Die stereomeren Isofenchocamphersäuren;

von *A. E. Sandelin.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingelaufen am 13. Januar 1913.)

Allgemeiner Teil.

Historisches.

Bertram und Helle¹⁾ führten D-l-Fenchon, aus D-Fenchon gewonnen, durch Eisessig und Schwefelsäure in einen Alkohol, $C_{10}H_{16}O$, l-Isfenchylalkohol, über. Durch Oxydation entstand daraus ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, von Wallach²⁾ l-Isfenchon genannt. Bei weiterer Oxydation dieses Ketons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt Wallach eine mit Camphersäure isomere Säure $C_{10}H_{16}O_4$, die Isfenchocamphersäure³⁾, die linksdrehend war. Gleichzeitig wurde von Wallach auch der optische Antipode dieser l-Säure, die d-Isfenchocamphersäure, von L-Fenchon ausgehend, über d-Fenchylalkohol und d-Isfenchon dargestellt. Durch Zusammenmischen gleicher Teile der aktiven Säuren erhielt Wallach fernerhin die d,l-Isfenchocamphersäure.

Schon früher hatte Wallach⁴⁾ aus dem L-d-Fenchon, das als Nebenprodukt bei der Synthese des β -Pinens aus Nopinon über die Nopinolessigsäure erhalten worden war, d-Isfenchocamphersäure dargestellt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 61, 293 (1900).

²⁾ Diese Annalen 362, 191—200 (1908).

³⁾ Kondakow hat vielleicht die Isfenchocamphersäure in seinen Händen gehabt, denn er erwähnt, daß er bei der Oxydation von Isfenchylalkohol mit Chromsäuregemisch, außer Isfenchon, auch ein Keton, das wahrscheinlich Fenchocamphoron war, eine Säure und eine neutrale Substanz erhalten habe. Journ. prakt. Chem [2] 75, 544 (1907); 79, 279 (1909).

⁴⁾ Diese Annalen 357, 49—59 (1907); 363, 1—19 (1908).

Außer D-l- und L-d-Fenchon gehen die durch dieselben Reaktionen oft gleichzeitig entstehenden D-d- und L-l-Fenchon auch in Isofenchylalkohol und Isofenchocampfersäure über, denn beim Erhitzen mit Schwefelsäure gibt das D-d-Fenchon D-l- und das L-l-Fenchon L-d-Fenchon, wie Wallach¹⁾ gefunden hat, und bei der Hydratation nach Bertram und Helle werden ja die Fenchon mit Eisessig und Schwefelsäure erwärmt.

Unabhängig von diesen Arbeiten hat Aschan²⁾ von Cyclofenchon oder β -Pinolen ausgehend, durch dessen Hydratation nach Bertram und Helle d,l-Isofenchylalkohol und durch dessen Oxydation mit KMnO_4 in alkalischer Lösung d,l-Isofenchocampfersäure erhalten, die sich als identisch mit der von Wallach durch Zusammenmischen erhaltenen Säure erwies.

Außer Cyclofenchon gibt das hieraus erhaltene Isopinene und das Cyclofenchon begleitende α -Pinolen, wie Aschan (a. a. O.) gefunden hat, d,l-Isofenchylalkohol.

Als Aschan diese d,l-Säure mit Acetylchlorid behandelte, erhielt er ein Anhydrid, welches beim Verseifen dieselbe Säure zurückbildete. Also war diese durch die Oxydation erhaltene Isofenchocampfersäure die cis-Form.

Durch den Abbau³⁾ dieser cis-d,l-Isofenchocampfersäure zu einer Oxyisofenchocampfersäure und Verschmelzen derselben mit Kali zu $\alpha,\alpha,\alpha_1,\alpha_1$ -Tetramethylglutarsäure und Ameisensäure hat Aschan folgende Formel für diese Isofenchocampfersäure festgestellt.

In dieser sind die mit Sternchen bezeichneten

¹⁾ Diese Annalen 302, 377 (1898); 363, 5 (1908).

²⁾ Diese Annalen 387, 1—85 (1912).

³⁾ Für die Einzelheiten dieser Untersuchung wird auf die Originalarbeit: diese Annalen 387, 1—85 (1912) hingewiesen.

Kohlenstoffatome asymmetrisch. Gemäß der Theorie¹⁾ müßten von der Isofenchocampfersäure sechs stereomere Formen, nämlich vier optisch-aktive und zwei racemische existieren. Zwei aktive und eine inaktive müßten cis-, die drei übrigen trans-Formen sein.

Die vier aktiven Säuren könnten durch die folgenden Formeln veranschaulicht werden:

Was die cis-Säuren betrifft, so hat schon Wallach²⁾ gefunden, daß diese zusammengemischt die inaktive cis-d,l-Säure geben, welche später von Aschan aus inaktivem Material dargestellt worden ist. Ebenso hat Aschan³⁾ gefunden, daß sich die cis-d,l-Säure beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure zum Teil in die trans-d,l-Säure umlagert. Die optisch-aktiven trans-Säuren waren bei Beginn dieser Untersuchung noch nicht dargestellt.

Von den Säuren sind nur wenige Derivate bekannt. Von der cis-d,l-Säure hat Aschan⁴⁾ das Anhydrid, die Anilsäure, den Diäthylester und eine Methylestersäure

¹⁾ Vgl. Aschan, Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, Helsingfors (1895); Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3389 (1902); diese Annalen 316, 196 (1901); Zentralbl. 1895, II, 967.

²⁾ Diese Annalen 362, 191—200 (1908).

³⁾ Diese Annalen 387, 55 (1912).

⁴⁾ Diese Annalen 387, 53—55 (1912).

dargestellt. Semmler und Mayer¹⁾ scheinen außerdem den Dimethylester der cis-l-Säure dargestellt zu haben, obwohl sie dafür den befremdenden Namen Isofenchocarbonsäuredimethylester gebrauchen.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war die Darstellung der beiden unbekannten trans-Säuren durch die Methode von Aschan aus den von Wallach dargestellten cis-Säuren. Um die sterischen Verhältnisse bei der Isofenchocamphersäure klarzustellen und die verschiedenen Modifikationen derselben näher zu charakterisieren, habe ich eine größere Anzahl von Derivaten derselben, wie die Anhydride, Dimethylester, Methylestersäuren, Diäthylester, Äthylestersäuren, Dianilide, Diamide, Imide, Aminsäuren dargestellt und untersucht. Auch die Dissoziationskoeffizienten, das Leitvermögen und die Löslichkeit sind bei den Säuren bestimmt worden. Außerdem wurde auch das Drehungsvermögen der aktiven Substanzen festgestellt.

Die Ergebnisse.

Die experimentellen Einzelheiten sind bei den betreffenden Substanzen zu finden; hier folgen zunächst tabellarisch angeordnete Zusammenstellungen der Resultate.

a) Die Isofenchocamphersäuren.

	Schmelzpunkt	Lösl. in 100 g H ₂ O bei 25°	$[\alpha]_D^{25}$	K	kryst. Form
cis-l-Säure	158—159°	1,412 g	— 14,54°	0,00492	Prismen
cis-d- „	158—159	1,409	+ 14,58°	0,00492	„
cis-d,l- „	174—175	0,224	± 0°	0,00491	Blätter
trans-l- „	149—150,5	0,458	— 4,16°	0,00421	Prismen
trans-d- „	149—150,5	0,460	+ 4,19°	0,00419	„
trans-d,l- „	173—174	0,180	± 0°	0,00420	Blätter

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2011—2012 (1911).

²⁾ Falls nicht anders angegeben worden ist, so wurde die Drehung in alkoholischer Lösung bestimmt.

Wie zu erwarten war, hat das aktive Paar der cis- und der trans-Säuren, mit Ausnahme des Zeichens des Drehungsvermögens, dieselben physikalischen Eigenschaften.

Der Schmelzpunkt der racemischen Säuren ist höher und ihre Löslichkeit geringer als bei den aktiven. Die cis-Säuren schmelzen höher und sind weniger löslich als die trans-Säuren.

Das Drehungsvermögen ist durchgehend recht unbedeutend. Die Umlagerung der cis-Säure in die trans-Säure bewirkt keine Änderung des Vorzeichens der Drehung, sondern nur die Intensität nimmt ab.

Der Dissoziationskoeffizient ist, wie zu erwarten war, bei allen cis-Säuren gleich groß, ebenso bei den trans-Säuren, obgleich hier etwas kleiner.

Die cis-Säuren können in die trans-Säuren umgelagert werden und umgekehrt. Dies geschieht entweder durch Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure im Rohr, oder durch Verseifung der Dichloride der Säuren. Bei allen diesen Reaktionen werden die Säuren zu etwa gleichen Teilen umgelagert. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Temperatur 180 oder 200° beträgt.

Um die Isofenchocamphersäure (Trimethyl-3,5,5-cyclopentandicarbonsäure-1,3) mit der Cyclopentandicarbonsäure-1,3, Apocamphersäure (Dimethyl-2,2-cyclopentandicarbonsäure-1,3) und der Camphersäure (Trimethyl-2,2,3-cyclopentandicarbonsäure-1,3) vergleichen zu können, habe ich die folgende Tabelle (S. 290) zusammengestellt.

Bei allen diesen Cyclopentandicarbonsäuren-1,3 schmelzen die trans-Säuren niedriger. Die cis-Säuren sind in Wasser leichter löslich als die trans-Säuren, und von den cis- und trans-Säuren sind die aktiven Säuren durchgehend leichter löslich als die inaktiven. Der Dissoziationskoeffizient scheint abzunehmen, wenn in die Cyclopentandicarbonsäure Methylgruppen eintreten. Sämtliche trans-Säuren besitzen einen kleineren Dissoziationskoeffizienten als die cis-Säuren.

	Cis			
	Schmelzpunkt	Lösl. in 100 g H ₂ O	$[\alpha]_D$	K
Cyclopentandicarbon- säure-1,3 ¹⁾	120—121,5°	leichter als trans	—	0,00536
Apocamphersäure ²⁾	203—204°	—	—	—
Camphersäure aktiv ³⁾	187°	6,94 ⁴⁾	± 47,8°	0,00229 ⁴⁾
Camphersäure inaktiv ³⁾	202—203°	0,239	± 0°	0,00229 ⁴⁾
Isofenhocamphersäure aktiv	158—159°	1,411	± 14,56°	0,00492
Isofenhocamphersäure inaktiv	174—175°	0,224	± 0°	0,00491

	Trans			
	Schmelzpunkt	Lösl. in 100 g H ₂ O	$[\alpha]_D$	K
Cyclopentandicarbon- säure-1,3 ¹⁾	87—88,5°	weniger als cis	—	0,00504
Apocamphersäure ²⁾	190—191°	—	—	—
Camphersäure aktiv ³⁾	171—172°	0,337	± 47,1°	0,00174 ⁴⁾
Camphersäure inaktiv ³⁾	191°	0,203	± 0°	0,00174 ⁴⁾
Isofenhocamphersäure aktiv	149—150,5°	0,459	± 4,18°	0,00420
Isofenhocamphersäure inaktiv	173—174°	0,180	± 0°	0,00420

Sämtliche cis-Säuren werden ferner zu etwa 50 Proz. in die trans-Säuren umgelagert und umgekehrt.⁵⁾

Daß die Isofenhocamphersäure dieselben Regelmäßigkeiten wie diese Cyclopentandicarbonsäuren-1,3 aufweist, ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Konstitutionsformel von Aschan.

¹⁾ Pospischill, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1953—1955 (1898).

²⁾ Marsh und Gardner, Journ. chem. Soc. **69**, 77—80 (1896).

³⁾ Aschan, Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, Helsingfors 1895, 141—168.

⁴⁾ Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1700—1701 (1896).

⁵⁾ Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen 1905, 386.

b) Die Anhydride der cis-Isofenchocamphersäuren.

Anhydrid der	Schmelzp.	$[\alpha]_D^{25}$
cis-l-Säure	98°	- 13,46°
cis-d- „	98°	+ 13,33°
cis-d,l- „	95—96°	—

Die Anhydride schmelzen folglich niedriger als die Säuren und drehen nur etwas schwächer als diese. Dies ist beachtenswert, denn gewöhnlich bemerkt man wegen des neuen Ringschlusses eine größere Veränderung. Die Anhydride der Isofenchocamphersäuren werden, im Gegensatz zu den Anhydriden der Camphersäuren, schon durch Wasser oder schwach alkalische Lösungen leicht gespalten.

c) Die Dimethylester der Isofenchocamphersäuren.

Ester der	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D	MR. ber.	MR. gef.	$[\alpha]_D$
cis-l-Säure	253—255 ₇₈₀ °	1,0470	1,45 388	58,72	58,64	- 19,06°
cis-d- „	253—255 ₇₆₄	1,0484	1,45 166	58,72	58,63	+ 19,17
cis-d,l- „	252—253 ₇₈₀	1,0490	1,45 206	58,72	58,69	—
trans-l- „	248—249 ₇₅₇	1,0471	1,45 186	58,72	58,59	+ 1,13
trans-d- „	248—249 ₇₅₇	1,0467	1,45 267	58,72	58,66	- 1,14
trans-d,l- „	247—248 ₇₅₇	1,0448	1,45 176	58,72	58,69	—

Die Dimethylester der cis-Säuren siedeten 5—6° höher als die der trans-Säuren. Die Drehungsrichtung schlägt bei den Estern der trans-Säuren um, die Ester der cis-Säuren dagegen drehen ein wenig mehr als die Säuren. Der Geruch ist schwach und erinnert an den der Himbeeren.

Bemerkenswert ist die äußerst leichte Esterifizierbarkeit der Isofenchocamphersäuren, wobei zum größten Teil Neutralester und nur in kleinerer Menge Estersäure gebildet wird. Da die Konstitution der Camphersäure und der Isofenchocamphersäure bis auf die Lage der beiden Methylgruppen dieselbe ist, so darf man wohl annehmen, daß die beiden Methylgruppen in der Stellung

¹⁾ Benzollösung.

2,2 sozusagen das β -Carboxyl vor der Esterifizierung schützen. Die Camphersäuren geben nämlich ihrerseits beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure beinahe nur α -Estersäure. In der Isufenchocamphersäure scheint dagegen diese verzögernde Einwirkung nicht vorhanden zu sein. Die Bildung von hauptsächlich Neutralestern ist bekanntlich für solche Säuren charakteristisch, bei denen die Carboxylgruppen symmetrisch angeordnet sind, z. B. die Apocamphersäure, die nach Bredt¹⁾ hauptsächlich Neutralester liefert.

Außerdem verhalten sich die beiden Carboxylgruppen beim Verseifen des Neutralesters nicht besonders verschieden, denn hierbei wird nicht nur β -Estersäure, sondern auch Isufenchocamphersäure gebildet.

d) *Die Diäthylester der Isufenchocamphersäuren.*

Ester der	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D	MR. ber.	MR. gef.	$[\alpha]_D$
cis-l-Säure	270—272 ₇₈₀ ^o	1,0073	1,44926	67,96	67,82	—11,16 ^o
cis-d- „	269—271 ₇₆₄	1,0067	1,44656	67,96	67,94	+11,52
cis-d,l- „ ²⁾	267—268	1,0054	1,44626	67,96	67,97	—
trans-l- „	266—267 ₇₅₀	1,0053	1,44646	67,96	68,02	+0,99
trans-d- „	266—267 ₇₅₀	1,0057	1,44656	67,96	67,79	—1,05
trans-d,l- „	264—265 ₇₅₀	1,0035	1,44576	67,96	67,83	—

Das Drehungsvermögen der Ester ist kleiner als das der Säuren und das der Methylester. Bei den trans-Estern schlägt das Zeichen des Drehungsvermögens um.

e) *Die Dianilide der Isufenchocamphersäuren.*

Dianilid der	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
cis-l-Säure	184—185 ^o	—26,53 ^o
cis-d- „	184—185	+26,26
cis-d,l- „	142—144	—
trans-l- „	190—191	+20,69
trans-d- „	190—191	—20,30
trans-d,l- „	185—187	—

¹⁾ Chem.-Zeitung 20, 343 (1896).

²⁾ Nach Aschan, diese Annalen 387, 54—55 (1912).

Die trans-Dianilide schmelzen höher als die cis-, die racemischen niedriger als die aktiven. Die trans-l-Säure gibt ein rechtsdrehendes, die trans-d-Säure ein linksdrehendes Dianilid. Die Anilide drehen stärker wie die Säuren.

Bemerkenswert ist, daß beim Ersatz von Cl in dem Dichlorid der Säure durch C_6H_5NH nur eines der beiden geometrischen isomeren Anilide gebildet wird. Ersetzt man dagegen Cl durch OH, so erhält man nebeneinander cis- und trans-Isofenhocamphersäure. Ebenso verhalten sich bekanntlich die Camphersäuren und ihre Dianilide.¹⁾

f) *Die Imide der cis-Isofenhocamphersäuren.*

Imid der	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
cis-l-Säure	120—121°	+ 12,67°
cis-d- „	120—121	— 12,78
cis-d,l- „	122—123	—

Bei den Imiden bewirkt die neue Ringschließung eine größere Änderung des Drehungsvermögens.

g) *Die Diamide der trans-Isofenhocamphersäuren.*

Diamid der	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
trans-l-Säure	95—97°	+ 6,37°
trans-d- „	95—96	— 6,18
trans-d,l- „	202—204	—

Es gelang mir nicht von den cis-Säuren Diamide darzustellen. Die aktiven trans-Diamide krystallisieren mit einem Molekül Krystallwasser, das racemische Diamid ist krystallwasserfrei.

h) *Die α - und β -Aminsäuren der Isofenhocamphersäuren.*

Die Existenz zweier Reihen Aminsäuren beweist, daß die beiden Carboxyle unsymmetrisch angeordnet sind, wie die Konstitutionsformel verlangt. Die α -Aminsäuren

¹⁾ Marsh, Chem. News 60, 307—309 (1889). Aschan, Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe 1895, 149—169.

werden schon durch siedendes Wasser teilweise verseift, die β -Aminsäuren sind beständiger. Der Schmelzpunkt der α -Aminsäuren liegt höher als der der β -Aminsäuren, und bei den cis-Aminsäuren höher als bei den trans-Verbindungen. Die racemischen Aminsäuren, ausgenommen die cis-d,l- β -Aminsäure, schmelzen niedriger als die aktiven Säuren. Das Drehungsvermögen der cis-Aminsäuren ist kleiner, daß der trans-Aminsäuren größer als bei den entsprechenden Isofenhocamphersäuren.

		Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
α -Aminsäure der	cis-l-Säure	220°	- 11,18°
„ „	cis-d- „	220	+ 10,99
„ „	cis-d,l- „	208	—
„ „	trans-l- „	210—211°	- 7,94
„ „	trans-d- „	210—211	+ 7,98
„ „	trans-d,l- „	205°	—
β -Aminsäure der	cis-l-Säure	180—181°	- 8,75°
„ „	cis-d- „	180—181	+ 8,91
„ „	cis-d,l- „	194—195	—
„ „	trans-l- „	179—180	- 9,57
„ „	trans-d- „	179—180	+ 9,71
„ „	trans-d,l- „	155—156 ¹⁾	—

Wie hieraus ersichtlich, zeigen als optische Antipoden die beiden aktiven cis-Säuren bis auf das Zeichen des Drehungsvermögens dieselben physikalischen Eigenschaften. Chemisch verhalten sie sich ähnlich. Dasselbe gilt von den aktiven trans-Säuren, deren Natur als trans-Säuren auch daraus hervorgeht, daß sie keine Anhydride geben. Die Möglichkeit, die Säuren umzulagern, beweist weiter, daß die cis- und trans-Säuren geometrisch isomer sind. Die beiden inaktiven Säuren erhielt ich durch Zusammenmischen der entsprechenden aktiven Säuren und die racemische cis-Säure wird auch aus inaktivem Material durch ähnliche Reaktionen wie die aktiven cis-

¹⁾ Die Krystallchloroform enthaltende β -Aminsäure schmilzt bei 151—152°.

Säuren erhalten, die racemische trans-Säure wieder kann durch Umlagerung aus der cis-Säure erhalten werden, ganz ähnlich wie bei den aktiven Säuren. Die inaktiven Säuren selbst, sowie ihre Derivate, welche auch durch gleichartige Reaktionen wie die aktiven Derivate erhalten werden können, zeigen durchgehend dieselben chemischen Eigenschaften wie die aktiven. Es erhellt hieraus, daß die inaktiven Säuren wirkliche racemische¹⁾ Formen darstellen. Die inaktiven Säuren lassen sich ineinander umlagern, so daß auch diese beiden geometrisch isomer sind. Es existieren also alle sechs Formen, die sich, wie oben dargelegt, erwarten lassen.

Experimenteller Teil.

1. Die cis-Säuren.

1. Die cis-1-Isfenchocamphersäure.

Die Darstellung dieser Säure wurde hauptsächlich nach den Vorschriften von Wallach, Bertram und Helle sowie Aschans ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente D-Fenchon, zum kleineren Teil auch D-1-Fenchylalkohol. Der Firma Schimmel & Co. spreche ich meinen besten Dank aus für die freundliche Überlassung dieser Präparate.

Die physikalischen Konstanten dieses D-Fenchons waren:

Siedep. 190—195°; $d_4^{20} = 0,9442$; $n_D^{17} = 1,46465$; MR. ber. 43,99;

MR. gef. 44,40; $\alpha_D^{17} = +29,82^\circ$ (5 cm); $[\alpha]_D^{17} = +63,01^\circ$.²⁾

¹⁾ Werner, Lehrbuch der Stereochemie 1904, 56.

²⁾ Diese physikalischen Konstanten für die Zwischenprodukte bei der Darstellung der Säuren beziehen sich nicht auf absolut reines Material, denn die Fenchone enthalten ja stets Campher. Die Reinigung des Fenchons wurde unterlassen, denn bei der Oxydation des Isfenchylalkohols, mit KMnO_4 in alkalischer Lösung in der Kälte, zu Isfenchocamphersäure wird der Campher nicht angegriffen.

d ist stets in dieser Abhandlung bei 20° bestimmt und auf Wasser von 4° berechnet und auf die Temperatur, bei welcher n_D

Das Fenchon wurde nach den Angaben Wallachs¹⁾ zu D-l-Fenchylalkohol reduziert. Der Alkohol siedete bei 199—202°. Siedep.₁₂ 88°. Schmelzp. 43—45°. In einer 9,9 prozentigen Alkohollösung zeigte sich $[\alpha]_D^{16} = -12,94^\circ$.²⁾ Bei erneuten Darstellungen schwankten die Werte für $[\alpha]_D$ ein wenig. Der Alkohol wurde nach den Angaben von Bertram und Helle³⁾ in Fenchylchlorid übergeführt. Das so gewonnene Fenchylchlorid wurde sofort zu einem gleichen Gewichtsteil o-Toluidin gegossen. Nach 1—1½ Stunde wurde der Kohlenwasserstoff langsam abdestilliert, bis das Thermometer 197° zeigte. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure und nachher mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und rektifiziert. Diese Methode zur HCl-Abspaltung wird seit längerer Zeit im hiesigen Laboratorium angewandt und hat sich gut bewährt.

Die HCl-Abspaltung mit Chinolin nach Bertram und Helle⁴⁾ ergab stets einen höher siedenden Anteil,

und α_D bestimmt wurden, mit der Brühl'schen Korrektur 0,0008 pro Grad umgerechnet.

Über die Konstanten des D-Fenchons vgl. Wallach, diese Annalen 263, 131 (1891); 362, 195 (1908); Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1896, 71. Gardner und Cockburn, Journ. chem. Soc. 71, 1157 (1897); 73, 275 (1898). Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 2—3 (1900). Tschugaeff, Zeitschr. f. phys. Chem. 76, 472 (1911). Eijkman, Zentralbl. 1911, II, 1030, ref. aus Chemisch Weekblad 8, 651—677. Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 298 (1900).

¹⁾ Diese Annalen 263, 143 (1891).

²⁾ Vgl. Wallach, diese Annalen 263, 145 (1891); 284, 331 (1898). Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 295 (1900). Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 3—5 (1900). Kondakow und Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chem. [2] 75, 536—537 (1907). Tschugaeff, Zeitschr. f. phys. Chem. 76, 471 (1911). Blumann und Zeitschel, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2701 (1909). Gardner und Cockburn, Journ. chem. Soc. 73, 276 (1898).

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 298 (1900).

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 299 (1900).

der stark chlorhaltig war.¹⁾ Auch der mit o-Toluidin dargestellte rohe Kohlenwasserstoff enthielt etwas Chlor, aber weniger als unter Anwendung von Chinolin.

Bei der Destillation des Kohlenwasserstoffs wurde stets ein recht beträchtlicher unterhalb 150° siedender Anteil gewonnen. Ähnliche niedrig siedende Fenchene haben früher Kondakow und Lutschinin²⁾ erhalten, nämlich bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Fenchylchlorid, -jodid und -bromid. Auch Tschugaeff³⁾ hat einen zwischen 147,5—149,5 siedenden Kohlenwasserstoff bei der Destillation des Methylesters der Fenchylxanthogensäure in den Händen gehabt.

Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkt 150—165° betrug 45 Proz. der Theorie. Von Kohlenwasserstoffen mit dem Siedep. 130—150°⁴⁾ wurden 12 Proz. erhalten.

Die physikalischen Konstanten der angewandten Fraktion 150—165° waren: $d_4^{20} = 0,8664$; $n_D^{20} = 1,46731$; MR. ber. 48,51, MR. gef. 43,57; $\alpha_D^{20} = -5,31^\circ$ (5 cm); $[\alpha]_D^{20} = -12,25^\circ$.

Bei erneuter Darstellung wurde gefunden: $d_4^{20} = 0,8675$; $\alpha_D^{20} = +20,26^\circ$ (1 dm); $[\alpha]_D^{20} = +23,27^\circ$.⁵⁾

Die Werte für $[\alpha]_D$ schwanken beträchtlich. Wallach⁶⁾ hat gefunden, daß je nach den Reaktionsbedin-

¹⁾ Schwer zersetzbare Fenchylchloride haben schon Kondakow und Schindelmeiser wahrgenommen. Journ. f. prakt. Chem. [2] 68, 105—108 (1903).

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 9—30 (1900); Chem.-Ztg. 25, 131—132 (1901).

³⁾ Chem.-Ztg. 24, 542 (1900).

⁴⁾ Über die Bestandteile dieser Fraktion vgl. Aschan, diese Annalen 387, 27 (1912).

⁵⁾ Vgl. Wallach, diese Annalen 263, 150 (1891); 300, 313 (1898); 302, 377 (1898); 362, 180—181 (1908). Gardner und Cockburn, Journ. chem. Soc. 73, 276—277 (1898). Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 299 (1900). Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 10—27 (1900); Chem.-Ztg. 25, 131—132 (1901). Kondakow und Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chem. [2] 68, 108 (1903).

⁶⁾ Diese Annalen 302, 371—387 (1898); 315, 279—303 (1901).

gungen D-l- oder D-d-Fenchene entstehen. Beide geben aber bei der Hydratation denselben Isofenchylalkohol.

Die Fraktion 150—165° wurde dann nach der Methode von Bertram und Helle¹⁾ auf Isofenchylacetat verarbeitet, doch wurde die Zeit auf 10 Stunden verlängert, denn die Ausbeute wurde dadurch etwas verbessert. Das Rohacetat wurde ohne Reinigung mit alkoholischer Kalilauge verseift. Der daraus erhaltene Isofenchylalkohol siedete bei 202—203°. Siedep., 82°. Schmelzp. 57°, bei erneuter Darstellung 61°. $[\alpha]_D^{20.5} = -7,01^\circ$ (17,5proz. Alkohollösung); $[\alpha]_D^{20} = -8,58^\circ$ (15proz. Alkohollösung) bei einem später dargestellten Isofenchylalkohol.²⁾ Die beiden Bestimmungen beziehen sich auf den von flüssigen Bestandteilen nicht befreiten Alkohol.³⁾

Im Durchschnitt wurden 92 Proz. der Theorie einmal destillierten Isofenchylalkohols gewonnen.⁴⁾

Dieser Isofenchylalkohol wurde ohne weitere Reinigung nach der Vorschrift Aschans⁵⁾ mit Kaliumpermanganat zu Isofenchocampfersäure oxydiert.

Nach zweimaliger Umkrystallisation aus Wasser war die ausgefällte Säure rein; schmale Prismen vom Schmelzpunkt 158—159°. ⁶⁾

Die Ausbeute beträgt 45 Proz. der Theorie. Wallach⁶⁾ erhielt die Säure in quantitativer Ausbeute, er

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 293 (1900).

²⁾ Vgl. Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 301 (1900). Wallach, diese Annalen 315, 282 (1901); 362, 191 bis 192 (1908).

³⁾ Der Isofenchylalkohol ist stets von etwas flüssigem Alkohol begleitet. Über die Natur dieses Alkohols vgl. man die Arbeiten von Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 302 (1900). Wallach, diese Annalen 362, 192 (1908). Kondakow, Journ. f. prakt. Chem. [2] 75, 544 (1907) und Aschan, diese Annalen 387, 46 (1912). Diese Untersuchung beweist, daß hier zum Teil Fenchylalkohol vorliegt.

⁴⁾ Wallach erhielt 60 Proz. des Fenchens als festen Isofenchylalkohol. Diese Annalen 362, 192 (1908).

⁵⁾ Diese Annalen 387, 50 (1912).

⁶⁾ Diese Annalen 362, 196 (1908).

ist aber von ganz reinem, festem Alkohol ausgegangen, Aschan¹⁾ hat aus 25 g Isofenchylalkohol 16—18 g d,l-Säure erhalten.

0,1438 g gaben 0,3149 CO₂ und 0,1030 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₄	Gef.
C	59,96	59,72
H	8,06	8,02

0,1008 g der Säure verbrauchten 0,0407 NaOH. Ber. für C₈H₁₄(CO₂H)₂ 0,0404.²⁾

Drehungsvermögen: S = 1,5436 g; L (Alkohol) = 15,0958 g; p = 9,275; d₄²⁰ = 0,8165; l = 2 dm; α_D²¹ = -2,20°; [α]_D²¹ = -14,54°.

Wallach³⁾ gibt an: [α]_D = -12,75° in 2,603 proz. ätherischer Lösung.

Die Löslichkeit der Säure beträgt bei 25° 1,412 g in 100 g Wasser. Das *Leitvermögen* wurde bei 25° in einem Kohlrauschschen Gefäß für schwache Elektrolyten bestimmt. Die Leitfähigkeit des Wassers betrug 4,0⁻⁶. Der halbe Wert ist abgezogen. Für μ_∞ wurde der von Ostwald⁴⁾ für die Campfersäuren gefundene Wert 352 angewandt.

v	l × 10 ⁶	μ	100 k
64	299,4	19,16	0,00490
128	209,7	26,84	0,00492
256	146,3	37,45	0,00495
512	100,8	51,61	0,00492
∞	—	352	—

$$K = 0,00492$$

Das *Anhydrid der cis-l-Isfenchocampfersäure* wurde wie das von Aschan⁵⁾ dargestellte Anhydrid der cis-d,

¹⁾ Diese Annalen 387, 50—51 (1912).

²⁾ Hier, sowohl wie auch bei den späteren Titrierungen war die Lauge 0,1720 n. Die Säuren wurden in Wasser, die Ester- und Aminsäuren in Alkohol gelöst, titriert.

³⁾ Diese Annalen 362, 197 (1908). Hier scheint ein Rechenfehler vorzuliegen, denn rechnet man mit den von Wallach angegebenen Zahlen, so erhält man [α]_D = -13,05°.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 402 (1889).

⁵⁾ Diese Annalen 387, 53 (1912).

l-Isufenchocamphersäure gewonnen. Es löst sich leicht in der Kälte in Äther, etwas weniger in Alkohol und in Essigsäure. In dieser, sowie in Tetrachlormethan, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es beim Kochen leicht löslich. Es wird am besten aus wenig Alkohol oder Petroläther, worin es ziemlich schwerlöslich ist, umkrystallisiert. Bei der Anwendung von Alkohol muß vorsichtig erwärmt werden, denn das Anhydrid wird leicht esterifiziert. Krystallisiert man aus Petroläther, so läßt man am besten einen Teil des Lösungsmittels verdampfen. Die Krystalle sind gewöhnlich schmale Prismen. Das Anhydrid ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht stechend senföligartig. Schmelzp. 98° .

Wird es in Kalilauge aufgelöst, so erhält man die Ausgangssäure zurück. Dies, sowie die Bildung des Anhydrides zeigen, daß diese Säure die cis-Form darstellt.

0,1486 g gaben 0,3595 CO_2 und 0,1018 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gef.
C	65,89	65,98
H	7,75	7,67

$S = 0,4416$ g; L (Benzol) = 5,8794 g; $p = 6,986$; $d_4^{20} = 0,8925$;
 $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,84^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = -13,46^{\circ}$.

Der *Dimethylester* scheint von Semmler und Mayer¹⁾ dargestellt und untersucht zu sein.

Isufenchocamphersäure wird beim Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure sehr leicht esterifiziert und liefert hauptsächlich den Neutralester. 8 g Säure, mit 32 g Methylalkohol und 4 ccm Schwefelsäure während 3 Stunden gekocht, gaben 87 Proz. der Theorie an reinem Dimethylester und nur 9 Proz. Estersäure. 6 g Säure, 32 g Alkohol und 3 ccm Schwefelsäure, 4 Stunden lang gekocht, gaben 88 Proz. Neutralester und 5 Proz. Estersäure. Verfährt man nach der Methode, die Noyes und Knight²⁾ zur Darstellung des Methylesters

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2011—2012 (1911). Bei der Mol.-Refr. sind ber. und gef. wahrscheinlich verwechselt worden.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1671 (1910).

der 1-Isocampfersäure anwandten, die ihnen 95 Proz. sauren Ester lieferte, so werden aus der Isofenchocampfersäure 72 Proz. Dimethylester und 21 Proz. Estersäure gewonnen, letztere ist also viel leichter esterifizierbar. Auch Wegscheider¹⁾ hat bei zweistündigem Kochen von 10 g d-Campfersäure mit 20 g Alkohol und 5 ccm Schwefelsäure 35 Proz. Dimethylester und 50 Proz. Estersäure erhalten.

Die Estersäure und der Neutralester wurden wie üblich mittelst Sodalösung getrennt.

Der *Dimethylester* siedete bei 253—255° (780 mm) und stellt, wie auch die anderen Dimethylester, ein farbloses Öl dar, das schwach, jedoch weniger ausgeprägt als der Diäthylester nach Himbeeren riecht.

0,1794 g gaben 0,4170 CO₂ und 0,1394 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ O ₄	Gef.
C	63,11	63,39
H	8,84	8,70

$d_4^{20} = 1,0470$; $n_D^{20} = 1,45388$; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,64;
 $l = 2,5$ cm; $\alpha_D^{20} = -5,02^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -19,06^\circ$.

Die Konstitution der Ester- und Aminsäuren. Bei den Campfersäuren sind zwei Reihen Estersäuren bekannt, die α - oder ortho- und β - oder allo-Estersäuren genannt werden. Erstere entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung der Neutralester und bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Anhydride. Die β -Estersäuren entstehen dagegen beim Halbverseifen der Neutralester. Die Konstitution der entsprechenden Estersäuren der Isofenchocampfersäuren ist wohl analog mit den Estersäuren der Campfersäuren anzunehmen.

Von den Campfersäuren sind auch zwei Reihen Aminsäuren bekannt. Die α - oder ortho-Aminsäuren

¹⁾ Monatshefte 20, 686 (1899).

werden durch Einwirkung von Ammoniak auf die Anhydride erhalten, die β - oder allo-Aminsäuren entstehen bei der Einwirkung von Natronlauge auf die Imide. Die Konstitution dieser Campheraminsäuren haben Claisen und Manasse klargestellt.¹⁾

Bei den Isofenchocampheraminsäuren nehme ich bis auf weiteres an, daß sie dieselbe Konstitution wie die entsprechenden Campheraminsäuren besitzen, denn sie werden ja durch ähnliche Reaktionen erhalten.

Die α -Methylestersäure wurde, wie angegeben, bei der Darstellung des Neutralesters erhalten, sie war aber unrein und ich habe mich vergebens bemüht, sie zu reinigen. Dagegen erhielt ich bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das Anhydrid, nach der von Aschan²⁾ beschriebenen Methode, in quantitativer Ausbeute eine Estersäure, die bei der Analyse gut stimmende Werte gab. Diese Estersäure stellt ein dickes, farb- und geruchloses Öl dar, das nach längerem Aufbewahren nicht erstarrt, auch krystallisierte es nicht beim Abkühlen. Dieselben Erfahrungen wurden auch bei den anderen untersuchten α -Methyl- und Äthylester-

¹⁾ Diese Annalen 274, 78 (1893).

²⁾ Diese Annalen 387, 55 (1912).

säuren gemacht. Ob hier auch etwas β -Estersäure zugleich entsteht, konnte ich nicht konstatieren. Bei der Destillation im Vakuum werden die Estersäuren zersetzt.

0,1782 g entspr. 0,0339 NaOH. Ber. für $C_{10}H_{17}O_2 \cdot CO_2H$: 0,0333 g.

0,1928 g gaben 0,4356 CO_2 und 0,1423 H_2O .

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_4$	Gef.
C	61,64	61,62
H	8,47	8,26

Die β -Methylestersäure. Verseift man den Neutral-ester mit der berechneten Menge methylalkoholischem Kali, so ist das Kali nach etwa 4 Stunden verbraucht. Aus 3,3 g Dimethylester wurde 2,2 g β -Estersäure und 0,6 g Neutralester erhalten. Der Umstand, daß hierbei so viel Neutralester unverseift blieb, deutet darauf hin, daß die β -Estersäure gegen Kali unbeständig ist und verseift wird, ehe aller Dimethylester verbraucht worden ist. Eine Titration zeigte, daß die Estersäure mit recht erheblichen Mengen völlig verseifter Säure verunreinigt war. Ein Versuch, sie durch fraktioniertes Ausfällen zu reinigen, gab kein Resultat. Die Salze der Estersäuren werden leicht hydrolytisch gespalten. Ebenso verhalten sich die Äthylestersäuren. Alle β -Estersäuren sind ölig und krystallisieren nicht, wohl weil sie etwas α -Estersäure enthalten. Beinahe alle β -Methyl- und Äthylestersäuren sind dargestellt worden.

Der Diäthylester wurde durch dreistündiges Kochen von 7 g der Säure mit 32 g Alkohol und 4 ccm Schwefelsäure in 83 Proz. Ausbeute erhalten. Von der α -Estersäure entstanden 11 Proz. der Theorie. Wird die Alkoholmenge auf 56 g vergrößert, so werden 92 Proz. Neutralester und 5 Proz. Estersäure gebildet.

Der Ester wurde unter gewöhnlichem Luftdruck destilliert. Siedep.₇₈₀ 270—272°. Dieser, sowie auch die anderen Diäthylester sind farblose Flüssigkeiten mit schwachem Geruch nach Himbeeren.

0,1833 g gaben 0,4422 CO₂ und 0,1523 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ O ₄	Gef.
C	65,58	65,80
H	9,44	9,30

$d_4^{20} = 1,0073$; $n_D^{12} = 1,44926$; MR. ber. 67,96; MR. gef. 67,82;
 $l = 2,5$ cm; $\alpha_D^{20} = -2,83^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -11,16^\circ$.

Die α -Äthylestersäure. Aus dem Anhydrid mit Natriumäthylat in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

0,1592 g entsprachen 0,0282 NaOH. Ber. für C₁₁H₁₀O₂·CO₂H:
 0,0280 g.

0,2435 g gaben 0,5622 CO₂ und 0,1860 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ O ₄	Gef.
C	63,11	62,97
H	8,84	8,55

Das *Dianilid* wurde nach Aschan¹⁾ dargestellt. Das Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum abdestilliert. Das Dichlorid destilliert bei 12—13 mm von 127—130°. Das Rohchlorid wurde direkt in die Ätherlösung von Anilin unter starker Kühlung eingetröpfelt. Nach 24 Stunden wurde das überschüssige Anilin und das Anilinhydrochlorid in verdünnter Salzsäure gelöst und nach nochmals 24 Stunden das Dianilid abfiltriert. Die Ätherlösung hinterließ ein von Krystallen durchsetztes Öl, aus dem eine weitere Menge des Anilids erhalten werden konnte.

Das abfiltrierte Dianilid, das gewöhnlich in guten Krystallen erhalten wird, löst sich leicht in Benzol, Eisessig und Alkohol, schwerer in Äther, Chloroform, Essigester und Aceton; unlöslich ist es in Wasser und Petroläther. Am besten wird es aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert; schon nach wenigen Krystallisationen wird es rein erhalten in wohlausgebildeten, schiefen, glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 184—185°. Die Reinausbeute beträgt gewöhnlich 2—3 g aus 3 g Säure.

¹⁾ Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, Helsingfors 1895, 149.

0,2692 g gaben 18,3 ccm Stickgas¹⁾ bei 17,5° u. 780 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_{16}O_2N_2$		Gef.
N	8,00	8,11

S = 0,2098 g; L (Alkohol) = 7,7460 g; p = 2,637; $d_4^{20} = 0,7988$;
 l = 1 dm; $\alpha_D^{25} = -0,56^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = -26,53^\circ$.

Die *Diamide der cis-Säuren* versuchte ich vergebens darzustellen. Wird das Dichlorid zu wäßrigem Ammoniak (25 proz.) getropft, so entsteht das Ammoniumsalz der α -Aminsäure. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Ätherlösung des Dichlorids erhält man viel schmierige Produkte und durch Umkrystallisieren daraus die α -Aminsäure. Mit alkoholischem Ammoniak im Rohr reagiert der Diäthylester bei 150—155° gar nicht²⁾, erst wenn man wäßriges Ammoniak nimmt und 24 Stunden lang auf 180—190° erhitzt, werden die Ammoniumsalze der α - und β -Aminsäuren erhalten. Durch Erhitzen des Diammoniumsalzes der Säure im Rohr während 24 Stunden auf 200° erhält man das Imid und das Ammoniumsalz der β -Aminsäure. Übergießt man das Imid mit konz. Ammoniaklösung, so geht es in das Ammoniumsalz der β -Aminsäure über.

Das *Imid* wurde, wie schon erwähnt, durch Erhitzen des Diammoniumsalzes gewonnen, das durch freiwilliges Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure entsteht. Auf dem Wasserbade eingedampft, verliert es Ammoniak unter Bildung des sauren Salzes. Das Diammoniumsalz wurde im Rohr 12 Stunden lang auf 190 bis 200° erwärmt. Der Rohrinhalt bestand aus Wasser und einem darauf schwimmenden Öl, das beim Öffnen des Rohres sofort erstarrte. Außer dem Imid war auch etwas β -Aminsäure entstanden. Die β -Aminsäure und ihr Ammoniumsalz lösen sich nicht in Äther, das Imid

¹⁾ Über 40 proz. Kalilauge aufgefangen. Der Stickstoffgehalt kann nicht nach Kjeldahl bestimmt werden; die Resultate fallen 2—3 Proz. zu niedrig aus.

²⁾ Auch der Diäthylester der Campfersäure reagiert schwer mit Ammoniak. Noyes, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 917 (1894).

dagegen leicht. Daher wurde der Inhalt des Rohres in Äther aufgenommen, der das Imid in großen, weißen Platten hinterließ, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Zunächst schmilzt das Imid dabei, dann löst es sich, beim Erkalten krystallisiert es in schönen, glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, leicht löslich aber in Äther und Alkohol. Gegen Lackmus ist das Imid schwach sauer, löslich in Natronlauge, nicht aber in Sodalösung. Aus der Lösung in Natronlauge wird das Imid durch Säuren wieder ausgefällt. Schmelzpunkt 120—121°.

Ausbeute: 4 g Imid aus 7 g Säure. Der Rest wurde als β -Aminsäure zurückgewonnen.

0,2322 g gaben 16,0 ccm Stickgas bei 19,5° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_2N$	Gef.
N	7,74	7,89

S = 0,5342 g; L (Alkohol) = 4,7178 g; $p = 10,172$; $d_4^{20} = 0,8285$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = + 1,07^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = + 12,67^\circ$.

Die α -Aminsäure. Wird das Dichlorid der Säure zu einer Ammoniaklösung hinzugefügt, so löst es sich schnell und vollständig auf und beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Aminsäure als weiße, krystallinische Masse aus. Auch kann man die Lösung eindampfen, wobei das Ammoniumsalz zersetzt wird, und aus dem Rückstand die Aminsäure mit Alkohol ausziehen. Die so gewonnene Aminsäure ist recht unrein; sie wird, wie später angegeben, gereinigt.

In reinerer Form wird sie erhalten, wenn man das Anhydrid der Isofenchocamphersäure mit konz. Ammoniaklösung übergießt. Die Reaktion ist heftig, so daß man abkühlen muß. Das Ammoniumsalz wird zersetzt, wie oben gesagt.

Noch reiner wird die α -Aminsäure erhalten, wenn man das Anhydrid in trockenem Äther auflöst und unter Kühlung gasförmiges trocknes Ammoniakgas einleitet. Es entsteht sofort eine weiße Fällung, das Ammonium-

salz der Aminsäure. Die freie Aminsäure wird daraus durch bloßes Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten, oder besser durch Ausfällen der konz. wäßrigen Lösung mit Salzsäure.

Die Aminsäure löst sich leicht in Eisessig, Chloroform, Ameisensäure und Aceton, verhältnismäßig leicht in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in kochendem Essigester; sie ist in Äther und Petroläther unlöslich, schwer löslich in Benzol und Tetrachlormethan.

Um sie von anorganischen Substanzen zu befreien, wurde sie zuerst einige Male aus Wasser umkrystallisiert, wobei sie aber teilweise verseift wird. Dann wurde mit Äther ausgekocht, um die entstandene Isosofenchocamphersäure zu lösen, nachher die Aminsäure in Essigester gelöst und mit Petroläther unter Umschütteln ausgefällt. Nach zweimaligem Ausfällen war sie analysenrein.

Der Schmelzpunkt der reinen α -Aminsäure liegt scharf bei 220° unter starker Gasentwicklung (NH_3) (Sintern bei $217\text{--}218^{\circ}$), wenn man die Substanz bei etwa 210° in das Bad einführt und recht schnell erwärmt. Langsam erhitzt zerfällt sie schon unter ihrem Schmelzpunkt. Ebenso wurden die Schmelzpunkte der später erwähnten α - und β -Aminsäuren bestimmt.

Aus 4 g Säure wurden über das Dichlorid 3,8 g rohe und 1 g reine Aminsäure erhalten. Aus 2 g Anhydrid entstanden dagegen 2,1 g rohe Aminsäure, und bei der Reinigung geht hier recht wenig verloren.

Aus Wasser wird die Aminsäure in sehr gut ausgebildeten Nadeln erhalten, die aber teilweise zersetzt sind. Wird sie dagegen aus Essigester mit Petroläther ausgefällt, so bilden sich die Krystalle schlecht aus, sind aber rein.

0,1594 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 21° und 753 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$	Gef.
N	7,04	7,12

0,0738 g entspr. 0,0152 g NaOH. Ber. für $C_9H_{16}ON.CO_2H$ 0,0149 g.
 0,0748 g erforderten 0,0159 g. Ber. 0,0151 g.

$S = 0,0582$ g; L (Alkohol) = 3,3946 g; $p = 1,685$; $d_4^{20} = 0,7963$;
 $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,15^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -11,18^\circ$.

Die α -Aminsäure ist in Wasser schwerer löslich als die β -Aminsäure.

Wird die α -Aminsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so gibt sie Ammoniak ab und geht in das Anhydrid über (Schmelzp. 98°). Ebenso verhalten sich die anderen cis- α - und β -Aminsäuren.

Die β -Aminsäure. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid konnte sie nicht beobachtet werden. Eine Lösung von 1 g Imid in 15 ccm Wasser und der berechneten Menge NaOH wurde 2 Stunden lang gekocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel die β -Aminsäure in fester Form aus. Sie ist in Äther und Petroläther unlöslich, leicht löslich in warmem Alkohol, warmer Essigsäure und warmem Wasser; auch in warmem Essigester löst sie sich auf, obgleich nicht ganz leicht, in Benzol ist sie schwer löslich.

Die β -Aminsäure wird am besten aus heißem Wasser umkrystallisiert (gut ausgebildete Nadeln), wobei sie im Gegensatz zu der α -Aminsäure nicht verseift wird. Nach einmaliger Krystallisation schmolz sie bei 180 — 181° , dem Schmelzpunkt der reinen β -Aminsäure. Die Ausbeute an Rohsäure war quantitativ, doch ging bei der Umkrystallisation, wegen der verhältnismäßig leichten Löslichkeit, recht viel verloren.

0,2350 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei $18,5^\circ$ und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,13

0,1567 g entspr. 0,0318 g NaOH. Ber. für $C_9H_{17}ON.CO_2H$ 0,0315 g.

$S = 0,5734$ g; L (Alkohol) = 6,1306 g; $p = 8,553$; $d_4^{20} = 0,8150$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0,61^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -8,73^\circ$.

Das Ammoniumsalz dieser Aminsäure entsteht auch wie erwähnt als Nebenprodukt bei der Darstellung des Imids und beim Übergießen des Imids mit konz. Ammoniak.

2. Die *cis*-d-Isfenchocamphersäure.

Als Ausgangsmaterial wurde L-Fenchon aus Thujaöl verwendet.

Wie bekannt, besteht die Fraktion 190—200° des Thujaöles hauptsächlich aus Fenchon und Thujon. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure kann man das Thujon zerstören, das Fenchon dagegen bleibt unangegriffen. Auch kann man mit Schwefelsäure das Thujon in Isothujon überführen, das ungefähr 30° höher siedet als das Thujon.¹⁾

Das von Schimmel & Co. bezogene Thujaöl wurde destilliert und die Fraktion 190—200° aufgefangen. Es wurden so aus 8 kg Thujaöl etwa 5 kg erhalten. Diese Fraktion wurde dann nach der Methode von Wallach mit KMnO_4 oxydiert, doch wurde sie insofern abgeändert, als ich nur halb soviel Wasser zusetzte und das Permanganat deshalb in zwei Portionen zufügte, die zweite Hälfte erst nachdem die erste Hälfte verbraucht war. Die Oxydation ging nach dieser Methode in 2 bis 3 Stunden vor sich, während es nach der ursprünglichen Methode 8—10 Stunden dauert, ehe die Lösung farblos wird. Die Ausbeute wird nicht schlechter. Bei der Oxydation erwärmt sich die Lösung zum Sieden und der unangegriffene Teil wurde sofort mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, das Fenchon mit Äther extrahiert und sodann destilliert. Aus 8 kg Thujaöl wurden so 1068 g Rohfenchon erhalten. Dies wurde nochmals destilliert und dabei die Fraktionen I (190—196°, 813 g) und II (196—205°, 255 g) aufgesammelt. Fraktion II war wahrscheinlich mit Campher verunreinigt. Aus der Oxydationsflüssigkeit wurde recht viel α -Tanacetonketoncarbonsäure erhalten. Die beiden Fraktionen I und II wurden nach den früher beschriebenen Methoden auf Isfenchocamphersäure ver-

¹⁾ Wallach, diese Annalen 272, 102 ff. (1893); 286, 104 (1895).

arbeitet, so daß es wohl hier genügt, nur die physikalischen Konstanten anzugeben.

L-Fenchon aus I: $d_4^{20} = 0,9402$; $n_D^{15,5} = 1,46518$; MR. ber. 43,99; MR. gef. 44,58; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15,5} = -48,36^\circ$; $[\alpha]_D^{15,5} = -51,24^\circ$.¹⁾

Der L,d-Fenchylalkohol siedete bei 199—202°. Siedepunkt₁₂ 87°. Schmelzp. 41—43° (nur abgepreßt).

$S = 0,6764$ g; L (Alkohol) = 6,0076 g; $p = 10,12$; $d_4^{20} = 0,8063$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15,5} = +1,04^\circ$; $[\alpha]_D^{15,5} = +12,69^\circ$.²⁾

Der Alkohol aus II siedete bei 203—204° (760 mm). Siedep._{14–15} 90—95°. Zum größten Teil flüssig.

$S = 1,3436$ g; L (Alkohol) = 6,7902 g; $p = 16,52$; $d_4^{20} = 0,8179$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15,5} = +1,51^\circ$; $[\alpha]_D^{15,5} = +11,13^\circ$.

Die Ausbeute an Fenchylalkohol war beinahe quantitativ. Fenchon mit dem Siedep. 150—165° wurde zu 52 Proz. der Theorie aus I und 48 Proz. aus II erhalten. Kohlenwasserstoffe vom Siedep. 130—150° wurden 16 Proz. aus I und 11 Proz. aus II erhalten.

Der Kohlenwasserstoff (Siedep. 150—165°) aus I hatte: $d_4^{20} = 0,8697$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +6,20^\circ$; $[\alpha]_D^{16} = +7,10^\circ$.

Der aus Fraktion II hatte: $d_4^{20} = 0,8676$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,80^\circ$; $[\alpha]_D^{16} = -0,92^\circ$.³⁾

Der Isofenchylalkohol aus I siedete bei 200—203°. Siedep._{7–8} 80°. Schmelzp. 62°.

$S = 2,0445$ g; L (Alkohol) = 6,2609 g; $p = 24,617$; $d_4^{20} = 0,8284$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15,5} = +3,74^\circ$; $[\alpha]_D^{15,5} = +18,17^\circ$.⁴⁾

Der Isofenchylalkohol aus II siedete bei 202—205°, Schmelzp. 41—42°. Die Ausbeute an Isofenchylalkohol war 85 Proz. der Theorie aus I und 80 Proz. aus II.

¹⁾ Vgl. Wallach, diese Annalen 272, 103 (1893). Bouchardat und Lafont, *Compt. rend.* 126, 756 (1898).

²⁾ Vgl. Wallach, diese Annalen 272, 104 (1893); 302, 379 (1898). Bouchardat und Lafont, *Compt. rend.* 126, 755—756 (1898).

³⁾ Vgl. Wallach, diese Annalen 357, 53 (1907); 362, 199 (1908); 363, 2, 5 (1908).

⁴⁾ Vgl. Wallach, diese Annalen 357, 56 (1907); 363, 4—5 (1908).

Die hieraus dargestellte cis-d-Isfenchocamphersäure zeigte den schon von Wallach¹⁾ bestimmten Schmelzpunkt 158—159°. Die Ausbeute an Säure aus I war 44 Proz. der Theorie. Von Fraktion II ausgehend, wurden nur 39 Proz. erhalten. Diese cis-d-Säure krystallisiert aus Wasser in schmalen Prismen. Sie ist schwer löslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff; löst sich leicht in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Äther. Wird am besten aus Wasser umkrystallisiert.

0,1076 g entspr. 0,0424 g NaOH. Ber. für $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0431 g.

0,2134 g gaben 0,4702 CO_2 und 0,1536 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,96	60,09
H	8,06	8,06

S = 0,5084 g; L (Alkohol) = 5,5959 g; p = 8,329; $d_4^{20} = 0,8143$; l = 1 dm; $\alpha_D^{8,5} = + 0,99^\circ$; $[\alpha]_D^{18,5} = + 14,58^\circ$.

Wallach²⁾ gibt für die aus L-Fenchon dargestellte Isfenchocamphersäure $[\alpha]_D^{13}$ zu $+ 12,32^\circ$ in 15,98 Proz. Ätherlösung an. Für die d-Isfenchocamphersäure, die er aus Fenchon aus Nopinolessigsäure gewann, gibt er $[\alpha]_D^{13}$ zu $+ 12^{03}$ an. Die Isfenchocamphersäure scheint in Alkohol etwas stärker als in Äther zu drehen. (Man vergleiche auch die Angaben bei der cis-l-Säure.)

Löslichkeit: 1,409 g Säure in 100 g Wasser bei 25°.

Leitvermögen und Dissoziationskoeffizient bei 25°:

v	$l \times 10^6$	μ	100k
64	300,2	19,21	0,00492
128	209,8	26,85	0,00492
256	146,3	37,45	0,00495
512	100,4	51,40	0,00488
∞	—	352	—

$K = 0,00492$

¹⁾ Diese Annalen 362, 200 (1908); 363, 4 (1908).

²⁾ Diese Annalen 362, 200 (1908).

³⁾ Diese Annalen 363, 4 (1908). Hier scheint doch bei p ein Fehler vorhanden zu sein. Nach den Zahlen Wallachs wird p = 11,288 und dann $[\alpha]_D^{13} = + 13,73^\circ$.

Die Derivate der anderen cis-Säuren wurden nach denselben Methoden wie die der cis-l-Säure dargestellt und es wird hier nur ein Hinweis auf diese genügen.

Das *Anhydrid* löst sich leicht in kaltem Alkohol, Eisessig und Äther, in der Wärme löst es sich leicht in Benzol, Chloroform, Tetrachlormethan und Schwefelkohlenstoff. Wird aus Alkohol oder Petroläther umkrystallisiert und krystallisiert daraus in Prismen. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und riecht dabei senföligartig.

Das reine Anhydrid schmilzt bei 98°. Wird durch Kochen mit Natronlauge zu cis-d-Säure aufgespalten.

0,1717 g gaben 0,4159 CO₂ und 0,1168 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	65,89	66,06
H	7,75	7,61

S = 0,6572 g; L (Benzol) = 5,6111 g; p = 10,484; d₄²⁰ = 0,9003; l = 1 dm; α_D²⁰ = + 1,26°; [α]_D²⁰ = + 13,33°.

Der *Dimethylester* siedete bei 253—255° (764 mm).

0,2293 g gaben 0,5308 CO₂ und 0,1845 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ O ₄	Gef.
C	63,11	63,13
H	8,84	9,00

d₄²⁰ = 1,0484; n_D²⁰ = 1,45166; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,63; l = 2,5 cm; α_D²¹ = + 5,02°; [α]_D²¹ = + 19,17°.

Die *α-Methylestersäure*. Aus 1,4 g Anhydrid wurde 1,4 g Estersäure erhalten. Ölig.

0,1550 g entspr. 0,0280 NaOH. Ber. für C₁₀H₁₇O₂ · CO₂H 0,0290 g.

0,1838 g gaben 0,4146 CO₂ und 0,1424 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₈ O ₄	Gef.
C	61,64	61,52
H	8,47	8,67

Der *Diäthylester* wurde durch vierstündiges Kochen von 5 g Säure, 40 g Alkohol und 3 ccm Schwefelsäure in 92,2 Proz. Ausbeute gewonnen, α-Estersäure wurde 5,2 Proz. erhalten. Siedep.₇₆₄ 269—271°.

0,1780 g gaben 0,4289 CO₂ und 0,1528 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₂₄ O ₄	Gef.
C	65,58	65,72
H	9,44	9,61

$d_4^{20} = 1,0067$; $n_D^{20} = 1,44656$; MR. ber. 67,96; MR. gef. 67,94;
 $l = 5 \text{ cm}$; $\alpha_D^{20} = + 5,80^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = + 11,52^\circ$.

Die α -Äthylestersäure wurde aus dem Anhydride in beinahe quantitativer Ausbeute erhalten.

0,1602 g entspr. 0,0276 NaOH. Ber. für C₁₁H₁₈O₂·CO₂H 0,0281 g.

0,1944 g gaben 0,4508 CO₂ und 0,1498 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₀ O ₄	Gef.
C	63,11	63,24
H	8,84	8,62

Das Dianilid löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, Petroläther und Äther. Dasselbe wird am besten aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert. Krystallisiert gewöhnlich in schiefen, tafelförmigen Krystallen. Die Ausbeute ist gleich der angewandten Menge Säure.

0,1564 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 21,5° und 750 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₈ O ₂ N ₂	Gef.
N	8,00	8,19

$S = 0,2072 \text{ g}$; L (Alkohol) = 8,4762 g; $p = 2,386$; $d_4^{20} = 0,7968$;
 $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{18,5} = + 0,50^\circ$; $[\alpha]_D^{18,5} = + 26,26^\circ$.

Das Imid. Das Diammoniumsalz der Säure, 24 Stunden lang auf 200° erhitzt, ergab 3,6 g Imid aus 7 g Säure. Aus Wasser umkrystallisiert, Schmelzp. 120—121°. Löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Krystallisiert in glänzenden Schuppen. Reagiert schwach sauer, löst sich in Alkalien, aber nicht in kohlen-sauren Alkalien.

0,1664 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₅ NO ₂	Gef.
N	7,74	7,89

$S = 0,5510 \text{ g}$; L (Alkohol) = 4,7735 g; $p = 10,348$; $d_4^{20} = 0,8182$;
 $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{18} = - 1,08^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = - 12,73^\circ$.

Die α -Aminsäure. Schmelzp. 220°. Aus Wasser kry-

stallisiert die Aminsäure unter teilweiser Zersetzung in Nadeln, aus Essigester beim Ausfällen mit Petroläther in undeutlichen, aber sehr reinen Krystallen. Eisessig, Chloroform und Aceton nehmen die Aminsäure leicht auf, weniger leicht löst sie sich in Alkohol; in Äther und Petroläther ist sie unlöslich.

0,1006 g entspr. 0,0200 g NaOH. Ber. für $C_9H_{16}NO \cdot CO_2H$ 0,0202 g.
0,1195 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$		Gef.
N	7,04	7,21

$S = 0,1656$ g; L (Alkohol) = 10,9675 g; $p = 1,487$; $d_4^{20} = 0,7956$;
 $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = + 0,13^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = + 10,99^\circ$.

Die β -Aminsäure. 1,8 g Imid, 16 g H_2O und die berechnete Menge NaOH wurden 2 Stunden lang gekocht. Der Schmelzpunkt der reinen Aminsäure ist $180-181^\circ$. Sie löst sich leicht in Eisessig, etwas weniger in Alkohol, und ist in Äther und Petroläther unlöslich. Aus siedendem Wasser wird sie in wohlausgebildeten Nadeln oder schmalen Prismen erhalten, ohne daß Verseifung eintritt. Die Ausbeute an Rohsäure war quantitativ.

0,1014 g entspr. 0,0208 g NaOH. Ber. f. $C_9H_{16}NO \cdot CO_2H$ 0,0204 g.
0,2312 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei $21,5^\circ$ und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$		Gef.
N	7,04	7,07

$S = 0,5858$ g; L (Alkohol) = 6,1944 g; $p = 8,640$; $d_4^{20} = 0,8161$
 $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = 0,63^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = + 8,91^\circ$.

3. Die *cis-d, l*-Isosfenchocampfersäure.

Bei der Darstellung dieser Säure ging ich von dem D, L-Fenchon aus, das Aschan¹⁾ bei der Oxydation des Isosfenchylalkohols aus Cyclofenchon, α -Pinolen und Isopininen als Nebenprodukt gewonnen hat. Von diesem kostbaren Material sowie von reiner *cis-d, l*-Säure überließ er mir gütigst recht erhebliche Quantitäten. Ich möchte auch hier meinen besten Dank dafür aussprechen.

Das Fenchon wurde destilliert und nur die Fraktion

¹⁾ Diese Annalen 387, 46 [1912].

191—194° weiter verarbeitet. Die physikalischen Konstanten dieser Fraktion waren:

$$d_4^{20} = 0,9497; n_D^{15,5} = 1,46534; \text{MR ber. } 43,99; \text{MR gef. } 44,15; \\ l = 2 \text{ dm}; \alpha_D^{15,5} = - 8,75^\circ; [\alpha]_D^{15,5} = - 4,59^\circ).$$

Der Fenchylalkohol siedete bei 198—205° (773 mm) Siedep.₁₀ = 88°, Siedep.₁₆ = 93—95°. Schmelzp. 33°. $d_4^{20} = 0,9529$ (unterkühlt); $\alpha_D^{20} = - 6,27^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = - 6,58^\circ$).

Der Alkohol wurde wie früher zu Fenchon verarbeitet. Von Fraktion 150—165° wurde 46 Proz. und von Fraktion 130—150° wurde 12 Proz. der Theorie erhalten.

Die physikalischen Konstanten für eine Fraktion 150—156° waren:

$$d = 0,8643; n_D^{15} = 1,46809; \text{MR. ber. } \overline{43,51}; \text{MR. gef. } 43,62; \\ l = 0,5 \text{ dm}; \alpha_D^{15} = + 0,24^\circ; [\alpha]_D^{15} = + 0,56^\circ.$$

Für eine Fraktion 156—162°:

$$d_4^{20} = 0,8725; n_D^{15} = 1,47223; \text{MR. ber. } \overline{43,51}; \text{MR. gef. } 43,51; \\ l = 0,5 \text{ dm}; \alpha_D^{15} = + 0,27^\circ; [\alpha]_D^{15} = + 0,62^\circ.$$

Für eine Fraktion 150—165°:

$$d_4^{20} = 0,8635; n_D^{14,5} = 1,46956; \text{MR. ber. } \overline{43,51}; \text{MR. gef. } 43,73; \\ l = 0,5 \text{ dm}; \alpha_D^{14,5} = + 0,29^\circ; [\alpha]_D^{14,5} = + 0,67^\circ.^3)$$

Der Isofenchylalkohol siedete bei 201—203°. Siedep.₉ 81°. Schmelzp. 45—46°.⁴) Beinahe inaktiv. Die Ausbeute war 76 Proz. der Theorie.

Der Alkohol wurde wie früher zu cis-d,l-Isofenhocamphersäure oxydiert. Die Ausbeute war 41 Proz. der Theorie. Die Säure schmilzt, wie Wallach⁵) und Aschan⁶) angeben, bei 174—175° und ist nach ein- bis zweimaliger Krystallisation rein. Sie ist schon von Aschan eingehend untersucht.

¹) Vgl. Schimmels Bericht 1910, I, 107. Bouchardat und Lafont, Compt. rend. 126, 756—757 (1898).

²) Vgl. Schimmels Bericht 1910, I, 107. Wallach, diese Annalen 272, 107 (1893).

³) Vgl. Schimmels Bericht 1910, I, 108.

⁴) Vgl. Aschan, diese Annalen 387, 41—49 (1912).

⁵) Diese Annalen 362, 200 (1908).

⁶) Diese Annalen 387, 51 (1912).

Außer aus D,L-Fenchon wurde die inaktive Säure aus inaktivem Fenchylalkohol gewonnen, der von Schimmel & Co.¹⁾ aus dem „Long Leaf Pine Oil“ isoliert war, einem Öl, das durch Destillation der Stümpfe von *Pinus palustris* gewonnen wird. Von diesem Alkohol hatte die Firma Schimmel & Co. die Güte mir eine Probe zu überlassen.

Der Alkohol (Schmelzp. 33°) wurde wie früher verarbeitet. 9 g Alkohol gaben 5 g Fenchon = 63 Proz. Ausbeute. Diese gaben 5 g Isofenchylalkohol. Ausbeute 88 Proz. Bei der Oxydation wurde 3 g cis-d,l-Isfenchocamphersäure erhalten. Nach einmaliger Krystallisation wurde der Schmelzp. $174\text{--}175^{\circ}$ erreicht. Eine Mischprobe mit der früher dargestellten d,l-Säure gab keine Veränderung des Schmelzpunktes.

Die von Wallach dargestellte cis-d,l-Säure war durch Zusammenmischen der aktiven Komponenten erhalten. 0,2 g der von mir dargestellten aktiven cis-Säuren wurden in Wasserlösung zusammengemischt. Es krystallisierte sofort die cis-d,l-Säure aus. Man kann diese Säure schon an der charakteristischen Krystallform, schief abgestumpfte Prismen oder Blätter, erkennen. Die so erhaltene Säure schmolz bei $174\text{--}175^{\circ}$ und gab mit der cis-d,l-Säure keine Schmelzpunktveränderung.

0,2080 g entspr. 0,0834 NaOH. Ber. für $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0833 g.

Eine Analyse von der aus inaktivem Fenchylalkohol dargestellten Isfenchocamphersäure gab:

0,1569 g gaben 0,3446 CO_2 und 0,1161 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,96	59,90
H	8,06	8,28

100 g Wasser lösen bei 25° 0,224 g der Säure. Aschan²⁾ gibt 0,2119 bei 22° an.

Das Leitvermögen und der Dissoziationskoeffizient bei 25° waren:

¹⁾ Schimmels Bericht 1910 I, 107.

²⁾ Diese Annalen 387, 57 (1912).

v	$l \times 10^6$	μ	100 k
128	210,1	26,89	0,00494
256	145,6	37,26	0,00490
512	100,5	51,46	0,00489
∞	—	352	—

$$K = 0,00491$$

Diese Säure war in Alkohollösung vollständig inaktiv. Auch die aus inaktivem Fenchylalkohol dargestellte Säure zeigte keine Drehung.

Das *Anhydrid* ist von Aschan¹⁾ untersucht worden. Die aus inaktivem Fenchylalkohol dargestellte Säure gab ein Anhydrid, das nach Reinigung aus Petroläther den Schmelzp. 95—96° zeigte.

Der *Dimethylester* wurde durch zweistündiges Kochen von 10 g Säure, 20 g Methylalkohol und 5 ccm Schwefelsäure in einer Ausbeute von 82 Proz. erhalten. Estersäure entstand zu 15 Proz. der Theorie.

Siedep. 252—253° (760 mm).

0,1916 g gaben 0,4434 CO₂ und 0,1517 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₈ O ₄	Gef.
C	63,11	63,11
H	8,84	8,86

$d_4^{20} = 1,0490$; $n_D^{20} = 1,45206$; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,69.

Die α -*Methylestersäure* ist von Aschan²⁾ untersucht. Es ist diese die einzige Estersäure der Isofenchocamphersäuren, die in fester Form erhalten worden ist.

Der *Diäthylester* ist ebenfalls von Aschan²⁾ untersucht. Ich stellte ihn dar durch vierstündiges Kochen von 7 g Säure mit 70 g Alkohol, der 3 Proz. Salzsäure enthielt. Es wurde 92 Proz. der Theorie Neutralester und 7,5 Proz. Estersäure erhalten. Siedep. 267—269° bei 773 mm.

Die α -*Äthylestersäure* war ölig. 3,4 g Anhydrid gaben 3,9 g Estersäure.

0,1718 g entspr. 0,0310 NaOH. Ber. für C₁₁H₁₈O₄ · CO₂H 0,0302 g
0,1985 g gaben 0,4596 CO₂ und 0,1528 H₂O.

¹⁾ Diese Annalen 387, 53 (1912).

²⁾ Diese Annalen 387, 54—55 (1912).

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_4$	Gef.
C	63,11	63,15
H	8,84	8,61

Das *Dianilid* löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther. In Wasser ist es unlöslich. Es wird am besten aus Benzol, worin es sich in der Wärme leicht auflöst, umkrystallisiert, und wird so in gut ausgebildeten Nadeln erhalten. Nach zweimaliger Krystallisation war es rein und schmolz bei 142—144°.

0,1299 g gaben 0,3586 CO_2 und 0,0855 H_2O .

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_2N_2$	Gef.
C	75,38	75,29
H	7,48	7,37

Die α -*Anilsäure* ist von Aschan (a. a. O.) dargestellt.

Das *Imid* wurde aus dem Diammoniumsalz durch 21 stündiges Erhitzen im Rohr bei 180—190° dargestellt. Aus 4 g Säure wurden 3 g Imid erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser, aber leicht in heißem und krystallisiert beim Erkalten in glänzenden Schuppen aus. Schmelzp. 122—123°. Das Imid reagiert schwach sauer und löst sich in Alkalien.

0,1197 g gaben 0,00922 g Stickgas (bestimmt nach Kjeldahl).

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_2N$	Gef.
N	7,74	7,70

Die α -*Aminsäure* schmilzt bei 208°. Sie ist in Äther und Petroläther unlöslich, in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Eisessig löst sie sich recht erheblich, etwas weniger in Chloroform und Essigester. Krystallisiert aus Wasser unter Zersetzung in sehr gut ausgebildeten Nadeln. Wird aus Essigester, wie früher erwähnt, gereinigt. Die Ausbeute an α -Aminsäure war, falls dieselbe aus dem Anhydrid in Ätherlösung dargestellt wurde, fast quantitativ.

0,2012 g gaben 0,01409 g Stickgas (bestimmt nach Kjeldahl).

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_2N$	Gef.
N	7,04	7,00

0,0689 g entspr. 0,0142 NaOH. Ber. für $C_9H_{14}NO.CO_2H$ 0,0139 g.

Das Ammoniumsalz der α -Aminsäure gibt mit mehreren Metallsalzen Fällungen, so beispielsweise mit Cu, Ag, Ni, Pb, Fe. Die Alkali- und Erdalkalimetalle geben keine Fällungen, auch nicht die Salze von Cd, Zn, Mg, Mn.

Die β -Aminsäure wurde durch anderthalbstündiges Kochen von 1,6 g Imid mit 5 ccm Wasser und Natriumhydrat in der berechneten Menge und Ausfällen mit Salzsäure erhalten. Schmelzp. 194—195°. Die Säure ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther, löst sich in der Wärme in Essigester und auch etwas in Benzol. Sie wird am besten aus Wasser umkrystallisiert, aus dem sie in langen, gut ausgebildeten, schmalen Prismen erhalten wird. Die Ausbeute an roher Aminsäure ist quantitativ. Bei der Reinigung geht jedoch ein Teil verloren.

0,1014 g entspr. 0,0206 NaOH. Ber. für $C_9H_{16}NO \cdot CO_2H$ 0,0204 g.

0,2494 g gaben 15,0 ccm Stickgas bei 16,5° u. 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,03

II. Die trans-Säuren.

1. Die trans-1-Isfenchocampfersäure.

Um die cis-Säuren umzulagern, wurden sie mit dem sechsfachen Gewicht einer Mischung von gleichen Teilen Eisessig und Salzsäure ($d = 1,20$) im Rohr 24 Stunden lang bei 180—200° erhitzt, ähnlich wie Aschan¹⁾ die Umlagerung der cis-d,l-Isfenchocampfersäure und der Campfersäuren ausgeführt hat.

Der Inhalt des Rohres war nach dem Erhitzen schwach gelbbraun und auf der Oberfläche schwamm etwas Öl, das sofort nach dem Öffnen des Rohres krystallisierte. Es war kein Druck in dem Rohr. Der Inhalt aus mehreren Röhren wurde auf dem Wasserbade zur völligen Trockne gedampft, bis der Geruch nach

¹⁾ Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe. Helsingfors 1895, 100; diese Annalen 316, 217 (1901); 387, 56 (1912).

Essigsäure und Salzsäure verschwunden war. Der sehr fein gepulverte Rückstand wurde mit seinem doppelten Gewicht Acetylchlorid übergossen und lose verschlossen einen Tag stehen gelassen. Danach wurde die Lösung in eine Schale ausgegossen und an einem zugigen Orte das überschüssige Acetylchlorid und die gebildete Essigsäure unter häufigem Rühren und Zerkleinern der Masse verdunstet. In dem so erhaltenen Rückstand befindet sich die cis-Säure als Anhydrid und die trans-Säure als freie Säure. Zur Trennung hat Aschan¹⁾ bei der cis-d,l-Säure die mit Eis und Kochsalz abgekühlte Masse mit 5 prozentiger eiskalter Sodalösung 5 Minuten lang behandelt, das ungelöst gebliebene Anhydrid abfiltriert und aus der Lösung die trans-d,l-Säure mit Salzsäure ausgefällt. Als ich diese Methode bei meinen aktiven trans-Säuren prüfte, fand ich, daß dadurch keine reinen aktiven Säuren zu erhalten waren, wegen der verhältnismäßig leichten Aufspaltung des Anhydrides. Es wurde eine trans-l-Säure erhalten, die mehrfach umkrystallisiert bei 147—148° schmolz. Mit der ebenso dargestellten trans-d-Säure wurde kein reines Racemat erhalten; es schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 149°. (Schmelzpunkt der trans-d,l-Säure 173 bis 174.°)

Auch Ausschütteln der ätherischen Lösung von Säure und Anhydrid mit Soda führte zu keinem Resultat. 6 proz. Natriumbicarbonat statt Sodalösung gab eine etwas reinere, aber immer noch lange nicht reine trans-Säure. Bei der Untersuchung der cis-Säuren hatte sich gezeigt, daß das Anhydrid leicht und quantitativ in die α -Aminsäure übergeht, wenn man Ammoniakgas in die Ätherlösung derselben einleitet, und daß die α -Aminsäure in Äther schwer löslich ist, die trans-Säure dagegen leicht. Es wurde deshalb die Mischung von Anhydrid und trans-Säure in Äther gelöst und dann Ammoniakgas ein-

¹⁾ Diese Annalen 387, 56 (1912).

geleitet. Hierbei wurden die Ammoniumsalze der trans-Säure und der α -Aminsäure als weiße, in Äther unlösliche Fällung erhalten. Dieselbe wurde abfiltriert, in ein wenig Wasser gelöst und dann die Säuren mit verdünnter Salzsäure freigemacht. Die trocknen Säuren wurden mit Äther geschüttelt; es blieb beinahe reine α -Aminsäure ungelöst, aus dem Äther wurde eine Säure mit dem Schmelzp. 147° erhalten. Aber auch diese gab kein reines Racemat. Wahrscheinlich wird die α -Aminsäure zu leicht verseift.

Schließlich fand sich im Schwefelkohlenstoff eine Substanz, die in der Wärme das Anhydrid, aber nicht die trans-Säure löst. Zur Trennung der beiden wurde die ganz trockne, von Essigsäure und Acetylchlorid völlig befreite Masse in einem Soxhletapparat, der mit siedendem Lösungsmittel zu extrahieren gestattet, mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, bis der Schmelzpunkt von Proben des ungelösten Anteils nicht mehr stieg. Er lag dann bei den aktiven Säuren gewöhnlich bei $148\text{--}149^{\circ}$. Bei der Extraktion löst sich auch viel von den gebildeten gelben Produkten auf. Der Schwefelkohlenstoff muß ganz trocken sein, damit nicht aus dem Anhydrid cis-Säure entstehen und sich der trans-Säure beimischen kann. Die ungelöst zurückbleibende trans-Säure wird aus Wasser umkrystallisiert. Hierbei stieg der Schmelzpunkt auf $149\text{--}150,5^{\circ}$, was als der Schmelzpunkt der reinen aktiven trans-Säuren anzusehen ist. Werden die auf diese Weise dargestellten trans-Säuren in gleicher Menge (in Wasser gelöst) zusammengemischt, so wird die inaktive trans-d,l-Säure erhalten; sie zeigt einmalig umkrystallisiert den Schmelzpunkt des reinen Racemats $173\text{--}174^{\circ}$. Schon bei der Bildung des Racemats kann man sehen, ob die inaktiven trans-Säuren rein sind. Zeigt nämlich die Mischung der beiden Antipoden beim Umkrystallisieren aus Wasser eine Übersättigung, die erst nach anhaltendem Rühren nachläßt, und krystallisiert die Säure dann in kugelförmigen

Aggregaten, so kann man sicher sein, daß die aktiven Säuren in unreiner Form vorlagen. Krystallisiert die Mischung dagegen sofort und in gutausgebildeten schiefen Blättern, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Säuren rein waren.

Die Ausbeute an trans-Säure wechselte zwischen 40—45 Proz. Bedenkt man, daß bei der Extraktion auch etwas trans-Säure mitgelöst wird, so glaube ich, daß man ohne großen Fehler annehmen kann, daß die cis-Säuren sich zu etwa 50 Proz. umgelagert hatten.

Wird die trans-Säure mit Eisessig und Salzsäure wie oben umgelagert, so wird auch sie zu etwa 50 Proz. in die cis-Säure übergeführt.

Das Anhydrid kann, nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestilliert ist, ohne weiteres mit Eisessig und Salzsäure wieder umgelagert werden, doch wird es besser durch Kochen mit Kali zuerst in die Säure überführt, die mit Salzsäure ausfällt und noch einmal umkrystallisiert wird. Dadurch werden anhängende braune Zersetzungsprodukte entfernt und die trans-Säure wird von Anfang an reiner.

Außer nach dieser Methode kann man die trans-Säure durch Verseifen des Dichlorides der cis-Säure erhalten, ganz ähnlich wie Marsh¹⁾ die l-Isocamphersäure darstellte. Die durch Kochen mit Natronlauge erhaltenen Säuren wurden mit Salzsäure ausgefällt und dann ganz ähnlich behandelt wie oben. Die Ausbeute an trans-Säure war etwa 45 Proz. Ähnlich erhält man aus dem Dichlorid der trans-Säuren die beiden geometrischen Isomeren, und auch hier in 45 Proz. Ausbeute.

Die aktiven cis- und trans-Säuren haben eine verschieden große Löslichkeit (die trans-Säure ist schwerer löslich), so daß es gelingt, durch langsames Eindampfen die Säuren zu trennen. Mit einer von etwas cis-l-Säure verunreinigten trans-l-Säure wurde ein diesbezüglicher

¹⁾ Chem. News 60, 307—309 (1889).

Versuch gemacht. Die Lösung wurde langsam im Vakuum eingedampft, die Krystalle nach und nach abfiltriert und der Schmelzpunkt bestimmt. Es wurden gefunden: $150,5^{\circ}$, $150,5^{\circ}$, 149° , 137° .

Werden die cis- und trans-l-Isfenchocampfersäuren gemischt, so sinkt der Schmelzpunkt oft auf 140° .

Die *trans-l-Isfenchocampfersäure* ist leicht löslich in Alkohol, Äther und in siedendem Wasser, auch in Eisessig löst sich recht viel. In Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther ist die Säure unlöslich. Am besten erhält man sie aus kochendem Wasser in langen, schmalen Prismen.

0,1052 g entspr. 0,0421 NaOH. Ber. für $C_9H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0421 g.
0,1366 g gaben 0,3002 CO_2 und 0,1009 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,96	59,94
H	8,06	8,27

$S = 0,6784$ g; L (Alkohol) = 5,8862 g; $p = 10,334$; $d_4^{20} = 0,8203$;
 $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,35^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = -4,13^{\circ}$.

$S = 1,4694$ g; L (Alkohol) = 13,1364 g; $p = 10,060$; $d_4^{20} = 0,8196$;
 $l = 2$ dm; $\alpha_D^{21} = -0,69^{\circ}$; $[\alpha]_D^{21} = -4,19^{\circ}$.

100 g Wasser lösen bei 25° 0,458 g der Säure.

Das Leitvermögen und der Dissoziationskoeffizient bei 25° waren:

v	$l \times 10^6$	μ	100 k
64	278,5	17,82	0,00422
128	194,3	24,87	0,00420
256	135,5	34,69	0,00421
512	93,66	47,95	0,00420
∞	—	352	—

$K = 0,00421$.

Die Derivate der trans-Säuren wurden nach den schon bei den cis-Säuren beschriebenen Methoden dargestellt. Der *Dimethylester* wurde nach Noyes und Knight dargestellt. Die Ausbeute war 70 Proz. Ester und 24 Proz. Estersäure. Auch die trans-Säuren werden, ebenso wie die cis-Säuren sehr leicht und vollständig esterifiziert.

Siedep.₇₅₇ 248—249°. Siedep._g = 115—117°. Die Dimethyl- und auch die Diäthylester der trans-Säuren sind farblose Flüssigkeiten. Der Geruch erinnert ganz an die Ester der cis-Säuren.

0,2050 g gaben 0,4748 CO₂ und 0,1622 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ O ₄	Gef.
C	63,11	63,17
H	8,84	8,85

$d_4^{20} = 1,0471$; $n_D^{16} = 1,45186$; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,59; $l = 2,5$ cm; $\alpha_D^{16} = + 0,31^\circ$; $[\alpha]_D^{16} = + 1,18^\circ$.

Hier wie auch bei mehreren Derivaten dieser trans-Säuren merkt man, daß das Zeichen des Drehungsvermögens umschlägt.

Die *Methyl-* und *Äthylestersäuren*. Die α -Estersäuren wurden als Nebenprodukte bei der Darstellung der Neutralester erhalten. Die β -Estersäuren wurden durch halbe Verseifung der Neutralester gewonnen. Beide waren unrein, ölig, und ist es mir nicht gelungen sie zu reinigen. Auch wurde keine in fester Form erhalten. Dasselbe gilt von den Estersäuren der trans-l- und trans-d,l-Säuren.

Der *Diäthylester* wurde durch Kochen von 6,4 g Säure mit 19,2 g Alkohol und 2,1 ccm Schwefelsäure während 20 Minuten und Abdestillieren des Alkohols im Vakuum in 50 Proz. Ausbeute erhalten. Estersäure entstand etwa 44 Proz. Mit der doppelten Menge Alkohol wurden in drei Stunden 85 Proz. Neutralester und 13 Proz. Estersäure erhalten.

Siedep. 266—267° bei 750 mm. Siedep.₁₄ = 142—144°.

0,1844 g gaben 0,4445 CO₂ und 0,1584 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₂₄ O ₄	Gef.
C	65,58	65,74
H	9,44	9,61

$d_4^{20} = 1,0053$; $n_D^{20} = 1,44646$; MR. ber. 67,96; MR. gef. 68,02; $l = 5$ cm; $\alpha_D^{20} = + 0,50^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = + 0,99^\circ$.

Das *Dianilid* ist unlöslich in Wasser und Petroläther schwer löslich in Äther, löst sich in Alkohol, Benzol und

Eisessig besonders beim Erwärmen. Wird am besten aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert und wird hieraus in schiefen prismatischen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt ist 190—191°. Die Ausbeute war 3 g Dianilid aus 2,9 g Säure.

0,2012 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{22}H_{26}O_2N_2$		Gef.
N	8,00	8,12

S = 0,5534 g; L. (Alkohol) = 6,6406 g; $p = 7,693$; $d_4^{20} = 0,8129$; $l = 0,5$ dm; $\alpha_D^{25} = + 0,65^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = + 20,69^\circ$

Das *Diamid*. Die trans-Säuren geben Diamide, doch ist ihre Reinigung wegen der leichten Zersetzbarkeit mit Schwierigkeiten verbunden. Das Diamid wird am leichtesten durch Einleiten von trockenem Ammoniak unter guter Kühlung zu einer Lösung des Dichlorides in trockenem Essigester erhalten. Nachdem die Reaktion beendet ist und der Essigester Zimmertemperatur angenommen hat, wird der unlösliche Teil abgesaugt. Dieser besteht hauptsächlich aus Salniak, enthält aber auch ein wenig von dem Ammoniumsalz der α -Aminsäure, das stets in kleinerer Menge bei der Reaktion entsteht. Dieser Rückstand wird mit Essigester ausgekocht. Hierbei zerfällt das Ammoniumsalz und die freie Aminsäure löst sich in dem Ester auf. Diese Lösung wurde getrennt eingedampft. Der zuerst abfiltrierte Essigester schied im Luftstrom eingedampft die α -Aminsäure als weiße krystallinische Substanz ab, die mit der früher erhaltenen Aminsäure vereinigt wurde. Das Filtrat wurde unter oftmaligem Rühren bis auf einige Kubikzentimeter eingedampft, wobei das Diamid recht unrein sich ausschied, und außer α -Aminsäure auch etwas trans-1-Säure enthielt. Dasselbe wird durch Krystallisation aus Essigester gereinigt, indem man auf einem schwach siedenden Wasserbade das Diamid in einer nicht genügenden Menge trockenem Essigester auflöst. Der größte Teil der Aminsäure bleibt dann zurück. Die Lösung läßt man unter fleißigem Rühren freiwillig

bis auf einige Kubikzentimeter eindampfen. Dann wird abfiltriert, und die Operation wiederholt. Die Isofenchocamphersäure bleibt in der Mutterlauge. Aus 4 g Säure wurde bei vorsichtigem Arbeiten 1—1,5 g Diamid erhalten. Weniger gut kann man statt des Essigesters beim Einleiten von Ammoniakgas Äther verwenden.

Wird das Dichlorid in 25 proz. wäßriges Ammoniak getropfelt, so entsteht ebenfalls das Diamid, aber es bildet sich mehr α -Aminsäure und das Diamid behält hartnäckig Cl-haltige Bestandteile zurück.

Den Schmelzpunkt des reinen Diamides fand ich zu 95—97°. Es reagiert völlig neutral, löst sich leicht in Alkohol, Wasser, Eisessig und Essigester, schwer in Äther, nicht in Petroläther. Die Krystalle sind oft klein und undeutlich, doch sieht man hin und wieder prismatische Krystalle mit schiefen Endflächen.

I.	0,1048 g	gaben	11,8 ccm	Stickgas	bei	16,5°	u.	760 mm	Druck.
II.	0,1611 g	„	17,8 ccm	„	„	16°	u.	759 mm	„
III.	0,1122 g	„	12,6 ccm	„	„	18,5°	u.	762 mm	„
IV.	0,0849 g	„	9,7 ccm	„	„	17°	u.	758 mm	„

	Ber. für	Gef.				
	$C_{10}H_{18}O_3N_2$	$C_{10}H_{18}O_3N_2 + H_2O$	I	II	III	IV
N	14,14	12,96	13,14	12,90	13,03	13,27

Eine C- und H-Bestimmung ist bei dem trans-d-Diamid angeführt. Die Analysen beziehen sich auf vier verschiedene Darstellungen.

Die Analysen deuten auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O_3N_2$ hin. Dies könnte das Ammoniumsalz der Aminsäure sein. Daß hier doch das Diamid mit einem Molekül Krystallwasser vorliegt, wird aus folgendem klar: Das Diamid gibt mit Neßlers Reagens keine Fällung; aus der konz. wäßrigen Lösung fällt durch Salzsäure nichts aus, was geschehen müßte, falls das Ammoniumsalz der α - oder β -Aminsäure vorliegen würde. Es wurden auch Ammoniumsalze der Aminsäuren dargestellt; beide sind unbeständig und zerfallen schon beim Liegen an der Luft. Das allersicherste Kriterium ist

aber eine Mischprobe der beiden aktiven Diamide, denn hierdurch wird das trans-d,l-Diamid erhalten, das wasserfrei ist und leichter in reiner Form dargestellt werden kann. Werden die Diamide in Essigesterlösung zusammengemischt, so krystallisiert das trans-d,l-Diamid sofort aus; es schmilzt bei 202—203°. (Das reine trans-d,l-Diamid schmolz bei 202—204°.) Mit dem d,l-Diamid gab dieses durch Zusammenmischen erhaltene Diamid keine Schmelzpunktveränderung.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, denn das Diamid zerfällt schon bei 100° und geht unter Ammoniakentwicklung in Aminsäure über. Bei 120—130° zerfällt es schnell. Im Vakuum über Kalk wird kein Wasser abgegeben, auch nimmt der Stickstoffgehalt nicht ab.

Daß das Diamid aus Essigester mit Krystallwasser krystallisiert, war ja etwas Unerwartetes, aber beim Abdampfen absorbiert der Ester so viel Wasser, daß das Diamid mit Krystallwasser auskrystallisieren kann. Wenn man eine Essigesterlösung des Diamides im Vakuum über Kalk eindampft, krystallisiert kein Diamid aus, sofort aber, wenn einige Tropfen Wasser hinzugefügt werden.

Als meine Versuche schon beendet waren, teilte Bredt¹⁾ mit, daß das Diamid der l-Isocamphersäure mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Eine Bestimmung des Drehungsvermögens gab:

$$\begin{aligned} S &= 0,2715 \text{ g; } L (\text{Alkohol}) = 3,8628 \text{ g; } p = 6,567; d_4^{20} = 0,8101; \\ l &= 5 \text{ cm; } \alpha_D^{20} = + 0,17^\circ; [\alpha]_D^{20} = + 6,37^\circ. \end{aligned}$$

Die α -Aminsäure wurde, wie schon früher erwähnt, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diamides erhalten. Der in Essigester schwerer lösliche Anteil wurde mehrmals aus Essigester umkrystallisiert und die Säure auf diese Weise rein gewonnen. Schmelzp. 210—211°. Sie ist unlöslich in Äther und Petroläther, schwer lös-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1422 (1912).

lich in Benzol, Chloroform und Essigester. Aus Wasser krystallisiert sie unter Zersetzung in hemimorphen Nadeln oder langen Prismen, aus Chloroform oder Essigester ebenfalls in Nadeln.

0,1039 g entspr. 0,0203 g NaOH. Ber. für $C_9H_{16}NO.CO_2H$ 0,0209 g.

0,1399 g gaben 8,6 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$		Gef.
N	7,04	7,06

S = 0,3194 g; L (Alkohol) = 18,9482 g; $p = 1,658$; $d_4^{20} = 0,7959$;

$l = 2$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,21^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -7,94^\circ$.

Die Ausbeute an α -Aminsäure ist sehr gering; aus 5 g Säure wurde 0,5—0,7 g erhalten. Wird sie mit der cis-1- α -Aminsäure gemischt, so ist der Schmelzpunkt der Mischung unscharf bei 205°, aber erst bei 220° ist alles verflüssigt.

Die β -Aminsäure. 1 g Diamid, 15 g Wasser und die berechnete Menge Ätznatron wurden eine Stunde lang gekocht; Ammoniakentwicklung war dann nicht mehr wahrzunehmen. Es wurde mit Salzsäure angesäuert; nach einiger Zeit krystallisierte die β -Aminsäure in großen Krystallen aus, die in Wasser verhältnismäßig leicht löslich sind. Daher wurde aus Chloroform oder Essigester umkrystallisiert und ein Teil des Lösungsmittels abgedampft. Nadeln vom Schmelzp. 179—180°. Die Säure ist unlöslich in Äther und Petroläther, löslich in Alkohol, warmem Chloroform, Essigester und Wasser. Beim Kochen mit Wasser wird die Aminsäure nicht verseift. Eine Mischprobe mit der cis-1- β -Aminsäure schmolz bei 176°. Die Ausbeute an roher Aminsäure ist quantitativ.

0,0888 g entspr. 0,0181 NaOH. Ber. für $C_9H_{16}ON.CO_2H$ 0,0179 g.

0,1019 g gaben 6,0 ccm Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$		Gef.
N	7,04	6,85

S = 0,1157 g; L (Alkohol) = 6,6924 g; $p = 1,700$; $d_4^{20} = 0,7967$;

$l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,13^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -9,57^\circ$.

Sowohl die α - als auch die β -Aminsäure scheint

beim Erhitzen das Anhydrid der cis-l-Säure zu geben. Doch habe ich nicht genügend Material gehabt, um dies endgültig konstatieren zu können. Auch die anderen trans-Amensäuren scheinen das Anhydrid der entsprechenden cis-Säuren zu geben.

2. Die trans-d-Isfenchocamphersäure.

Ähnlich wie die trans-l-Säure dargestellt. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Wird aus Wasser umkrystallisiert und wird hieraus in schmalen Prismen erhalten. Schmelzp. 149—150,5°. Gibt mit der cis-d-Säure eine Schmelzpunktserniedrigung von 8°.

0,1013 g entspr. 0,0406 NaOH. Ber. für $C_{10}H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0406 g.

0,1589 g gaben 0,3480 CO_2 und 0,1168 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$	Gef.
C	59,96	59,73
H	8,06	8,23

$S = 0,7365$ g; L (Alkohol) = 6,4348 g; $p = 10,270$; $d_4^{20} = 0,8186$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = + 0,35^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = + 4,16^\circ$.

$S = 0,4804$ g; L (Alkohol) = 4,6856 g; $p = 9,299$; $d_4^{20} = 0,8183$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = + 0,32^\circ$; $[\alpha]_D^{21} = + 4,21^\circ$.

100 g Wasser lösen bei 25° 0,460 g der Säure.

Das Leitvermögen und der Dissoziationskoeffizient bei 25° waren:

v	$l \times 10^6$	μ	100 k
64	277,7	17,77	0,00419
128	194,0	24,83	0,00418
256	135,3	34,64	0,00420
512	93,6	47,92	0,00420
∞	—	352	—

$K = 0,00419$

Der Dimethylester wurde wie der der trans-l-Säure dargestellt. Die Ausbeute an Neutralester war 88 Proz., an Estersäure 7 Proz. der Theorie.

Siedep._s = 115—117°. Siedep.₇₅₇ = 248—249°.

0,1913 g gaben 0,4440 CO_2 und 0,1516 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{22}O_4$	Gef.
C	63,11	63,30
H	8,84	8,87
$d_4^{20} = 1,0467$; $n_D^{15} = 1,45267$; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,66;		
$l = 2,5$ cm; $\alpha_D^{15} = -0,30^\circ$; $[\alpha]_D^{15} = -1,14^\circ$.		

Der *Diäthylester* wurde durch dreistündiges Kochen von 5 g Säure, 32 g Alkohol und 2 ccm Schwefelsäure in 89 Proz. Ausbeute erhalten. Estersäure entstand zu 2 Proz. der Theorie.

Siedep.₁₂ 138—140°. Siedep.₇₅₀ 266—267°.

0,2298 g gaben 0,5524 CO₂ und 0,1946 H₂O.

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$	Gef.
C	65,58	65,56
H	9,44	9,48
$d_4^{20} = 1,0057$; $n_D^{16} = 1,44656$; MR. ber. 67,96; MR. gef. 67,79;		
$l = 5$ cm; $\alpha_D^{16} = -0,53^\circ$; $[\alpha]_D^{16} = -1,05^\circ$.		

Das *Dianilid* schmolz nach Umkrystallisation aus wasserhaltigem Alkohol bei 190—191°. Dasselbe krystallisiert in etwas schiefen prismatischen Krystallen. In Wasser und Petroläther ist es unlöslich, schwer in Äther, recht leicht in Essigester und Eisessig löslich. Die Ausbeute war gleich dem Gewichte der angewandten Säure.

0,2072 g gaben 14,7 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{28}O_2N_2$	Gef.
N	8,00	8,14
$S = 0,5800$ g; $L(\text{Alkohol}) = 6,6472$ g; $p = 8,025$; $d_4^{20} = 0,8139$;		
$l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -1,33^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = -20,30^\circ$.		

Das *Diamid* schmolz bei 95—96° nach Reinigung aus Essigester. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Tetrachlormethan und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Auch in Chloroform und Benzol löst es sich etwas beim Kochen. Krystallisiert aus Essigester in schlecht ausgebildeten Krystallen. Beim Umkrystallisieren geht viel verloren, so daß aus 4 g Säure nur 1 g Diamid erhalten wurde.

0,1035 g gaben 0,2120 CO₂ und 0,0890 H₂O.

0,0924 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 18,5° u. 753 mm Druck.

Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₂ N ₂ + H ₂ O		Gef.
C	55,51	55,86
H	9,33	9,62
N	12,96	13,03

S = 0,2372 g; L (Alkohol) = 3,7134 g; p = 6,004; d₄²⁰ = 0,8061;

l = 5 cm; α_D¹⁷ = - 0,15°; [α]_D¹⁷ = - 6,18°.

Auch dies Diamid scheint mit 1 Mol. Krystallwasser zu krystallisieren. Es zerfällt langsam bei 100°, schnell bei 120—130°.

Die α-Aminsäure schmolz bei 210—211°. In Äther und Petroläther ist dieselbe unlöslich. Krystallisiert aus Essigester in Nadeln oder schmalen Prismen. Aus Wasser werden hemimorphe Prismen erhalten, die jedoch teilweise zersetzt sind. Die Ausbeute war schlecht, so daß es schwer war, Material für die Untersuchung darzustellen.

0,0762 g entspr. 0,0148 NaOH. Ber. für C₉H₁₆ON.CO₂H 0,0153 g.

0,1308 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.

Ber. für C ₁₀ H ₁₇ O ₃ N		Gef.
N	7,04	7,17

S = 0,1114 g; L (Alkohol) = 6,9838 g; p = 1,570; d₄²⁰ = 0,7968;

l = 1 dm; α_D¹⁸ = + 0,10°; [α]_D¹⁸ = + 7,98°.

Die β-Aminsäure schmilzt bei 179—180°. Nicht löslich in Äther, Petroläther und Tetrachlormethan, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig. Aus Essigester, Chloroform und Wasser kann die Aminsäure umkrystallisiert werden und wird dabei in Nadeln erhalten. Die Ausbeute an roher Säure war fast quantitativ.

0,0908 g entspr. 0,0184 NaOH. Ber. für C₉H₁₆ON.CO₂H 0,0183 g.

0,1026 g gaben 6,4 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.

Ber. für C ₁₀ H ₁₇ O ₃ N		Gef.
N	7,04	7,23

S = 0,1067 g; L (Alkohol) = 6,2530 g; p = 1,678; d₄²⁰ = 0,7958;

l = 1 dm; α_D¹⁷ = + 0,13°; [α]_D¹⁷ = + 9,71°.

3. Die trans-d,l-Isocamphersäure.

Diese Säure ist schon von Aschan¹⁾ dargestellt worden.

Das Anhydrid der cis-d,l-Säure ist beständiger gegen Wasser als die aktiven Anhydride. Die Trennung des Anhydrids von der trans-Säure kann mit Sodalösung ausgeführt werden, obgleich die so erhaltene trans-Säure noch nicht ganz rein ist, sie schmilzt so gewonnen bei 169—170,5°. Ein etwas besseres Resultat gibt Natriumbicarbonat, die Säure schmolz dann bei 171—172°. Durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff habe ich eine noch reinere Säure gewonnen. Die von Anhydrid befreite Säure schmolz bei 170°. Nach einmaliger KrySTALLISATION war sie rein und schmolz bei 173—174°. Wird sie mit der cis-d,l-Säure gemischt, so schmilzt die Mischprobe bei 143°.

Über die durch Zusammenmischen dargestellte trans-d,l-Säure siehe bei der trans-l-Säure.

0,1036 g entspr. 0,0421 NaOH. Ber. für $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ 0,0415 g.
0,1466 g gaben 0,3212 CO_2 und 0,1090 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,96	59,76
H	8,06	8,32

Eine 10,14 prozentige Alkohollösung war in 1-dm-Rohr inaktiv.

100 g Wasser lösen bei 25° 0,180 g der Säure. Aschan gibt (a. a. O.) 0,1506 g bei 22° an.

Das Leitvermögen und der Dissoziationskoeffizient bei 25° waren:

c	$l \times 10^6$	μ	100 k
128	193,8	24,81	0,00418
256	135,4	34,66	0,00420
512	93,84	48,05	0,00421
∞	—	352	—

$$K = 0,00420$$

Der Dimethylester wurde ähnlich wie der der trans-l-Säure dargestellt. Ausbeute 74 Proz. der Theorie.

¹⁾ Diese Annalen 387, 56—57 (1912).

Siedep.₁₀ 115—118°. Siedep.₇₅₇ 247—248°.

0,1616 g gaben 0,2784 CO₂ und 0,1280 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₀ O ₄	Gef.
C	63,11	63,02
H	8,84	8,86

$d_4^{20} = 1,0448$; $n_D^{15,5} = 1,45176$; MR. ber. 58,72; MR. gef. 58,69;

Der *Diäthylester* wurde so wie der der *trans-d-Säure* dargestellt. Ausbeute 83 Proz. Diäthylester und 6 Proz. Estersäure.

Siedep.₇₅₀ 264—265°. Siedep.₁₄ 139—140°.

0,1844 g gaben 0,4421 CO₂ und 0,1570 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₂₄ O ₄	Gef.
C	65,58	65,39
H	9,44	9,53

$d_4^{20} = 1,0035$; $n_D^{16} = 1,44576$; MR. ber. 67,96; MR. gef. 67,83.

Das *Dianilid* schmolz bei 185—187°. Aus 3 g Säure wurde 2 g Dianilid gewonnen. Es ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Aus wasserhaltigem Alkohol wird es in langen prismatischen Krystallen mit schiefen Endflächen erhalten.

0,2078 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₆ O ₂ N ₂	Gef.
N	8,00	8,10

Das *Diamid* wurde ähnlich wie die aktiven Diamide dargestellt, doch muß die Trennung des Diamides von der α -Aminsäure auf andere Weise ausgeführt werden. Als der vom Ungelösten abfiltrierte Essigester ein wenig eindampfte, schied sich das Diamid als weiße, krystallinische Substanz aus und nicht die α -Aminsäure. Dasselbe wurde mehrmals mit Essigester ausgekocht, die Lösungen wurden auf ein kleineres Volumen eingedampft, das Diamid abfiltriert und mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde es rein erhalten und die α -Aminsäure blieb in den Mutterlaugen zurück. Das Amid zerfällt beim Schmelzen, noch schneller bei 230°. Ausbeute: 1,5 g aus 3,5 g Säure.

Das Diamid ist schwer löslich in Petroläther, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Wasser und kochendem Essigester. Schlecht ausgebildete Krystalle vom Schmelzp. 202—204°, die wasserfrei sind.

0,1564 g gaben 19,2 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2N_2$	Gef.
N	14,14	14,12

Man kann das Diamid auch aus dem Dichlorid mit wäbrigem Ammoniak erhalten. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nachdem der Alkohol abgedampft ist, wird das Diamid wie oben gereinigt. Aus 3 g Säure wurden 1,7 g Diamid erhalten.

Die α -Aminsäure entsteht in geringer Menge bei der Darstellung des Diamids. Die dabei erhaltenen Mutterlaugen werden zur Trockne eingedampft, dann in warmem Essigester gelöst. Das zuerst Auskrystallisierte wurde abfiltriert, es war hauptsächlich das Diamid. Das Filtrat wurde im Luftstrom eingedampft. Hierbei krystallisierte die α -Aminsäure aus und die Isofenchocamphersäure blieb in der Lösung. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Auch kann man die unreine Aminsäure aus Wasser umkrystallisieren, es bleibt dann das Diamid in der Mutterlauge zurück. Darauf wird einige Male mit Äther ausgekocht, um Isofenchocamphersäure zu entfernen, schließlich wird aus Essigester umkrystallisiert.

Die α -Aminsäure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in warmem Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Krystallisiert aus Essigester in undeutlichen Nadeln, aus Wasser in hemimorphen Prismen. Aus den Mutterlaugen des Diamids, für dessen Darstellung 6,5 g Säure gedient hatten, wurden nur etwa 0,15 g Aminsäure erhalten. Schmelzp. 205°. Um ihn zu kontrollieren, wurden gleiche Teile der aktiven trans- α -Aminsäuren zusammengemischt. Die Mischung schmolz bei 206° und gab mit dieser d,l-Aminsäure keine Schmelzpunktveränderung.

0,0286 g gaben 1,76 ccm Stickgas¹⁾ bei 17° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
N	7,04	7,18

Die β -Aminsäure wurde durch Verseifung des Diamids erhalten. Sie löst sich leicht in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, in Chloroform, Essigester und warmem Wasser. Krystallisiert gut aus Chloroform oder Wasser, schlechter aus Essigester. Am besten krystallisiert man aus Chloroform und läßt einen Teil des Lösungsmittels verdampfen. Schmelzp. 151—152° (aus Chloroform). Die Krystalle sind nadelförmig, hemimorph und enthalten 1 Mol. Krystallchloroform, das bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei 100° oder im Vakuum fortgeht. Die durchsichtigen, glänzenden Krystalle werden hierbei trübe und zerfallen. Die chloroformfreie Aminsäure schmilzt etwas höher, nämlich bei 155—156°

0,2455 g nahmen beim Erhitzen auf 100° um 0,0910 g ab.

0,1396 g lufttrockene β -Aminsäure gaben 5,2 ccm Stickgas bei 19° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N + CHCl_3$	Gef.
$CHCl_3$	37,48	37,07
N	4,40	4,35

0,1036 g lufttrockene Säure entspr. 0,0138 NaOH. Ber. für $C_9H_{16}NO.CO_2H + CHCl_3$ 0,0130 g.

0,0818 g chloroformfreie β -Aminsäure entspr. 0,0164 NaOH.

Ber. für $C_9H_{16}NO.CO_2H$ 0,0165 g.

Die Aminsäure scheint auch mit Krystallwasser zu krystallisieren, doch habe ich dies wegen Mangel an Material nicht näher untersucht. Die Krystalle aus Wasser sind sechseckige glänzende Tafeln, die bei 155 bis 156° schmelzen. Beim Erhitzen auf 100° werden die Krystalle trübe.

¹⁾ Über Wasser gemessen.