischung leicht löslichen Anteils, wenigstens zwei Glykole, von denen das niedriger schmelzende nicht rein erhalten werden konnte. Das gewöhnliche Camphenglykol schmilzt in ganz reinem und trockenem Zustande bei 200°, was mit einer Angabe von Moycho und Zienkowski¹⁾ gut übereinstimmt. Die Proben wurden zuerst aus Benzol, nachher aus Äther unter Zusatz von Petroläther krystallisiert. Bei den kleinen bei der Oxydation entstehenden Mengen kam ich mit dem Schmelzpunkt nicht höher als 194°. Schon Feuchtigkeit sowie kleine Verunreinigungen setzen den Schmelzpunkt stark herunter, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

Probe	Schmelzpunkt	Probe	Schmelzpunkt
I.	193°	V.	185—190°
II.	193—194°	VI.	186—187
III.	192°	VII.	180—185
IV.	193—194°		

Daß man es hier nicht mit verschiedenen Substanzen zu tun hat, obwohl der Schmelzpunkt etwas variiert, da die kleinen Mengen eine vollständige Reinigung nicht zuließen, geht schon daraus hervor, daß die Proben I und VI aus derselben Substanz, nämlich technischem Camphen, und VI durch Umkrystallisation von I erhalten worden war. Trotzdem liegt der Schmelzpunkt des Camphenglykols bei VI etwas niedriger.

Die Camphensäure bildete bei allen untersuchten Proben das überwiegende Hauptprodukt der Oxydation. Die in den verschiedenen Fällen erhaltenen Säuren wurden vor dem Abwägen nur mit destilliertem Wasser in einem Mörser verrieben und nachher getrocknet. Daß sie trotzdem meistens ziemlich rein waren, zeigt der hohe Schmelzpunkt der so behandelten Rohsäuren (Schmelzpunkt der reinen inaktiven Säure 135,5—136,5°). Außer dem Schmelzpunkt wurde für die aus verschiedenen

¹⁾ Diese Annalen 340, 17 (1905).

Camphenproben erhaltenen Säuren die Drehung in 20 prozentiger alkoholischer Lösung bestimmt. Beim Vergleich zeigt sich die Drehungskonstante¹⁾ mit dem Drehungswert bzw. der Drehungsrichtung der angewandten Camphene ziemlich proportional. Die Proben II, IV und V, welche inaktiven Camphenen entstammen, sind inaktiv, die Proben I, III, VI und VII dagegen aktiv. Folgende Tabelle enthält die physikalischen Konstanten der erhaltenen Camphensäuren:

Probe	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ der ursprüngl. Camphene
I.	134—135°	+ 0,29°	+ 11,37°
II.	134,5—135,5°	0	0
III.	131,5—132,5°	— 0,59	— 63,70
IV.	135—136°	0	0
V.	136°	0	0
VI.	134,5—135,5°	+ 0,12	+ 9,37
VII.	135,5—138°	+ 0,58	+ 59,27

Dieser Parallelismus der Drehung zwischen den ursprünglichen Camphenen und den beiden aus denselben durch oxydative Kaliumpermanganatspaltung erhaltenen Camphensäuren scheint mir auch darauf hinzuweisen, daß die Säuren ohne Umlagerung entstanden sind. Die Umstellung der Kohlenstoffatome zu einem neuen Kern pflegt nämlich mit mehr oder weniger schroffen Veränderungen in Betrag und Richtung der Drehung verbunden zu sein.

Was die übrigen Oxydationsprodukte betrifft, nämlich das Camphenilon, das zweite schwerlösliche Natriumsalz D, sowie die in den letzten Mutterlaugen verbleibenden übrigen Säuren, so sind die Mengen dieser Produkte entweder sehr klein, bzw. letztere ließen sich nicht isolieren, oder sie sind, wie die letztgenannten Säuren, nicht einheitlich, weshalb eine Diskussion über dieselben hier ausbleiben muß. Wie schon oben hervorgehoben,

¹⁾ Vgl. die für die reinen Camphensäuren ermittelten Drehwerte: diese *Annalen* **375**, 355 ff. (1910).

bedeuten die in der ersten Zifferkolumne der nachfolgenden Tabelle angeführten Mengen von Camphenilon nicht nur diese Verbindung, sondern auch andere mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Substanzen; ebenso enthalten die in der zweiten Kolumne als Camphenglykol bezeichneten Gewichtsmengen, außer letzterem, andere nicht flüchtige Neutralkörper:

Nr.	Auf 100 g angewandter Camphenprobe geben:	Camphenilon usw. in g	Camphenglykol usw. in g	Camphenilsäure in g	Schwerlösliches Na-Salz D in g	Camphen-säure in g	Übrige wasserlösliche Säuren in g
I.	Technisches Camphen }	1,20	8,0	5,8	1,4	64,0	5,0
II.	Camphen aus Iso-borneol }	1,68	6,7	5,6	0	65,0	6,5
III.	Camphen aus l-Borneol }	1,60	6,6	6,8	0	71,6	4,6
IV.	Camphen Kahlbaum }	Spuren	10,4	5,4	0	70,4	6,8
V.	Camphen aus sibir. Fichtennadelöl }	2,60	5,4	6,3	1,2	81,7	9,1
VI.	Techn. Camphen umkrystallisiert }	1,40	8,4	6,8	0,3	64,2	5,7
VII.	Camphen aus griech. Terpentinöl }	Spuren	10,4	6,9	Spuren	81,1	6,5

Die *Resultate der Untersuchung* sind aus den Zahlen in der Tabelle herzuleiten, welche Gramme, auf 100 g angewandtes Camphen berechnet, bedeuten. Wie aus denselben hervorgeht, sind die Variationen in den Mengen der hauptsächlichen Reaktionsprodukte im allgemeinen nur klein. Was zunächst die *Camphenilsäure* betrifft, der ein erhebliches Interesse aus dem Grunde beizumessen ist, weil sie sozusagen die Wagnersche Formel vertritt, wenn man nämlich die Säure als ein primäres Produkt auffaßt, so sind die Quantitäten derselben überhaupt wenig variierend. Sie scheinen im allgemeinen etwas größer zu sein bei den Camphenen, welche ansehnlichere Mengen von Camphensäuren erzeugen; doch treten auch Ausnahmen auf.

Was die *Camphensäure* betrifft, so hat ihre Menge, da sie ein überwiegendes Hauptprodukt des oxydativen Abbaues darstellt, größere Variationen aufzuweisen; auch hier erscheint indes der Fehler, wegen der Berechnungsweise, viermal vergrößert. Ihre Menge beträgt, auf 100 g Camphen berechnet, etwa 65—80 g. Die Proben III., V. und VII. haben die größten Camphen-säuremengen geliefert, die also vorzugsweise aus den stärker drehenden Camphenen bzw. aus denen, welche in der Natur erzeugt werden, zu entstehen scheinen. Trotz der Variationen gehören die produzierten Camphen-säuremengen ein und derselben Größenordnung zu, und der Eindruck ist nicht zurückzuweisen, *daß sämtliche untersuchten Camphene, die alle zurzeit bekannten Modifikationen des Terpens repräsentieren, bei der Oxydation solche Quantitäten der Camphenilsäure bzw. Camphensäure liefern, welche in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen*; alle geben sie wenig Camphenilsäure neben viel Camphen-säure. Die Mengen der anderen Oxydationsprodukte, die übrigens auch unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der angewandten Trennungsmethode so ziemlich übereinstimmen, können obiges Totalbild nicht verändern. Wenn es mehrere strukturisomere Camphenmodifikationen gäbe, so wäre es bei den relativ vielen untersuchten Camphenproben, die außerdem von so verschiedentlicher Herkunft sind, eigentümlich, daß sie sämtlich die Komponenten in einem so wenig variierenden Mischungsverhältnis enthielten, wie die Versuche ergeben haben. Zu der einfachsten Erklärung für das gleichartige Verhalten bei der Oxydation würden wir durch die Annahme gelangen, daß *das Camphen — natürlich abgesehen von optischer Isomerie — tatsächlich einheitlich ist*. Dies scheint mir als ein wichtiges Hauptergebnis der vorliegenden Untersuchung hervorzutreten.

Ferner ist den *relativen Mengen von Camphenilsäure und Camphensäure* Aufmerksamkeit zuzuwenden. Diese Mengen verhalten sich fast durchgehend zueinander wie

1:10. Auch wenn man, auf eine etwaige strukturelle Zusammengehörigkeit mit einer Methylenform des Camphens bezugnehmend, zu der Quantität der Camphenilsäure diejenigen Mengen des Camphenglykols, welche tatsächlich in dem rohen Gemenge der indifferenten, nichtflüchtigen Oxydationsprodukte vorhanden sind, und dazu noch die Mengen von Camphenilon zurechnen würde, so ändert sich dadurch nicht die wichtige Erkenntnis, daß diejenigen Produkte der Oxydation, welche von einem semicyclisch gebauten Camphen hergeleitet werden könnten, in ihrer Quantität stark zurücktreten gegen diejenigen der Camphensäure, welche von einem Camphen mit der Äthylenbindung im Kern hergeleitet werden muß. Unter Berücksichtigung der oben ausgesprochenen Ansicht über die Einheitlichkeit des Camphens verstärkt dies ganz erheblich die schon eingangs erläuterte Ansicht, daß die Bildung der Camphenilsäure — und wir könnten jetzt zufügen, auch des Camphenilons und des Camphenglykols, falls denselben eine aus der Methylenform des Camphens hergeleitete Konstitution tatsächlich zukommt — leichter durch Umlagerung aus der Äthylenform herleitbar ist, als im Gegenteil die Bildung der Camphensäure aus der Methylenform. Im ersten Falle handelt es sich um den ganz allgemein beobachteten Übergang eines Sechsringes in den Fünfring, im letzten dagegen um die Erweiterung eines Fünfringes zu dem Sechsring, die bekanntlich überhaupt nur äußerst schwierig durchführbar ist; außerdem würde sie zu einem Betrag stattfinden, welcher die Hauptmenge darstellt.

Wenn man die Resultate der vorliegenden Untersuchung ohne vorgefaßte Meinung erwägt, so gelangt man meiner Ansicht nach zu dem Schluß, daß *das Camphen ein äthylenisches Gebilde, mit der Doppelbindung im Ringe, darstellt, bzw. tricyclisch gebaut ist, etwa mit einem Trimethylenring, der sich unter Erzeugung eines derartigen äthylenischen Gebildes sehr leicht öffnet.*