Studien in der Camphenilongruppe;

von *Gust. Komppa*.¹⁾

[Dritte Abhandlung.²⁾]

Über die Homogenität des Apobornylens und über das Apocyclen, einen neuen tricyclischen Kohlenwasserstoff.

Von *Gust. Komppa* und *R. H. Roschier*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Helsingfors, Finnland.]

(Eingelaufen am 14. April 1922.)

Vor mehreren Jahren hat der eine³⁾ von uns zusammen mit Dr. S. V. Hintikka das aus dem Camphenilon nach Moycho und Zienkowsky⁴⁾ darstellbare *Apobornylen* ozonisiert und dabei einen *Dialdehyd* erhalten, der sich an der Luft von selbst zur Apocamphersäure oxydiert. Da die Konstitution der genannten Säure (Formel III) durch Komppas Totalsynthese⁵⁾ feststeht, wurde die Reaktion auf folgende Weise aufgefaßt:

¹⁾ Diese Abhandlung wurde schon Frühjahr 1918 durch Vermittlung des damaligen Finnischen Gesandten in Berlin, Prof. Ed. v. Hjelt, der Redaktion der Annalen der Chemie nach Straßburg (Prof. J. Thiele) zugesandt, ist aber merkwürdigerweise nie in die Hände der Redaktion gekommen, wie Prof. Dr. W. Wislicenus*) mir mitgeteilt hat, weshalb ich gezwungen war, dieselbe Arbeit noch einmal niederzuschreiben.

Prof. Dr. Gust. Komppa.

²⁾ Frühere Mitteilungen: diese Annalen 366, 71 (1909); 387, 293 (1912); siehe auch: Ber. d. d. chem. Ges. 47, 1550 (1914) und Bull. soc. chim. de France 4. Ser. 21, 13 (1917).

³⁾ Diese Annalen 387, 293 (1912).

⁴⁾ Diese Annalen 340, 57 (1905).

⁵⁾ Diese Annalen 368, 126 (1909).

*) Im Nachlaß von Herrn Prof. Thiele hat sich nach meinen Nachforschungen nichts von dem betreffenden Manuskript vorgefunden.

W. W.

woraus sich die Konstitution des Apobornylens ergab (Formel I).

Unsere Absicht war nun, die Ozonisation des Apobornylens in größerem Maßstabe zu wiederholen, dieselbe durch Isolieren des Apobornylen-ozonids und durch die genauere Untersuchung des interessanten Dialdehyds (Formel II) zu vervollständigen. Außerdem sollte versucht werden, Apobornylen aus Camphenilylaminphosphat und Camphenilylxanthogensäureester durch Trockendestillation darzustellen.

Mit schwachem, durch Alkali und Schwefelsäure gereinigtem Ozon¹⁾ behandelt, ging nun auch das Apobornylen in *festes Ozonid* über, dessen Zusammensetzung eine ganz normale war: $\text{C}_9\text{H}_{14}:\text{O}_3$.

Auch jetzt gelang es uns aber nicht, den *Dialdehyd* (Formel II) *rein* zu isolieren; er war peroxydhaltig, und als man das Peroxyd mit Kaliumcarbonatlösung zu spalten suchte, ging der Aldehyd schon in die *Apocampher-säure* über.

Beim Ozonisieren des Apobornylens fällt aber die schlechte Ausbeute des Ozonids auf; eine große Menge Kohlenwasserstoff bleibt dabei unverändert und wenn man dasselbe mit Kaliumpermanganat oxydiert, ist die Ausbeute an Oxydationsprodukt nicht besser; so erwähnen Moycho und Zienkowski (a. a. O.), daß auch sie nur eine geringe Menge von einer Säure bekamen, die sie

¹⁾ Früher wurde ungereinigtes, etwa 16prozentiges Ozon dazu verwendet. Komppa und Hintikka, diese Annalen 387, 315 (1912).

für Apocamphersäure hielten, nur auf Grund einer Analyse des Silbersalzes derselben. Es ist schwer, diese Erscheinung auf Grund der angegebenen Konstitutionsformel (I) des Apobornylens zu erklären; man muß eher annehmen, daß auch dieser Kohlenwasserstoff nicht einheitlich ist, wie ja die meisten Terpene, die man früher als einheitliche Substanzen betrachtete, nach den neuesten Untersuchungen nur Mischungen von isomeren Kohlenwasserstoffen darstellen. Diese Vermutung hat sich denn auch als richtig erwiesen.

Der unozonisiert gebliebene Kohlenwasserstoff besaß von dem ursprünglichen „Apobornylen“ bedeutend abweichende Eigenschaften. Äußerlich war er ein zäher, campherartiger Stoff, der bei 138—139° (764 mm) siedete und erst bei 42,5—43° schmolz; wogegen das „Apobornylen“ bei 138—139° (765 mm) siedet und bei 34—35° schmilzt. Selbst ein 20stündiges Schütteln mit Kaliumpermanganatlösung bei 60° hatte keine nennenswerte Wirkung auf den reinen Kohlenwasserstoff. Auf Grund der Elementaranalyse und der spektrochemischen Eigenschaften gewahrt man, daß hier ein dem Apobornylen isomerer Kohlenwasserstoff, C_9H_{14} , vorliegt, der eine *tricyclische Struktur* besitzt. Als niederes Homolog des von Godlewski und Wagner¹⁾ entdeckten Cyclens (= Tricyklens), nennen wir diesen neuen Kohlenwasserstoff *Apocyclen* (= Cyclo-apobornylen). Auch äußerlich erinnert er an Cyclen, denn beide sind feste, campherartige Stoffe, und besitzen auch einen ähnlichen Geruch.

Die Bildung eines tricyclischen Zwischenproduktes bei der Entstehung des Apobornylens aus Camphenilondichlorid haben Hintikka und Komppa²⁾ schon vorausgesetzt:

¹⁾ Journ. russ. Phys.-Chem. Ges. 29, 121 (1896); Zentralblatt 1897. I. 1055.

²⁾ Diese Annalen 387, 297 (1912).

Nach den Anschauungen von Meerwein¹⁾ wäre wieder in diesem Falle „die Annahme einer intermediären Bildung eines Trimethylenringes unbedingt zu verwerfen“. Man könnte ja auch nach Meerwein'schen, mehr summarischen Formelbildern die Bildung des Apocyclens und Apobornylens aus dem Camphenilondichlorid auf folgende Weise veranschaulichen:

¹⁾ Diese Annalen 405, 141 (1914).

Die Hauptsache ist aber, nach meiner Meinung, daß gerade in diesem Falle das *tricyclische* Apocyclen in Mengen von 20—30 Proz. neben dem Apobornylen entsteht.

In noch viel größeren Mengen — ja, als ein Hauptprodukt bei der Reaktion — entsteht Apocyclen bei der Trockendestillation des *Camphenilylxanthogenats*, welche Reaktion folgenderweise veranschaulicht werden kann:

Die Stabilität des Apocyclens muß ungefähr ebenso groß sein wie diejenige des Apobornylens. Zu beachten ist, daß die Tschugaeffsche Xanthogenatmethode schon früher in analogen Fällen eine tricyclische Verbindung geliefert hat; so bekommt man ja, wie bekannt, bei der Zersetzung des Bornylxanthogenats außer Bornylen auch Cyclen (= Tricyclen).¹⁾

Die Formel des Apocyclens ist sicherlich die in den vorhergehenden Reaktionen angeführte, oder etwas anders geschrieben:

Ein solcher Bau wird durch die Hydratation des Apocyclens nach Bertram-Walbaum gestützt. Durch

¹⁾ Tschugaeff u. Budrick, diese Annalen 388, 280 (1912).

Wasser- bzw. Essigsäureaddition wird natürlich zuerst der Trimethylenring geöffnet. Theoretisch kann dabei, je nachdem ob die Horizontalbindung oder irgendeine der anderen zerspringt, entweder ein dem Campher — oder dem Camphentypus angehörender Alkohol bzw. ein Acetat entstehen.

Der erhaltene Alkohol war nun, wie die genauere Untersuchung zeigte, camphentypisch, da er bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in β -Fenchocamphoron und Apofenchocamphersäure übergeht.

Da die Konstitution der letztgenannten Säure nach unseren früheren¹⁾ und mit dieser Arbeit gleichzeitigen Untersuchungen über die Oxydation und Ozonisation des β -Fenchens (Wallachs D,d-Fenchon)²⁾, sowie nach den Arbeiten von Nametkin und Hschrikowa³⁾ die folgende (VII) sein muß, so kann die Hydratation des Apocyclens und die Oxydation des entstehenden Alkohols auf folgende Weise erklärt werden:

¹⁾ G. Komppa u. R. H. Roschier. Annal. Acad. scient. Fennicae. Ser. A. Tom. VII. Nr. 14.

²⁾ Über die neue Nomenklatur der Fenchene. Siehe die letztgenannte Abhandlung.

³⁾ Journ. russisch. phys. chem. Ges. 47, 425 (1915).

Experimenteller Teil.

Darstellung des Apobornylens nach Tschugaeff. Wagner und Lemischewsky¹⁾ haben, Tschugaeffs Xanthogenatmethode benutzend, aus Camphenilol den Xanthogensäuremethylester, $C_9H_{15}OCSSCH_3$ erhalten. Im Vakuum siedete er bei $152-155^{\circ}$ (10 mm), ohne sich zu zersetzen; aber unter gewöhnlichem Druck mehrmals destilliert, zerfiel er in Apobornylen, das bei $136-137^{\circ}$ (755 mm) siedete und bei $35,5-36^{\circ}$ schmolz.

Das von uns benutzte, nach der Methode von Komppa²⁾ dargestellte Camphenilol siedete bei $196-197^{\circ}$ (740 mm); es wurde zweimal aus wenig Ligroin umkristallisiert. 25 g so gereinigtes Camphenilol wurden in 18 g absolutem Toluol gelöst und die Lösung in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben bis zum Sieden erhitzt. In die kochende Flüssigkeit wurden dann 4,4 g Natrium eingetragen, worauf man die Lösung während 24 Stunden leicht kochen ließ. Nach Abkühlen wurde das überschüssige Natrium ausgeschieden und durch den Kühler 60 ccm absoluter Äther und allmählich 13,75 g Schwefelkohlenstoff unter Kühlung mit Wasser zugefügt. Um den Methylester zu erhalten, wurden durch den Kühler nach und nach 22,5 g Methylsulfat hinzugegossen. Nachdem die Reaktion in der Kälte beendet war, wurde die Lösung noch ein paar Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde schließlich mit Wasser versetzt, die obere Schicht abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Toluols im Vakuum blieb der *Camphenilylxanthogensäureester* als Öl zurück. Beim Destillieren ging er bei 147° (8 mm) als ein gelbliches, dickes Öl unzersetzt über. Ausbeute 24 g.

0,2192 g Ester gaben 0,4420 $BaSO_4$

Ber. für $C_{11}H_{18}S_2O$

Gef.

S

27,84

27,69

$D_4^{17} = 1,1157$;

$n_D^{17} = 1,5598$;

MR = 66,73

¹⁾ Chem.-Zeitung 27, 721 (1903).

²⁾ Diese Annalen 366, 71 (1909).

Die Atomrefraktion des Schwefels wäre hier 9,40.

Um den Xanthogensäureester zu spalten, wurde er in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben 10 Stunden im Metallbade erhitzt. Der schon zum größten Teil gespaltene Ester wurde dann unter atmosphärischem Druck mit Hilfe eines Dephlegmators destiliert. Noch einmal über Natrium rektifiziert, siedet das Produkt bei 138° (760 mm). Der Schmelzpunkt des zwischen Filtrierpapier gepreßten „Apobornylen“ war 36—37°, einmal aus Alkohol umkrystallisiert 38°. Ausbeute 7 g.

0,1410 g gaben 0,4512 CO₂ und 0,1456 H₂O.

0,1478 g „ 0,4782 CO₂ und 0,1524 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₄	Gef.	
C	88,45	87,27	88,24
H	11,55	11,56	11,54

So dargestellt, war das Apobornylen ein vollkommen fester, zäher, campherartiger Stoff.

Trockendestillation des Camphenilylaminphosphats.

Da man vermuten konnte, daß bei der Trockendestillation des Camphenilylaminphosphats nach dem Verfahren von Harries vielleicht Apobornylen entstehen könne, wurde diese Darstellungsmethode für ungesättigte Kohlenwasserstoffe hier geprüft.

Das Camphenilylamin wurde nach Komppa¹⁾ dargestellt. Das mit Wasserdampf überdestillierte Amin wurde mit Phosphorsäure neutralisiert und die Lösung eingedampft. Das erhaltene rohe Phosphat wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Aus 15 g Camphenilonoxim erhielten wir 18 g reines *Phosphat*. Es ist in Äther und absolutem Alkohol unlöslich, löst sich aber in wasserhaltigem Alkohol.

0,1886 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei 17° und 744 mm Druck.

	Ber. für (C ₉ H ₁₇ N) ₂ H ₃ PO ₄	Gef.
N	7,44	7,07

¹⁾ Diese Annalen 366, 75 (1909).

15 g von diesem Phosphat wurden im CO_2 -Strom trocken destilliert. Das Salz schien sich zu zersetzen, indem es weiße Dämpfe entwickelte, die im Halse der Retorte zu einer festen Masse sublimierten. Von einem gelben Öl erhielten wir nur etwa 0,4 g. Sowohl dieses, wie auch das feste Destillationsprodukt wurden in Ätherlösung mit verdünnter Phosphorsäure und schließlich mit Wasser gewaschen. Von der getrockneten Ätherlösung blieb nach Verdampfen des Äthers ein etwas gelbliches Öl zurück. Beim Destillieren siedete es bei $140-144^\circ$. Bei der Darstellung der Nitrosoverbindung gleichzeitig aus diesem Öl und aus Apobornylen wurde die Farbe des ersteren dunkelgrün, während das letztere farblos verblieb.

Hiernach war jener Kohlenwasserstoff *kein* Apobornylen, sondern irgendein anderer Stoff mit einem doppelt gebundenen tertiären C-Atom.

Aus der zum Waschen angewendeten Phosphorsäurelösung wurde der größte Teil des Camphenilylamins zurückgewonnen.

Das Camphenilylaminphosphat verhält sich also vollkommen ebenso wie nach Forsters und Attwells¹⁾ Untersuchungen das saure Phosphat des Bornylamins; aus diesem erhält man auch bei der Trockendestillation keinen ungesättigten Kohlenwasserstoff, sondern nur Bornylamin.

Darstellung des Apobornylens aus Camphenilondichlorid.

Das nötige Camphenilondichlorid wurde nach den Angaben von Hintikka und Komppa²⁾ dargestellt, nur wurde statt Chloroform niedrig siedendes Benzin als Verdünnungsmittel gebraucht, und nach 12stündigem Stehen wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Behandeln des, diesmal aus Alkohol umkrystallisierten, Dichlorids mit Natrium wurde auch so ausgeführt, wie die letztgenannten Verfasser es angaben.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 1195 (1904).

²⁾ Diese Annalen 387, 313 (1912).

Apobornylenozonid.

5 g aus Camphenilondichlorid dargestelltes Apobornylen wurden in 25 g unterhalb 75° siedendem Petroläther gelöst, und in die Lösung wurde, unter Abkühlung mit Eis, durch 5prozentige Natronlauge und konz. Schwefelsäure geleitetes, 4prozentiges Ozon eingeleitet, bis eine entnommene Probe nicht mehr Brom-Eisessiglösung entfärbte. Dabei hatte sich *Apobornylenozonid* in weißen Flocken ausgeschieden. Es wurde abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute 1 g. Das im Vakuumexsiccator getrocknete Ozonid wurde analysiert:

0,1694 g gaben 0,3942 CO₂ und 0,1296 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	63,50	63,49
H	8,29	8,56

Wir hatten also ein ganz normales Ozonid erhalten. Es ist in trockenem Zustande ein weißer, leichter Staub. Im Reagenzröhrchen erhitzt, zersetzt es sich ruhig, ohne zu explodieren. Im Capillarröhrchen fängt es bei 55° an zu schmelzen, während es sich gleichzeitig zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ziemlich beständig; nach Verlauf eines halben Jahres war es jedoch, in einem zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt, in ein braunes Öl übergegangen. Apobornylenozonid löst sich leicht in Eisessig, Chloroform, Benzol, Alkohol und Äther; in Petroläther ist es unlöslich.

Spaltung des Ozonids in Eisessiglösung.

20 g aus Camphenilondichlorid dargestellten Apobornylens wurden in 60 g Eisessig gelöst und in oben angegebener Weise ozonisiert. Das entstehende Ozonid wurde durch halbstündiges Erwärmen auf kochendem Wasserbade gespalten. Keine erwähnenswerte Gasentwicklung ließ sich beobachten. Der Eisessig wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand unter 11 mm Druck fraktioniert, dabei gingen über:

bei 45—100°	6,0 g
„ 100—180°	1,8 g
Rest	4,0 g

Bei wiederholter Destillation wurden schließlich folgende Fraktionen gewonnen: 87—90°, 110—120° und 120 bis 180° (10 mm).

Die Fraktion 87—90° war ein angenehm nach Ester riechendes farbloses Öl, das Fehlingsche Lösung nicht reduzierte. Semicarbazidchlorhydrat bildete daraus kein Semicarbazon. Die Fraktion bestand höchstwahrscheinlich aus dem *Acetat* aus dem später erwähnten tricyclischen Apobornylen, darauf wies auch ihre große Beständigkeit an der Luft hin.

Der bei 110—120° siedende Teil besaß die Eigenschaften der Aldehyde: er reduzierte Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung. Er war jedoch peroxydhaltig und bildete kein festes Semicarbazon. Um die Peroxyde zu zerstören, wurde in 10 prozentiger Kaliumcarbonatlösung 5 Stunden bei 60° geschüttelt. Nach dieser Behandlung blieben aber nur einige Tropfen eines Öles zurück, welches nach dem früher erwähnten Essigsäureester roch. Aus der Kaliumcarbonatlösung fiel dagegen nach Ansäuern eine feste Säure aus, die sich mit *Apocamphersäure* identisch erwies. Schmelzpunkt des Anhydrids 175°.

Aus der dritten, bei 120—180° siedenden Fraktion wurde ein krystallisierter Teil abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 174—175°. Mit Apocamphersäureanhydrid zusammengemischt, wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

Als 1 g von der Aldehydfraktion 110—120° mit einprozentiger KMnO_4 -Lösung oxydiert wurde, erhielten wir auch Apocamphersäure.

Also war hier, durch Spaltung des Apobornylenozonids, sicher der *Dialdehyd der Apocamphersäure* (Formel II) entstanden, aber es gelang uns, ebensowenig wie Komppa und Hintikka¹⁾, ihn in reinem Zustande zu isolieren.

¹⁾ Diese *Annalen* 387, 315 (1912).

Apocyclen (Formel IV).

Aus dem beim Ozonisieren des Apobornylens angewendeten Eisessig schied sich bei Zufügung von Wasser ein fester, campherartiger Stoff aus. Er wurde abfiltriert, in Äther aufgelöst und die Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb etwa 20—30 Proz. vom Gewicht des zur Ozonisation angewendeten Kohlenwasserstoffs zurück. Der neue Kohlenwasserstoff siedete bei 138—140° und war gegen Kaliumpermanganat außerordentlich beständig. Behufs vollständiger Reinigung wurde er in Permanganatlösung 20 Stunden lang bei 60° geschüttelt. Nur wenig Kohlenwasserstoff wurde dabei wegoxydiert. Der so gereinigte Kohlenwasserstoff siedete nun bei 138—139° (764 mm) und schmolz bei 39,5—40°. Bei der Elementaranalyse gab er wegen seiner Flüchtigkeit zu niedrige Werte für Kohlenstoff:

0,1608 g gaben 0,5160 CO₂ und 0,1624 H₂O.

0,1940 g „ 0,6252 CO₂ „ 0,2010 H₂O.

0,1698 g „ 0,1722 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₄	Gef.		
C	88,45	87,54	87,91	—
H	11,55	11,30	11,59	11,35

Die physikalischen Konstanten waren:

$D_4^{40} = 0,8710$; $n_D^{40} = 1,45144$; $MR = 37,80$, ber. für C₉H₁₄ (tricyclisch) = 37,16.

Das dem Dreiring zukommende Inkrement ist hier also: $\Delta = +0,64$, welches auch gut mit den Beobachtungen von Tschugaeff¹⁾, Östling²⁾ und Auwers³⁾ übereinstimmt.

$n_\alpha^{40} = 1,44910$; $n_\beta^{40} = 1,45686$; $n_\gamma^{40} = 1,46190$.

$MD_{\gamma-\alpha} = 0,92$, ber. = 0,91; $\Delta = +0,01$

$MD_{\beta-\alpha} = 0,56$, ber. = 0,55; $\Delta = +0,01$.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3122 (1900).

²⁾ Journ. Chem. Soc. **101**, 460 (1912).

³⁾ Diese Annalen **387**, 248 (1912).

Diesen neuen tricyclischen Kohlenwasserstoff haben wir *Apocyclen* genannt. Es ist ein süßlich und zugleich etwas stechend riechender, leicht flüchtiger und sehr zäher, campherähnlicher Stoff. In heißem Alkohol löst er sich leicht, beim Erkalten aber krystallisiert er schön in schneeflockenartigen Krystallen. Der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Apocyclens ist 42,5—43°.

Beim Ozonisieren des nach Tschugaeff dargestellten „Apobornylens“ bekamen wir aus 10 g Kohlenwasserstoff 6,2 g Apocyclen, während der aldehydartige Teil nur 1,1 g ausmachte.

Hydratation des Apocyclens. Darstellung des Acetats.

Es wurde schon früher erwähnt, daß in den Spaltungsprodukten des Apobornylenozonids ein Acetat gefunden wurde. Diese seine Entstehung, durch Hydratation des beigemischten Apocyclens, ist auch leicht zu verstehen. In reinem Zustande wurde es auf folgende Weise dargestellt:

2,25 g Apocyclen wurden in 12 g Eisessig und 0,5 g 50 prozentiger Schwefelsäure 3 Stunden auf 60° unter häufigem Umschütteln erwärmt. Die anfangs zweischichtige Flüssigkeit wurde bald homogen und dunkelbraun. Nach Zugabe von Wasser wurde das entstandene *Acetat* daraus abgetrennt. Es wurde einigemal mit Wasser gewaschen und mit wasserfreier Soda getrocknet. Im Vakuum destilliert, siedete beinahe alles bei 81—82° (8 mm).

0,1479 g gaben 0,3910 CO₂ und 0,1310 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₈ O ₂	Gef.
C	72,48	72,12
H	9,96	9,91

Die physikalischen Konstanten waren:

D₄³⁰ = 0,9971; n_D²⁰ = 1,4623; MR = 50,27, ber. 50,25.

n_a²⁰ = 1,4601; n_γ²⁰ = 1,4729.

Verseifung des Acetats.

2,35 g Acetat wurden auf dem Luftbade mit 10 g 25 prozentiger Kalilauge 10 Stunden gekocht. Das Verseifungsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei der neue *Alkohol* mit den Wasserdämpfen überging. Er wurde aus dem Destillat mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb der Alkohol als ein farbloses Öl zurück. Ausbeute 1,8 g.

Um Material zu sparen, wurde dieser interessante Alkohol, welcher sich auf Grund des unten beschriebenen Oxydationsversuches als β -*Fenchocamphorol* (Formel V) erwies, nicht rein destilliert, sondern direkt mit Kaliumpermanganat oxydiert.

Apofenchocamphersäure (Formel VII).

1,8 g obigen Alkohols wurden in einer Lösung von 3,5 g Kaliumpermanganat, 2 g Kaliumhydrat und 250 g Wasser geschüttelt, wobei der Kolben immer von Zeit zu Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Als alles Permanganat verbraucht war, wurde das entstandene *Keton* mit Wasserdampf abgeblasen. Aus der alkalischen Oxydationsflüssigkeit wurde die Mangansuperoxydfällung abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft. Aus der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung begann nach kurzem Stehen die erhaltene organische *Säure* reichlich zu kristallisieren. Es wurde alles in Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft, wobei ein Rückstand von 1,4 g farblosen Öles zurückblieb, welches, mit einem Glasstabe gerieben, bald vollkommen erstarrte. Einmal aus alkoholhaltigem Wasser umkristallisiert, schmolz die Säure bei 144–145°, und der Schmelzpunkt wurde nach wiederholtem Umkristallisieren nicht mehr erhöht.

Die Titrierung zeigte, daß hier eine zweibasische Säure von der Formel $C_9H_{14}O_4$ vorlag:

0,1453 g verbrauchten zur Neutralisation 15,62 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge, statt 15,56 ccm berechnet.

0,1158 g gaben 0,2460 CO₂ und 0,0776 H₂O.

0,1282 g „ 0,0838 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₄		Gef.
C	58,03	57,97	—
H	7,54	7,50	7,56

Die erhaltene Säure krystallisiert aus alkoholhaltigem Wasser in monoklinen Prismen, deren Spitzen geradwinklig abgestumpft sind. Die Säure ist isomer mit der Apocamphersäure, aber identisch mit der Säure, welche der eine von uns schon 1914 zusammen mit seinem Schüler Ing.-Chem. J. Lyptinen durch Oxydation des *rac.* β -Fenchocamphorons (Wallachs *D,l*-Fenchocamphoron) erhalten hat.¹⁾ Sie bildet, mit Acetylchlorid behandelt, kein Anhydrid und ist infolgedessen eine *trans*-Säure.

rac. β -Fenchocamphoron (Formel VI).

Die von der Oxydationsflüssigkeit mit den Wasserdämpfen abdestillierte kleine Ketonmenge war teilweise fest, campherartig. Eine kleine, zwischen Filtrierpapier getrocknete Probe davon schmolz bei 60—63°. Mittelst Äther aus dem Wasserdampfdestillat ausgeschieden, war die Menge des Ketons 0,8 g. Daraus wurde das *Semicarbazon* in gewöhnlicher Weise dargestellt. Nach längerem Stehen fiel es in feinen Nadeln aus; wurde abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und schmolz nun bei 200—201°. Aus heißem Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, krystallisiert es in nadelförmigen Prismen; der Schmelzpunkt war aber nun bis auf 176° gesunken. Durch weiteres Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt nicht mehr auf 200°, wie er es vielleicht getan hätte, wenn eine größere Menge Material vor-

¹⁾ Über diese Säure werden wir später in einem anderen Zusammenhang (Ozonisation des β -Fenchens) berichten. Vgl. auch G. Komppa u. R. H. Roschier, *Annal. Acad. Scient. Fennicae*. Ser. A, Tom. VII, No. 14 (1916).

handen gewesen wäre. Früher haben wir (a. a. O.) den Schmelzpunkt des *rac.* β -Fenchocamphorons zu 196—197° bestimmt. Da das obige Keton aber bei der weiteren Oxydation in Apofenchocamphersäure überging, ist es sicherlich mit dem *d,l*- β -Fenchocamphoron identisch.

Über die Wanderungsfähigkeit von Säureresten in den Acylderivaten der Phenylhydrazone von Oxyketonen;

von K. v. Auwers, E. Hilliger†¹⁾ und E. Wulf.

[Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald und Marburg.]

(Eingelaufen am 27. April 1922.)

Bei den Untersuchungen des einen von uns über die Wanderung von Säureresten in den Molekülen organischer Verbindungen hatte man sich u. a. auch eingehend mit den Umlagerungen beschäftigt, die bei den Acylderivaten der Phenylhydrazone von Phenol-aldehyden und -ketonen eintreten können.²⁾ Es ergab sich, daß diese Verbindungen an sich beständig sind, daß aber die O-Ester der o-Oxyaldehyd-phenylhydrazone durch kochenden Eisessig glatt in die isomeren N-Derivate umgelagert werden:

¹⁾ Ich beklage den frühzeitigen Tod dieses strebsamen Mitarbeiters aus der Greifswalder Zeit, der durch seinen Gesundheitszustand gezwungen wurde, die mit Eifer begonnene Arbeit abzubrechen.

K. A.

²⁾ Diese Annalen 365, 284, 314, 343 (1909).