JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

387. Band.

Über die Konstitution der Isofenchocamphersäure sowie einiger Verbindungen der Fenchonreihe;

von *Ossian Aschan*.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingelaufen 6. November 1911.)

Allgemeiner Teil.

a) Historisches.

Durch die Anwendung der Bertramschen Reaktion erhielten Bertram und Helle¹⁾ aus D-l-Fenchon den *l*-Isofenchylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, und daraus durch Oxydation das zugehörige Keton, $C_{10}H_{16}O$, welches später von Otto Wallach²⁾ genauer untersucht und als *Isofenchon* bezeichnet wurde. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung gelang es Wallach, dieses linksdrehende Keton zu einer zweibasischen Säure, der *l*-Isofenchocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, zu oxydieren, wodurch es sich von dem isomeren Fenchon scharf unterscheidet. Für jene Übergänge, welche Licht über die Konstitution der genannten Verbindungen verbreiten, haben wir also die Formelreihe:

Wichtig war ferner der Nachweis, daß das Terpen,

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

²⁾ Diese Annalen 362, 191, 198 (1908).

welches durch Wasserabspaltung aus dem Isofenchylalkohol entsteht, mit dem D-d-Fenchon identisch ist, das Wallach früher in dem Gemenge aufgefunden hatte, welches durch Chlorwasserstoffentziehung aus dem mittelst Fenchylalkohols dargestellten Fenchylchlorid entsteht.

Als Wallach ferner¹⁾, von Nopinon ausgehend, über die Nopinolessigsäure seine bekannte Synthese des β -Pinens (Nopinens) ausführte, entstand gleichzeitig als Nebenprodukt das L-d-Fenchon, woraus das optische Antipode des von Bertram und Helle zuerst erhaltenen Alkohols, nämlich der *d*-Isofenchylalkohol hervorging. Dieser war seinerseits wieder in *d*-Isofenchon und *d*-Isofenchocamphersäure verwandelbar.

Auch das L-l-Fenchon, welches von Wallach später bei der β -Pinendarstellung erhalten wurde, und welches das optische Isomere zu dem obengenannten, längst bekannten D-d-Fenchon darstellt, ging, mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure nach Bertram behandelt, in den Isofenchylalkohol über. Dadurch ist letzterer auch mit den Fenchonen dieses zweiten Typus in Beziehung getreten.

Nachdem ich vor einigen Jahren²⁾ in dem aus der Pinenhydrochloridmutterlauge durch Einwirkung von Basen erhaltenen Kohlenwasserstoffgemenge ein auffallend niedrig, hauptsächlich bei etwa 145—148° siedendes Terpen, das *Pinolen*, isoliert hatte, dessen Hydrochlorid mit Basen ein zweites Terpen, das bei 154—156° siedende *Isopinene* lieferte, wurde zunächst³⁾ für das letztere, das über eine Ketonsäure (II) zu Apocamphersäure (III) abgebaut wurde, die Formel I festgestellt:

¹⁾ Diese Annalen 357, 49 (1907); 363, 1 (1908).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2750 (1907).

³⁾ Öfversigt af Finska Vet.-Soc.:s förh. LI, Afd. A. Nr. 9 (1908—1909); Zentralbl. 1909, II, 26.

Ferner wurde nachgewiesen, daß Pinolen ein Gemenge von wenigstens drei Terpenen darstellt, nämlich 1. von einem hauptsächlich in der Fraktion 148—149° vorkommenden Kohlenwasserstoff, welcher bei der Permanganatoxydation d,l-Camphersäure liefert, und worin ich rac. Bornylen vermute; 2. von einem zweiten, bei etwa 144—146° siedenden bicyclischen und als α -Pinolen bezeichneten Terpen, sowie 3. von einem gegen Permanganat außerordentlich resistenten Terpen, das bei 143° siedet. Letzteres, das β -Pinolen oder *Cyclofenchen*, ist *tricyclisch gebaut*, und enthält offenbar den *Trimethylenring*. Der Bertramschen Reaktion unterzogen, ergab es über das Acetat einen inaktiven, bei 43—44° schmelzenden Alkohol, der, mit alkalischem Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, eine inaktive Säure, $C_{10}H_{16}O_4$, vom Schmelzp. 174—175° lieferte. Letztere bildete, mit kaltem Acetylchlorid oder beim Destillieren, ein bei 95° schmelzendes sehr charakteristisches Anhydrid, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist und dabei senfölig riecht. Die Vermutung, daß man es hier mit der von Wallach¹⁾ durch Zusammenmischen der obengenannten d- und l-Isofenchocamphersäure dargestellten racemischen Form (Schmelzp. 174—175°) der Säure zu tun hatte, wurde von Hrn. Kollegen Wallach durch einen Vergleich sowie durch die Mischprobe, welche keine Schmelzpunktdifferenz zeigte, bestätigt.²⁾ Die Identität des oben erwähnten inaktiven Alkohols vom Schmelzp. 43—44° mit dem rac. Isofenchylalkohol ist dadurch erwiesen. Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, zeigt außerdem das Phenylurethan jenes Alkohols denselben Schmelzpunkt (94—95°), wie die von Wallach dargestellte gleiche Verbindung, die durch Zusammenmischen gleicher Teile der Phenylurethane des d- und l-Isofenchylalkohols entsteht.

¹⁾ Diese Annalen 362, 200 (1908).

²⁾ Hr. Kollege Wallach überließ mir zugleich in liebenswürdigster Weise die weitere Untersuchung der Isofenchocampher-

b) Die Abbaumethode.

Durch den Abbau der Isofenchocamphersäure bis zu erkennbaren Bruchstücken war auch die Aufklärung der Konstitution des Isofenchylalkohols und des Isofenchons zu erwarten. Es wurde zum ersteren Zweck ein Weg eingeschlagen, der schon früher einige Male, nämlich vor längerer Zeit bei der Camphersäure¹⁾, benutzt, neu-lich sowohl für die Camphensäure²⁾, wie auch für die Santensäure³⁾ angewandt worden war. Die Methode beruht

1. auf der Darstellung der α -bromierten Säuren und Spaltung derselben mit Basen (Soda, Bariumhydroxyd); sowie

2. auf der geeigneten Zerlegung der nach 1. entstehenden Produkte.

Eine ähnliche Konstitutionsbestimmung, welche für die vielen Fälle in der Terpenchemie empfehlenswert erscheint, bei denen zweibasische Säuren bei der oxydativen Spaltung auftreten, ist zuerst von Adolf v. Baeyer⁴⁾ bei der Pinsäure angewandt worden; obwohl sie damals nicht die Aufspaltung des alicyclischen Kernes bezweckte, ist sie mir jedoch in mancher Hinsicht vorbildlich gewesen.

Da das Halogenatom zu den beiden Carboxylen in der α - und γ -Stellung (bei der Camphensäure in der α - und δ -Stellung) steht, so nimmt die Zersetzung nach 1. einen viel verwickelteren Verlauf als bei den von Fittig, J. Wislicenus, sowie Lossen und Schülern studierten α - und β -halogenisierten Fettsäuren. Dazu

säure, mit deren racemischer Form Abbauversuche in meinem Laboratorium schon in Gang waren. Ich möchte ihm dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2116, 3305, 3504 (1894); diese Annalen **290**, 185 (1896).

²⁾ Diese Annalen **375**, 336 (1910).

³⁾ Öfversigt af Finska Vet.-Soc.: s förh. **53**, A. Nr. 8, S. 30 (1911).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1907 (1896).

kommt noch, daß alicyclische Säuren vorliegen, bei denen außerdem stereochemische Momente den Gang der Reaktion beeinflussen können. Besonders wird auf die eigentümliche Bildung der ungesättigten einbasischen Säure (unten mit d bezeichnet) aufmerksam gemacht, die immer unter Umlagerung stattfinden dürfte.

Als Produkte nach 1. können entstehen (die Formelbeispiele beziehen sich auf ursprüngliche Säuren der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$):

a) α -Oxydicarbonsäure, $C_9H_{13}(OH)(CO_2H)_2$;

b) gegebenenfalls eine Lactoncarbonsäure,
 $C_6H_{13}(CO_2H).CO.O.$

c) Dehydrosäure, $C_8H_{12}(CO_2H)_2$;

d) ungesättigte einbasische Säure, $C_8H_{13}.CO_2H$, vom Typus der Lauronolsäure.

In den oben erwähnten Fällen inkl. der jetzt untersuchten Isofenchocamphersäure übt, wie auch zu erwarten ist, die Konstitution der einzelnen Säure einen wichtigen Einfluß auf die relative Menge der entstehenden Produkte a) bis d). Drei der Säuren, nämlich die Camphersäure, die Isofenchocamphersäure, beide von der Formel $C_{10}H_{16}O_4$, und die Santensäure, $C_9H_{14}O_4$, sind ringsubstituierte Glutarsäuren, die Camphensäure, $C_{10}H_{16}O_4$, dagegen eine ringsubstituierte Adipinsäure. Bei ihren α -Bromderivaten verteilt sich, meinen Erfahrungen nach, das Reaktionsprodukt auf die vier obigen Gattungen a, b, c und d in folgender Weise:

Säure:	a:	b:	c:	d:
1. Camphen-säure	zusammen etwa 57 Proz.		etwa 40 Proz.	etwa 2 Proz.
2. Campher-säure	0	bis etwa 83 Proz.	0	bis etwa 17 Proz.
3. Isofencho-campher-säure	etwa 5 Proz.	0	etwa 30 Proz.	etwa 5 Proz.
4. Santen-säure	wenig	etwa 85 Proz.	wenig	2—4 Proz.

Diese Zahlen sind z. T. nur durch Schätzung erhalten, so daß sie, jedoch mit Ausnahme der Säure 2, bis auf 10 Proz. ihrer Werte ungenau sein können.

Wie sich ringsubstituierte Bernsteinsäuren in dieser Beziehung verhalten werden, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Nachdem man die Spaltung des α -Bromderivates (1 Mol.) der abzubauenen Säure mit Soda (2 Molen) unter Erwärmen durchgeführt hat, werden 2 Äqv. Salzsäure oder Schwefelsäure zugesetzt und die ungesättigte Säure d mit Wasserdampf abgeblasen. Auf Zusatz von mehr Säure fällt das Gemenge von a, b und c aus. Durch Prüfung mit Kaliumpermanganat wird die Gegenwart der Dehydrosäure nachgewiesen und durch Analyse des Silbersalzes des Gemenges festgestellt, wieviel von der einbasischen Lactonsäure gebildet worden ist. Von den vorhandenen drei Säuren ist die Dehydrosäure bei weitem am unlöslichsten, danach die Lactonsäure, während die Oxsäure immer leichter löslich ist. Event. kann man daher die Trennung durch Umkrystallisieren bewirken, jedoch ist dies nur mit großen Verlusten möglich; die Reinkrystallisation der verschiedenen Säuren geschieht am besten aus verdünnter (10—20 prozentiger) Essigsäure. Gelingt die Entfernung der Dehydrosäure durch Krystallisieren nicht, so kann man letztere durch Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur zerstören, wobei allerdings in einigen Fällen auch schwer lösliche Produkte entstehen. Jedoch wird es in keinem Falle einem geübten Experimentator Schwierigkeit bereiten, die Abscheidung wenigstens der Hauptprodukte durchzuführen; im experimentellen Teil ist auseinandergesetzt, wie dies bei den Produkten aus der α -Bromisofenchocamphersäure geschehen ist.

Der auf die Trennung folgende Abbau wird entweder mit der Oxsäure bzw. Lactonsäure oder mit der Dehydrosäure vorgenommen; die kleine Menge, sowie die abnorme unter Umlagerung vorgegangene Bildung der

einbasischen, ungesättigten Säure (wie die Lauronol-säure aus Camphersäure) verbietet die Anwendung der letzteren zum selben Zweck.

Der Abbau der α -Oxysäure inkl. der Lactonsäure gelingt am besten durch vorsichtiges Schmelzen mit Kali.¹⁾ Wenn man die Operation bei möglichst niedriger Temperatur vorsichtig ausführt, so daß weder brenzlicher Geruch noch Wasserstoffentbindung eintritt, so findet nur eine Wasseranlagerung statt, und das der Oxygruppe benachbarte Carboxyl tritt zuweilen quantitativ als Ameisensäure aus.²⁾ Bei der Isofenchocamphersäure waren sogar Anzeigen vorhanden, daß zunächst eine α -Ketodicarbonsäure als Zwischenprodukt entsteht (s. den exp. Teil), im Sinne des Schemas:

Gerade dieser Verlauf der Umsetzung würde die bei gut geleitetem Schmelzen mit Kali relativ milde Art des Eingriffes anzeigen. Durch orientierende Versuche wurde außerdem nachgewiesen, daß weder bei der ursprünglichen Isofenchocamphersäure noch bei ihrer Dehydrosäure unter Anwendung derselben niedrigen Temperatur, wie oben bei der Kalischmelze, eine Einwirkung stattfindet. Erst nachdem bei gesteigertem Erhitzen Wasserstoffentwicklung bzw. Bräunung unter Entwicklung eines brenzlichen Geruches beobachtet wurde, trat eine

¹⁾ Baeyer hat schon 1896 [Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2795 (1896)] die gleiche Spaltung bei einer aliphatischen Säure, der Oxydimethyltricarballylsäure, durchgeführt, die dabei in Oxalsäure und Dimethylbernsteinsäure zerfiel.

²⁾ Vgl. auch meine Abhandlung über die Camphensäure, diese Annalen 375, 374 (1910).

langsame Spaltung ein, die unter Bildung übelriechender Fettsäuren verlief. Übrigens zeigt schon die längst bekannte Campholsäurebildung in der Champherreihe, daß man mit konzentriertem Alkali sogar ziemlich hoch erhitzen kann, ohne daß eine Umlagerung der Kohlenstoffkette eintritt. Die Kalischmelze dürfte daher gut für den Abbau der Oxy- und Lactonderivate alicyclischer Dicarbonsäuren, wenn sie vorsichtig geleitet wird, geeignet sein.

Für den Abbau der *Dehydrosäuren* vom Typus c oben kommt in erster Linie die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Betracht, wobei man event.¹⁾ anfangs unter äußerer Kühlung arbeiten muß; dabei treten öfters stickstoffhaltige Zwischenprodukte auf, die jedoch allmählich wieder verschwinden. Auch die Anwendung von Kaliumpermanganat, das in 3prozentiger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam zugetropfelt wird, gibt im allgemeinen gute Resultate. Jedoch kann es auch vorkommen, daß die Oxydation ein ganz abnormes Resultat gibt, wie ich in einer späteren Arbeit an anderer Stelle zeigen werde. Jedenfalls müssen beide Mittel zunächst im kleinen erprobt werden. Es dürften also die Ergebnisse der milden Kalischmelze bei den Oxysäuren jenen der Permanganatreaktion bei der Konstitutionsbestimmung vorzuziehen sein.

Zur Kontrolle, daß bei der Bildung der als Ausgangsmaterial für den Abbau benutzten α -bromierten Säuren keine Umlagerung stattfindet, müssen diese durch Resubstitution des Broms gegen Wasserstoff mittelst Zinkstaub und Eisessig geprüft werden. Diese Reaktion bietet außerdem in anderer Beziehung ein erhebliches Interesse. In allen von mir untersuchten Fällen, bei denen das Brom an einem Ringkohlenstoff gelegen ist, kann man nämlich das zuerst von Baeyer in seinen klassischen Arbeiten über die hydrierten Phthal- bzw.

¹⁾ Vgl. z. B. das Verhalten der Dehydrocamphensäure, diese Annalen 375, 369 (1910).

Terephthalsäuren aufgefundene Auftreten der beiden geometrischen Formen der nichtbromierten Ausgangssäure beobachten. Ich teile im folgenden einen Versuch zur Erklärung dieser Erscheinung mit, wobei ich auch einige andere sterische Umlagerungen berühre, die sich demselben allgemeinen Prinzip unterzuordnen scheinen.

c. Theorie für die Bildung von geometrischen Isomeren bei der Bromierung zweibasischer alicyclischer Säuren mit α -ständigem Wasserstoff, sowie bei der Resubstitution der α -Bromderivate.

Die sterischen Umlagerungen sind bisher von *strukturtheoretischem Standpunkte* aus, der bekanntlich, auf die Valenztheorie gestützt, für jede Atombindung lokalisierte Bindungsstellen mit fester Lage annimmt, unaufgeklärt geblieben. Die bekannte Theorie zur Erklärung dieser Reaktionen von Werner¹⁾ entspricht diesem Standpunkt nicht und ist außerdem in mancher Hinsicht unverständlich. Ich bin zwar der Ansicht, daß die jetzt bei den meisten Chemikern und besonders bei den „Organikern“ üblichen Vorstellungen über das Wesen und die Äußerungen der Valenz sich weder klar noch konsequent formulieren lassen. Da man aber noch längere Zeit in der organischen Chemie mit der darauf festbegründeten Strukturlehre, diesem Urheber ihrer gewaltigen Entwicklung, zu operieren hat, so ist gewiß jede Hypothese berechtigt, welche, unter der Ägide der herrschenden Ansichten und unter Anwendung bekannter Vorstellungen, Erscheinungen zu erklären versucht, die früher entweder unverständlich geblieben sind oder nur unter Anwendung von Anschauungen aus der unorganischen Chemie, sie mögen daselbst auch noch so berechtigt sein, erklärt werden konnten. Von den Anwendungen z. B. der Koordinationstheorie von Werner sind wir in der organischen Chemie noch weit entfernt, weil sie unseren fest begründeten

¹⁾ Vgl. Bischoff-Walden, Handb. d. Stereochemie, S. 130, 157 (1894).

Strukturbegriffen nicht genügt, und zwar aus dem einfachen Grunde, daß diese Theorie überhaupt keine „Valenzlehre“ im eigentlichen Sinne mehr ist. Zwar hat der genannte, um die Entwicklung der allgemeinen Theorie für die Atombindung sehr verdiente Forscher neuerlich¹⁾ seine Theorie über die komplexen Metallsalze auf eine der merkwürdigsten sterischen Umlagerungen, die sog. Waldensche Umkehrung, bezogen; auch Emil Fischer²⁾ hat sich, und zwar unabhängig von Werner, für dieselbe Anschauung ausgesprochen. Solange diese Anschauungen keine *Erklärung* dieser Erscheinung enthalten, werden wohl viele Chemiker ihr gegenüber vorläufig einen abwartenden Standpunkt einnehmen.

Ich beschränke meine Auseinandersetzungen an dieser Stelle vorläufig auf die in der Kapitelrubrik angegebenen Fälle, welche also in der α -Stellung zu einem Carboxyl auftreten. Sie gründen sich auf die Annahme, daß den sterischen Umlagerungen stets ein *Additionsvorgang* vorausgegangen ist, der entweder als eine intramolekulare Umlagerung eintreten kann oder durch den Zutritt eines fremden Agens stattfindet. Die vorübergehende Bildung bzw. das Verschwinden einer Doppelbindung oder vice versa ist für sie eigentümlich.

1. Ich beginne, um zunächst einen weniger komplizierten Fall vorzuführen, mit einem allgemein bekannten Substitutionsvorgang von nicht sterischer Natur, nämlich mit der häufig durchgeführten *α -Substitution des Wasserstoffs gegen Brom* (gegebenenfalls auch gegen Chlor) *bei organischen Carbonsäuren*.

Es ist bekannt, das Brom (und Chlor) im Sonnenlicht oder unter Zusatz von etwas Wasser und Jod oder von Phosphor³⁾ bzw. Schwefel⁴⁾ dieses Wasserstoffatom

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 873 (1911).

²⁾ Diese Annalen **381**, 123 (1911).

³⁾ Vgl. u. a. Auwers u. Bernhardt, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2209 (1891); V. Meyer, ebenda **25**, 3311 (1892).

⁴⁾ Vgl. Genvresse, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, Ref. 797 (1892).

in den Fettsäuren substituiert. Leichter findet diese Reaktion statt, wenn im Carboxyl das Hydroxyl durch Chlor und Brom (Methode von Hell-Volhard) oder der Hydroxylwasserstoff durch einen organischen Säurerest (X) ersetzt ist, also in den Systemen:

in denen R und R' vorläufig Wasserstoff oder beliebige kohlenstoffhaltige Reste bedeuten. Die hierbei auftretende „Auflockerung“ der Wasserstoffbindung beruht offenbar auf dem Vorhandensein der doppelten Carbonylbindung und wird bei den genannten Umformungen des Carboxyls durch den im Vergleich mit Hydroxyl noch stärker negativen Charakter von Cl, Br bzw. X gesteigert. Mit anderen Worten, der α -Wasserstoff befindet sich ähnlichen Einflüssen ausgesetzt wie in den Diketoverbindungen, vor allem des β -Typus, bei denen die *Neigung zur Enolisierung* besonders ausgeprägt ist. Offenbar sind die obigen Systeme unter besonderen Umständen auch einer gleichen Umformung fähig, wie beim Erhitzen, im Sonnenlicht, in Gegenwart gewisser Katalysatoren usw. Doch braucht man hier, ebensowenig wie bei einigen Tautomerisierungserscheinungen, welche erst an sekundären Reaktionsprodukten nachweisbar sind, nicht an die „reelle Existenz“ verschiedener desmotropen Formen, sondern nur an Zwischenzustände während der Phasen der intramolekularen Bewegung zu denken.

Bei einem Säurechlorid könnten z. B. folgende Phasen der Enolisierung vorübergehend auftreten:

Wenn man nun annimmt, daß vorhandenes Brom sich dem System B anlagert, worauf dann Halogenwasserstoffabspaltung erfolgen würde:

so läge hierin eine triftige Erklärung dafür, warum bei der Hell-Volhardschen Bromierung sowie bei den übrigen eingangs erwähnten Halogenisierungsmethoden das Halogen so leicht und ausschließlich mit dem α -Wasserstoffatom reagiert. Daß sich z. B. die Trimethylelessigsäure nicht bromieren läßt — eine so feststehende Tatsache, daß sie zu Konstitutionsbestimmungen verwertet wird —, würde dann darauf zurückzuführen sein, daß ihr die obige Möglichkeit zur Tautomerisierung fehlt.

In ähnlicher Weise läßt sich auch die leicht erfolgende Halogenisierung von Ketoverbindungen an den der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen, erklären, wie eine kinetische Studie von Lapworth²⁾ gezeigt hat, woraus hervorgeht, daß die Bromeinwirkung auf Aceton in der Weise verläuft, daß es zuerst enolisiert wird und dann Brom anlagert. Darauf folgt bald die Abspaltung von Bromwasserstoff, auf welchen allgemeinen Verlauf bei der Bromanlagerung an enolisierte Ketone Kurt H. Meyer³⁾ in seiner kürzlich veröffentlichten ersten Abhandlung über die Keto-Enol-Tautomerie ausführlich hingewiesen hat. Eine Übertragung der Idee auf die Substitutionserscheinungen in der α -Stellung anderer Ketoverbindungen, wie diejenigen der Säuren, ist dagegen früher nicht durchgeführt worden. Auch die in diesem Kapitel dargelegten sterischen Umwandlungen sind bisher unberücksichtigt geblieben.

¹⁾ Statt Bromwasserstoff könnte in dem vorliegenden Spezialfalle auch Chlorwasserstoff entweichen, unter Zurücklassung des bromierten Säurebromides. Wahrscheinlich verlaufen beide Reaktionen nebeneinander mit verschiedener Geschwindigkeit. Hierin liegt wohl eine Möglichkeit zur Kontrolle der obigen Anschauung, die ich experimentell verfolgen werde.

²⁾ Journ. chem. Soc. **85**, 30 (1904).

³⁾ Diese Annalen **380**, 212 (1911).

2. Die Bildung geometrischer Isomerer bei der Bromierung alicyclischer Säuren mit der Gruppierung

worin R und R' ungleichartige Ringelemente sind, die von dem gemeinsamen, Wasserstoff- und Carboxyl- tragenden Ringkohlenstoffatom zusammengehalten werden, bildet einen Spezialfall unter dem vorigen. In der Formel, die sterisch gedacht ist, liegen R und R' *in der Ebene des Papiers*, das Carboxyl *vor* und das Wasserstoffatom *hinter* derselben. Wie ich schon beim Bromieren des Chlorids der gewöhnlichen Camphersäure¹⁾ gezeigt habe, tritt dabei außer dem Anhydrid der normalen α -Brom-d-camphersäure auch die α -Brom-l-isocamphersäure in kleinerer Menge auf. Bei der Bromierung des Chlorids der Camphencamphersäure wird ebenfalls, außer der gewöhnlichen, eine andere leichter lösliche α -bromierte Säure gebildet. Dasselbe fand ich später sowohl bei der Bromierung des Santensäurechlorids²⁾ wie auch jüngst bei dem Isofenchocamphersäurechlorid (s. den experim. Teil).

Offenbar ist diese Erscheinung ebenso allgemein, wie diejenige, die durch das Auftreten zweier geometrischer Isomerer bei der *Resubstitution* einer einheitlichen α -bromierten Säure hervortritt, welche das an einer asymmetrischen alicyclischen Ringanordnung beteiligte System

Ich nehme an, daß zunächst ein ähnliches Oszillieren des α -ständigen Wasserstoffatoms wie in dem obigen allgemeinen Fall stattfindet:

¹⁾ Acta Soc. Scient. Fennicae **21**, Nr. 5, S. 206 (1895).

²⁾ Öfversigt af Finska Vet.-Soc. förh. **53**, A. Nr. 8, S. 29 (1910 bis 1911).

Bei Gegenwart von Brom würde nun eine Addition desselben an die doppelte Bindung stattfinden. In dem vorliegenden unsymmetrisch gebauten System aber kann dies in *zweierlei Weise stattfinden*. Je nachdem das Brom an das in der Ebene des Papiers abgebildete Molekel II von der unteren oder von der oberen Seite hin aufgenommen wird, entstehen die geometrisch isomeren Formen A bzw. B:

¹⁾ Vgl. über die Halogenwasserstoffabspaltung die Fußnote der nächstvorigen Seite.

²⁾ Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß man sich die α -Bromierung nach 1) und 2) auch in einer anderen Weise, nämlich unter intermediärer *Bromaddition* an die vorhandene doppelte Bindung der CO-Gruppe des Carboxyls, denken könnte. In dem Falle hätte man die folgende Reihe von Umwandlungsprodukten, wobei ich der Einfachheit halber nur den mehr komplizierten Fall 2., der die Bildung geometrischer Isomere voraussetzt, vorführe:

Daß eine Bromaddition an der Carbonylbindung eines Carboxyls unter Umständen eintritt, darauf scheint u. a. die Bildung des kristallisierten Additionsproduktes [Hell und Mühlhauser, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 2102 (1877); 12, 727 (1879)] von Brom an Essigsäure hinzudeuten, welches bei der Darstellung der Bromessigsäure aus Eisessig in Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff auftritt. Auf die Entstehung des Additionsproduktes II könnte dann beim Erwärmen bzw. Belichten eine Bromwasserstoffabspaltung folgen, unter Bildung des allem Anschein nach sehr unbeständigen Systems III, das sich in folgender Weise wieder zu den stabilen Molekeln IV und V, die geometrisch isomere α -bromierte Chloride sind, umlagern würde:

3. *Bildung geometrischer Isomerer bei der Resubstitution alicyclischer α -bromierter Säuren.* Auch hier kommen zwei Möglichkeiten in Betracht, die im Lichte der obigen Ausführungen ohne weiteres verständlich sind. Die eine (I) setzt eine ähnliche intramolekulare Bewegung wie in den Fällen 1 und 2 voraus, welche das Bromatom an das Carboxyl überführen würde. Die zweite (II) nimmt eine Addition von Wasserstoff an die doppelte Bindung der Carboxyl-Carbonylgruppe an:

Die gleichzeitig entstehenden Moleküle A und B, welche die resubstituierte Säure darstellen, sind miteinander geometrisch isomer. Beide könnten auch nach dem folgenden Schema entstehen, welche die zweite Möglichkeit darstellt, ohne daß es eigentlich möglich ist anzugeben, welcher Fall tatsächlich eintritt:

Jedoch erscheint diese Bildungsweise der beiden stereomeren Formen weniger plausibel als die unter 2. oben angegebene, bei welcher die Bromaddition an eine intermediär gebildete *doppelte Kohlenstoffbindung* stattfinden würde.

4. *Umlagerung ohne Substitution unter Bildung geometrischer Isomerer.* In den Abhandlungen über die Hydrierung der Phthalsäuren hat v. Baeyer¹⁾ bekanntlich gefunden, daß die gesättigten Hydrophthalsäuren beim Erhitzen mit verdünnten Säuren ineinander übergehen. Daß auch Wasser allein dieselbe Umwandlung bei höherer Temperatur bewirkt, konnte ich an der d-Camphersäure zeigen. Später wurde aber an derselben Säure die eigentümliche Tatsache erwiesen²⁾, daß nur das System (a), welches ein α -ständiges Wasserstoffatom enthält, beim Erhitzen mit verdünnter Säure (bzw. Wasser) der Umlagerung anheimfällt, während das zweite System (b), mit dem Carboxyl am quartären Kohlenstoff, auch beim längeren Erhitzen völlig unverändert bleibt:

Daraus läßt sich schließen, daß das α -Wasserstoffatom auch bei dieser Art sterischer Umlagerung eine wichtige Rolle spielt. Hierauf Bezug nehmend, nehme ich als weitere Arbeitshypothese an, daß auch in derartigen Fällen Wasserstoff an das Carboxyl vorübergehend übergeht, so daß folgende Phasen der intramolekularen Bewegung bei höherer Temperatur auftreten würden:

¹⁾ Diese Annalen **245**, 134 (1888).

²⁾ Vgl. meine Abhandlung: Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, Acta Soc. Scient. Fennicae **21**, Nr. 5, S. 106 (1895); vgl. diese Annalen **316**, 223 (1901).

³⁾ J. Thiele setzt in seiner bekannten Abhandlung über ungesättigte Verbindungen [diese Annalen **306**, 104 (1899)] das Auftreten einer ähnlichen Dihydroxylform voraus bei der Reduktion

Bei der rückgängigen Bewegung des Wasserstoffs in **B** könnten aber zwei Möglichkeiten eintreten: entweder wird die ursprüngliche Form der Säure **A** oder deren geometrisches Isomeres **C** erzeugt. Nach einer gewissen Zeit würde sich das Mengenverhältnis zwischen den beiden stabilen Formen **A** und **C** einstellen, welches den vorhandenen Bedingungen (Natur der Ringelemente R, R', Nähe der Carboxyle und anderen strukturellen Einflüssen) entspricht.

In dem obigen Schema könnte auch die Rolle des Wassers bzw. Chlorwasserstoffs usw. in der Umlagerungssäure in folgender Weise beachtet werden:

Aus der Phase **B** könnten nachher, nach dem vorigen Schema, wieder die beiden Stereoмерen **A** und **C** entstehen. Die Annahme einer intermediären Anlagerung von H_2O , HCl usw. ist aber aus dem Grunde nicht nötig, weil es allgemein bekannt ist, daß geometrisch isomere Formen schon durch Belichtung sowie beim Erhitzen *in trockenem Zustande* ineinander übergehen. Besonders beweisend für unseren Zweck ist die Beobachtung¹⁾, daß die adipinsäureartig gebaute cis-Campfersäure, bei welcher die Umlagerung nicht auf eine intermediäre Anhydridbildung zurückgeführt werden kann, beim Destillieren teilweise in die trans-Form verwandelt wird.

Um nicht den Raum übermäßig in Anspruch zu nehmen, gehe ich vorläufig nicht ausführlicher auf die Theorie der sterischen Umlagerungen der Säuren der

ungesättigter Dicarbonsäuren bzw. der Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Carbonsäuren, bei der Bildung der β -halogenierten Säuren.

¹⁾ Diese Annalen 383, 56, 65 (1911); vgl. auch Grosse, Inaug.-Diss. Göttingen (1908).

aliphatischen Reihe ein.¹⁾ So viel sei doch erwähnt, daß auch diese, soweit ich übersehen kann, ungezwungen durch eine ähnliche Formulierung erklärt werden könnten. Indem ich an anderer Stelle diese Fälle behandeln werde, möchte ich nur die beiden Standard-Beispiele aus dieser Reihe, einerseits das Paar Fumarsäure-Maleinsäure, und andererseits die Weinsäuren durch folgende Formeln vorführen:

Meine Ansicht, daß gewisse sterische Umlagerungen in der oben angegebenen Weise, unter sukzessive verlaufenden, eventuell mit Umlagerungen verbundenen *Additions- und Abspaltungsvorgängen in der Carboxylgruppe* am einfachsten erklärt werden können, schließt keineswegs aus, daß der Mechanismus bei einigen Typen dieser Erscheinungen auch andersartig sein könnte. Obwohl oben versucht wurde, die Umlagerungen auch bei dem Maleinsäure-Fumarsäuretypus analog mit den übrigen zu erklären, so bin ich jedoch vorläufig geneigt, *bei den Verbindungen mit Äthylenbindung* der älteren, vor längerer Zeit von Johannes Wislicenus in seinem bekannten

¹⁾ Ich lasse auch die Waldenssche Umkehrung an dieser Stelle unberücksichtigt. Auch diese ist nur an Carboxyl tragenden Molekülen beobachtet worden, was zu bemerken ist.

Werke vom Jahre 1889 veröffentlichten Theorie den Vorzug zu geben, bei welcher die Additionsfähigkeit an der *Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen* das aktive Moment ist. Bekanntlich überwiegt die letztere bei weitem der Additionsmöglichkeit an die Carbonylgruppe des Carboxyls.

Spezieller Teil.

Die Konstitution der Isofenchocamphersäure ergibt sich aus dem Folgenden:

1. Die zweibasische Säure ist *gesättigt*: v. Baeyers Kaliumpermanganatreaktion sowie Bromaddition fällt negativ aus; Refraktionswert für den Ester ist normal.

2. Die leichte Anhydridbildung, welche die Säure als die *cis-Form* kennzeichnet, sowie die Nichtbildung eines einfachen cyclischen Ketons beim Destillieren des Calciumsalzes zeigen eine *ringsubstituierte Glutarsäure oder Bernsteinsäure* an.

3. Die Säure läßt sich beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure teilweise in eine *geometrisch isomere Form*, die bei 169—170,5° schmelzende *trans-Isfenchocamphersäure*, umlagern. *Folglich ist das eine bei der Umlagerung beteiligte Carboxyl direkt am Kohlenstoffringe gebunden.*

4. Die *cis-Säure* bzw. das Chlorid, $C_8H_{14}(COCl)_2$, läßt sich *leicht bromieren* unter Bildung zweier geometrisch isomerer *α -Bromisofenchocamphersäuren*, $C_8H_{13}Br(CO_2H)_2$, welche bei 208—210° bzw. 160—162° schmelzen. Jedoch reagiert nur 1 Mol. Brom in glatter Weise, woraus hervorgeht, daß *nur das eine Carboxyl Wasserstoff in der α -Stellung enthält, das zweite Carboxyl hingegen an quartärem Kohlenstoffatom gebunden ist.* Das Auftreten der beiden geometrisch isomeren monobromierten Säuren liefert einen neuen Beweis dafür (s. auch vorangehendes Kapitel), daß *das den vorhandenen α -Wasserstoff tragende Kohlenstoffatom im alicyclischen Ringe liegt, folglich ist das benachbarte Carboxyl direkt an den Ring gebunden.*

Diese Schlüsse werden ferner durch den unabhängig

geführten Beweis bestätigt, daß die aus den beiden genannten α -Bromsäuren mittelst Alkalien erhaltene α -Oxysäure durch die Einwirkung von Bleisuperoxyd und Essigsäure eine *Ketonsäure*, $C_9H_{14}O_3$, bildet, welche der Camphononsäure von Lapworth¹⁾ entspricht.

Man hat also die Umwandlungen:

5. Die Bildung einer ungesättigten *Dehydroisofencho-campfersäure*, $C_9H_{12}(\text{CO}_2\text{H})_2$, bei der Einwirkung von Basen auf die höher schmelzende α -bromierte Säure, bzw. von Chinolin auf ihren Äthylester, deutet darauf hin, daß die Isofenchocampfersäure die Gruppierung I, die Dehydrosäure die Gruppierung II enthält.

6. Die Bildung einer beständigen *Lactonsäure* aus der α -Oxysäure, nach dem Schema:

zeigt, daß das zweite Carboxyl zu dem Hydroxyl der Oxysäure in γ -Stellung steht. Da dieses Hydroxyl an demselben Ringkohlenstoff, wie das erste Carboxyl gebunden ist, so ist die *Isofenchocampfersäure* eine ring-substituierte Glutarsäure.

7. Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kali wird, neben Ameisensäure, eine Säure, $C_9H_{16}O_4$, der Oxalsäurereihe

¹⁾ Journ. chem. Soc. 75, 986 (1899); 77, 1070 (1900).

(Schmelzp. $192-193^{\circ}$) gebildet. Beim Bromieren des Chlorids dieser Säure gelingt es in keiner Weise Brom in das Molekül einzuführen. Die beiden α -Stellungen sind daher mit vier Alkylgruppen besetzt. Da die Säure ferner ein Anhydrid bildet, so ist sie entweder die Trimethyläthylbernsteinsäure oder die $\alpha\alpha\alpha_1\alpha_1$ -Tetramethylglutarsäure. Jene ist nicht bekannt, wohl aber diese, und ist von Michailenko und Jaworski¹⁾ synthetisch dargestellt worden. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, herrscht zwischen meiner Säure $C_9H_{16}O_4$ bzw. ihrem Anhydrid und der Toluidosäure einerseits und andererseits den von den genannten Herren dargestellten entsprechenden Körpern eine weitgehende Übereinstimmung. Nur liegen die Schmelzpunkte bei der synthetischen Säure von Michailenko und Jaworski bzw. ihrer Derivate übereinstimmend $1-3^{\circ}$ niedriger als die von mir ermittelten:

	Michailenko und Jaworski:	Aschan:
Säure, $C_9H_{16}O_4$	Erstes Schmelzen bei $185-186^{\circ}$, darauf partielles Erstarren; endgültiges Schmelzen bei 189°	Glattes Schmelzen bei $192-193^{\circ}$
Anhydrid, $C_9H_{14}O_3$	Lange, bei $86-87^{\circ}$ schmelzende Nadeln	Lange, bei 88° schmelzende Nadeln
p-Toluidosäure, $C_9H_{14}\begin{cases} \text{CO.NH.C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$	Gelbliche Platten vom Schmelzp. $157-158^{\circ}$	Klare, farblose, dicke Platten mit oktaederähnlicher Anordnung der Flächen, Schmelzpunkt $160-161^{\circ}$.

Außerdem bilden beide Säuren $C_{10}H_{16}O_4$ ein in Nadeln krystallisierendes, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches *Bariumsalz*.

Unsere Säure $C_9H_{16}O_4$ war durch Behandlung der sodaalkalischen Lösung mit Kaliumpermanganat gereinigt. Die Schmelzpunkte beziehen sich auf die Angaben eines

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 328 (1900); Zentralbl. **1900**, II, 529.

Normalthermometers. Dies, sowie der Umstand, daß die $\alpha\alpha\alpha_1\alpha_1$ -Tetramethylglutarsäure von Michailenko und Jaworski, wegen der eigentümlichen Art des Schmelzens, nicht die Merkmale einer völlig reinen Substanz trägt, lassen vermuten, daß die unbedeutenden und immer in einer Richtung gehenden Unterschiede zwischen ihren und unseren Beobachtungen nur auf kleine Verunreinigungen zurückzuführen sind. Es ist darum meiner Ansicht nach nicht zweifelhaft, daß die bei der Kalischmelze aus der α -Oxyisofenchocampfersäure entstehende Säure $C_9H_{16}O_4$ tatsächlich mit $\alpha\alpha\alpha_1\alpha_1$ -Tetramethylglutarsäure identisch ist, von der Formel:

Ich bin aus dem Grunde um so lebhafter von der Richtigkeit dieses Schlusses überzeugt, als die einzige weitere, schon erwähnte Möglichkeit, nämlich die Bildung der $\alpha\alpha\alpha_1$ -Trimethyl- α_1 -äthylbernsteinsäure bei der Kalischmelze, wie ich unten zeigen werde, nicht zutreffen kann.

8. In der Kalischmelze wird, neben der Tetramethylglutarsäure, eine *Ketosäure* gebildet, die jedoch in reinem Zustande nicht isoliert wurde. Sie geht beim weiteren Schmelzen, neben Ameisensäure, in die Tetramethylglutarsäure über. Folgende Formulierung scheint daher den Tatsachen zu entsprechen:

9. Der Isofenchocampfersäure kommt daher die aus dem folgendem Schema, welches die Umsetzung der α -Oxysäure in der Kalischmelze vollständig wiedergibt, hervorgehende Konstitution zu:

Diese Konstitution steht mit sämtlichen Eigenschaften der Isofenchocampfersäure sowie den bisherigen Erfahrungen bei dem Abbau derselben völlig im Einklang.

Wäre dagegen die bei der Kalischmelze entstehende Säure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ die noch unbekannte Trimethyläthylbernsteinsäure, so müßte der Isofenchocampfersäure eine der folgenden drei Formeln zukommen:

Von diesen Möglichkeiten ist III, wie leicht ersichtlich, mit der Formel der gewöhnlichen Campfersäure identisch und fällt daher weg. Die Formeln I und II sind hingegen aus dem Grunde unmöglich oder wenigstens sehr unwahrscheinlich, daß sie Äthyl als Seitenkette enthalten. Da die beiden quartären Kohlenstoffsysteme bei der Oxydation nicht affiziert werden, so würden diese Formeln voraussetzen, daß auch schon im Fenchylalkohol bzw. Fenchon eine ähnlich gebundene Äthylgruppe vorhanden wäre, was nach allem, das man über die Konstitution derselben weiß, nicht der Fall ist.

Auch die *Bildung* einer aus Äthyl bestehenden Seitenkette während der Umwandlungen, die von der Fenchonreihe zur Isofenchonreihe führen, ist kaum denkbar, wenigstens fehlt es an Analogien.

Die Konstitution der Verbindungen der Fenchon- bzw. Isofenchonreihe.

Auf die oben angeführte Formel der Isofenchocamphersäure Bezug nehmend, käme dem *Isofenchon* eine der Formeln I oder II zu:

Legt man, wie dies auch Wallach in seinen letzten Publikationen¹⁾ geneigt zu sein scheint, dem Fenchon die den Tatsachen am besten entsprechende Semmlersche Formel (III) bei, so läßt sich eine Entscheidung zugunsten der obigen Isofenchonformel I treffen, besonders wenn man zugleich die Existenz und Umwandlungen des von mir aus den Camphenvorläufen isolierten und eingangs erwähnten, tricyclischen Terpens *β-Pinolen* in Betracht zieht. Wie schon erwähnt, läßt sich dieses Terpen mittelst der Bertramschen Reaktion in Isofenchylalkohol überführen, weshalb es mit diesem Körper sowie mit Isofenchon eng verknüpft ist. Dem so erhaltenen Isofenchylalkohol ist außerdem Fenchylalkohol beigemischt, weil der Rohalkohol bei der Permanganatoxydation, neben d,l-Isofenchocamphersäure, ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ liefert, das teilweise aus Fenchon besteht. *β-Pinolen* steht also auch mit diesem Keton und den daraus erhaltenen Fenchenen in enger Beziehung. Darauf gestützt, nehme ich für das *β-Pinolen* die untenstehende Formel als die wahrscheinlichste an. Die bei der Reaktion von Bertram erfolgende Wasser- bzw. Essigsäureanlagerung würde dann

¹⁾ Diese Annalen 369, 63 (1909).

unter Aufspaltung der horizontalen Bindung des Trimethylenringes stattfinden:

Das β -Pinolen oder *Cyclofenchon*, wie wir es von nun an bezeichnen möchten, welches gegen alkalische Oxydation so außerordentlich beständig ist, läßt sich bei der Einwirkung saurer Agenzien, wie bei der Anwendung der Bertramschen Reaktion, sogar sehr leicht aufspalten. Dasselbe findet bei der Addition von Chlorwasserstoff, und zwar in Gegenwart von etwas Äther als Katalysator, schon in einer Kältemischung mit der Schnelligkeit der notorisch „ungesättigten“, also bicyclischen Terpene, statt. Unter gleichzeitiger Beachtung der Tatsache, daß das feste Hydrochlorid schon nach

¹⁾ Die aus dem gesammelten Tatsachenmaterial hergeleitete Isofenchonformel ist mit der identisch, welche Semmler, freilich ohne jede experimentelle Begründung, in seinem Handbuch (Bd. III, S. 569) aufgestellt hat. Später wurde dieselbe Formel, und zwar ohne den Namen Semmlers anzuführen, von Herrn Hintikka in seiner in finnischen Sprache herausgegebenen Dissertation: „Kamfenilinitutkimuksia“ (Helsingfors 1911) akzeptiert. Bei seiner Diskussion über die Umwandlung des Fenchylalkohols in den Isofenchylalkohol nimmt Herr Hintikka, und zwar ebenfalls ohne experimentelle Grundlage, eine über zwei semicyclische Fenchene gehende Bildung zweier tertiärer Alkohole an, welche ihrerseits Wasser abspalten und in ein unbeständiges tricyclisches Terpen von der für Cyclofenchon (β -Pinolen) oben angegebenen Struktur übergehen sollen. Daraus soll endlich unter erneuter Wasseranlagerung Isofenchylalkohol hervorgehen. Diese Erklärung ist eine ganz andere wie die meinige.

12 Stunden dunkel wird und nach Chlorwasserstoff riecht, läßt sich die Bildung der verschiedenen, sowohl aus Fenchylalkohol¹⁾ wie aus Isofenchylalkohol²⁾ entstehenden Terpene erklären, mit denen wir durch die langjährigen und eingehenden Untersuchungen Wallachs bekannt geworden sind und deren es wenigstens drei Typen gibt: den *D-l-Typus*, den *D-d-Typus*, sowie *ein drittes*, noch nicht näher untersuchtes Terpen.³⁾ Zu diesen gesellt sich außerdem das von mir aus α - und β -Pinolen (Cyclofenchene) über deren Hydrochloride erhaltene Isopinen.⁴⁾ Nach Wallach⁵⁾ hat es „nichts Auffallendes, wenn aus dem aus dem Fenchylalkohol zuerst auftretenden normalen Chlorid unter Abspaltung und Wiederaufnahme von Chlorwasserstoff sukzessive verschiedene Fenchylchloride und dann auch Fenchene entstehen würden“. Wenn man annimmt, daß die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf den Fenchylalkohol (bzw. den Isofenchylalkohol, woraus ebenfalls Fenchene gebildet werden)⁶⁾ unter Wasserentziehung zunächst zum Cyclofenchene führt, wie das oben formuliert wurde, und ferner, daß der nebenbei auftretende Chlorwasserstoff erst sekundär, unter Aufspaltung des Trimethylenringes, unter Addition aufgenommen wird, so

¹⁾ Diese Annalen **263**, 145 (1890); **284**, 331 (1895); **300**, 313 (1897); **302**, 386 (1898); **315**, 279, 284 (1901); **353**, 209 (1906); **357**, 53 (1907); **362**, 181 (1908); **363**, 3 (1908).

²⁾ Diese Annalen **315**, 282 (1901); **357**, 56 (1907); **362**, 190 (1908); **363**, 3 (1908). Bertram und Helle, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 293 (1900).

³⁾ Diese Annalen **315**, 284 (1901); **362**, 175 (1908).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2750 (1907); Öfversigt af Finska Vet.-Soc.: s förh. **LI**, A. Nr. 9 (1908—1909).

⁵⁾ Diese Annalen **315**, 300 (1901).

⁶⁾ Daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Isofenchylalkohol eher eine Neigung zur Bildung des Dreiringes im Cyclofenchene, als zur Abspaltung von Wasser unter Bildung einer gewöhnlichen Doppelbindung vorhanden ist, scheint in Anbetracht der Schwierigkeit, mit der Borneol bzw. Isoborneol in *Bornylen* übergeht, recht plausibel.

bedeutet dies die natürlichste Erklärung für die Bildung mehrerer Fenchylchloride bzw. Fenchene. Der Trimethylenring ist nämlich in dem Cyclofench, wie wir es abgebildet haben, unsymmetrisch eingebaut und kann durch addierende Agenzien (Wasser bzw. Chlorwasserstoff) in dreierlei Weise geöffnet werden, wie die punktierten Striche I, II und III andeuten:

Die Aufspaltung nach I würde zur Bildung der dem Fenchyl- bzw. Isofenchylalkohol entsprechenden Chloride führen, welche wohl in dem rohen „Fenchylchlorid“ vorhanden sein dürften. Eine Chlorwasserstoffabspaltung könnte zurück zum Cyclofench führen.¹⁾ Findet aber die Aufspaltung nach II statt, so käme man zu folgen-

¹⁾ Vorläufig sei mitgeteilt, daß wenn man Fenchylalkohol bei niedriger Temperatur (wie es Bertram und Helle [Journ. prakt. Chem. [2], 61, 293 (1900)] gemacht haben) in Fenchylchlorid überführt und das entstandene Chlorid, nach Zerstörung des mitgebildeten Phosphoroxychlorids und Abdestillieren des als Lösungsmittel angewandten, niedrig siedenden Petroläthers, mit Anilinbasen zerlegt, so daß man die Mischung erst nach einigen Stunden erhitzt, man beträchtliche Mengen von unterhalb 150° siedenden Fenchenen erhält. Aus 430 g Fenchylalkohol wurde ein derartiges Produkt in einer Menge von 48 g erhalten, das hauptsächlich gegen 146° siedet und den Geruch des rohen Pinolens (Siedep. 144–146°) besitzt. Indem ich mir die nähere Untersuchung desselben vorbehalte, bezweifle ich nicht, daß man es hier mit demselben Gemenge von α - und β -Pinolen zu tun hat, daß ich früher aus der Pinenhydrochlorid-Mutterlauge erhielt. Auch Kondakow und Lutschimin (Journ. prakt. Chem. [2] 62, 17 [1900]) haben früher, allerdings unter Anwendung von alkoholischem Kali, aus rohem Fenchylchlorid bzw. -bromid ähnliche niedrig siedende Anteile erhalten.

dem Chlorid *A* (der Körper ist in der Formel anders geschrieben), woraus man bei nachheriger Chlorwasserstoffabspaltung sowohl zum D-l-Fenchon, wie zum Isopinen gelangen kann:

In umgekehrter Richtung läßt sich sowohl D-l-Fenchon, wie zuerst Bertram und Helle¹⁾ gefunden und Wallach²⁾ an reinem Material bestätigt hat, wie auch nach meinen Versuchen Isopinen mittelst der Reaktion von Bertram in Isofenchylalkohol überführen, wobei eine intermediäre Rückbildung von Cyclofenchon angenommen werden kann (vgl. den experimentellen Teil).

Die dritte Möglichkeit zur Aufspaltung des Cyclofenchons (durch Auflösung der Bindung III) entspricht ebenfalls der Bildung eines methylenartigen Fenchens:

Außerdem sind bei der Aufspaltung des Cyclofenchons nach II und III noch andere Möglichkeiten zur Chlorwasserstoffanlagerung bzw. -abspaltung vorhanden. Unter Annahme, daß Cyclofenchon als Zwischenprodukt auftritt, erhält man eine Erklärung für die tatsächliche Mannigfaltigkeit der sogenannten Fenchene.

Hierher gehört das schon eingangs erwähnte, mit dem Cyclofenchon allem Anschein nach nahe verwandte, *bicyclische* α -Pinolen, welches nicht rein isoliert werden

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

²⁾ Diese Annalen **362**, 191 (1908).

konnte. Sein Hydrochlorid schmilzt bei 36—38° und unterscheidet sich dadurch von dem Cyclofenchen, dessen Hydrochlorid bei 27,5—29° schmilzt und an der Luft äußerst flüchtig ist. Das α -Pinolen ist höchstwahrscheinlich die Stammsubstanz für die von mir aus den daran reichen Fraktionen mittelst Kaliumpermanganat gewonnene Isophthalsäure. Dadurch zeigt es sich mit den von Wallach isolierten Fenchenen verwandt. Im experimentellen Teil wird für das α -Pinolen eine seinen Eigenschaften entsprechende Formel diskutiert.

Die Bildung der Fenchverbindungen aus Pinen.

Durch die Feststellung, daß α -Pinolen sowie Cyclofenchen (β -Pinolen) zu der Fenchengruppe gehört, entsteht die Frage, wie der Fenchentypus aus dem Pinen entstanden sein könnte.¹⁾ Die folgende Erklärung scheint mir den Schlüssel des Rätsels zu enthalten.

Als erste Phase ist die Anlagerung von Chlorwasserstoff anzunehmen. Da die Bildung des Pinenhydrochlorids sowohl aus dem Pinen, wie aus dem semicyclisch gebauten Nopinen (β -Pinen) stattfindet, so ist anzunehmen, daß das Chlor in beiden Fällen an den tertiären Kohlenstoff herantritt:

Wie aber Wallach unlängst gefunden hat, zeigt dieses Anlagerungsprodukt, in anderer Weise, nämlich aus Methylnopinol dargestellt, keine Neigung zur Umlagerung. Man hat daher wohl den Vorgang in ähn-

¹⁾ Eine ältere Erklärung für den Vorgang von Kondakow (Journ. prakt. Chem. [2] 62, 232 [1907]) ist meiner Ansicht nach unwahrscheinlich, weil dabei eine intermediäre *Aufspaltung* der Brücke angenommen wird.

licher Weise aufzufassen, wie bei der Addition von Chlorwasserstoff an das Tetramethyläthylen, welches, obwohl selbst durch Substitution in anderer Weise darstellbar, im Momente der Addition einer pinakolinartigen Umlagerung anheimfällt und das Chlorid des Pinakolinalkohols bildet:

Nimmt man obiges an, so hat man keine Schwierigkeit, die Fenchylderivatbildung zu erklären, wenn man in Betracht zieht, daß die auf die intermediäre Chlorwasserstoffanlagerung an Pinen folgende pinakolinartige Umlagerung in zweierlei Weise stattfinden kann. In dem Tetramethylenring des Pinens sind nämlich zwei diesbezügliche Brückenkohlenstoffgruppen vorhanden, nämlich die Gruppen $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$ und CH_2 . Schreibt man also das gleiche intermediäre Anlagerungsprodukt einmal nach Formel I, das zweite Mal nach der damit identischen Formel III, so bekommt man bei der Umlagerung zwei Produkte, von denen das eine (II) gewöhnliches Pinenhydrochlorid, das zweite (IV) das dem Fenchylalkohol entsprechende Chlorid ist, welches, einmal entstanden, in der früher angegebenen Weise die übrigen Fenchverbindungen geben kann:

Von den beiden Vorgängen, welche offenbar mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen, ist I—II entschieden begünstigt. Das Auftreten von Fenchyldervaten nach III—IV zeigt indes, daß hier wie überall, wo mehr als ein stabiles System Entstehungsmöglichkeit hat, alle, wenn auch in ungleicher Menge, tatsächlich realisiert werden.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Rohmaterials.

Wie in dem historischen Teil angegeben, wurde die von Wallach entdeckte Isofenchocampfersäure von mir bei der Oxydation eines sekundären Alkohols aufgefunden, dessen Acetat bei Behandlung des neulich entdeckten¹⁾ Terpens *Pinolen* mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure nach Bertram und Walbaum erhalten worden war. Als Rohmaterial für die Pinolendarstellung eignen sich am besten die Produkte der mittelst Alkalien bei etwa 200° entchlorten Mutterlauge des Pinenhydrochlorids aus amerikanischem Terpentinöl. Eine größere Menge des Produktes wurde 6mal mit einer Youngschen Kolonne destilliert und 5 kg der unter 150° siedenden Anteile noch dreimal fraktioniert, wobei folgende Mengen resultierten, deren physikalische Konstanten bestimmt wurden:

Tabelle I.

Nr.	Fraktion	Menge	d_{4}^{20}	α_D	n_D	MR gefunden
1	bis 140°	200 g	—	—	—	—
2	140—142	300	0,8554	+ 0,36°	1,45116	42,82
3	142—144	350	0,8570	+ 0,48	247	42,85
4	144—146	750	0,8595	+ 0,80	518	42,94
5	146—148	2000	0,8619	+ 1,19	698	43,07
6	148—150	800	0,8637	+ 2,20	748	42,92
7	150—151,5°	400	—	—	—	—
	Rückstand	200	—	—	—	—

¹⁾ Aschan, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2750 (1907).

Für ein tricyclisches Terpen berechnet sich¹⁾ $MR = 41,78$, für ein bicyclisches $MR = 43,51$. Wie man daraus ersieht, sind sämtliche Fraktionen mit tricyclischen Terpenen vermengt. Die Untersuchung lehrte, daß dieses tricyclische, gesättigte Element von dem β -Pinolen (Cyclofenchen) repräsentiert wird, während in den höheren das das Camphen immer begleitende Cyclen (Tricyclen) vorhanden zu sein schien.

Die obigen Fraktionen waren jedoch noch nicht einheitlich. So destillierten beispielsweise 750 g der größten Fraktion 146—148° nach weiterem dreimaligen Fraktionieren in folgender Weise:

1. bis 144,5°	23 g	3. 146—148°	445 g
2. 144,5—146	137	4. 148—150	120 .

Nachher wurden 200 g von jeder Fraktion der obigen Tabelle, um das tricyclische β -Pinolen zu reinigen, mit je 500 ccm Wasser und allmählich zugesetzter 8 prozentiger Kaliumpermanganatlösung so lange bei 60—80° turbinert, bis keine weitere Entfärbung stattfand. Von allen Fraktionen wurde ein beträchtlicher Teil wegoxydiert, jedoch konnte auch ein Terpen in verhältnismäßig bedeutender Menge durch nachheriges, andauerndes Destillieren des Manganschlammes mit Wasserdampf zurückgewonnen werden, wie nebenstehende Zusammenstellung (Tabelle II) über die aus den ersten Fraktionen erhaltenen Flüssigkeiten ergibt.²⁾

Die dabei erhaltenen Mutterlaugen der Oxydationsflüssigkeit schieden beim Eindampfen große Mengen von oxalsaurem bzw. kohlsaurem Kalium aus, deren Bildung ich vornehmlich der Oxydation des ungesättigten α -Pinolens zuschreibe. Die letzte Mutterlauge enthielt nicht unbeträchtliche Mengen einer sehr dickflüssigen Säure, welche, mit Äther isoliert, bald erstarrte. Bei der Be-

¹⁾ Eisenlohr, Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 605 (1910).

²⁾ Bei dieser Arbeit wurde ich von Hrn. Stud. E. Sandelin eifrigst unterstützt.

Tabelle II.

Ursprüngliche Fraktion (200 g)	Verbrauch an KMnO ₄	Terpen, zurückgehalten	Siedepunkt des rektifizierten Terpens	d_{40}^{20}	α_D im 1 dem-Rohr	n_D	MR gefunden
140—142°	336 g	88 g ¹⁾	141,5—143,5°	0,8574	+ 0,35°	1,45247	42,85
142—144	320	96	141,5—143,5	0,8574	+ 0,35	247	42,83
144—146	240	110	142—144	0,8593	+ 0,62	518	42,95

handlung derselben mit Acetylchlorid und freiwilligem Verdunsten der Flüssigkeit wurden Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als d,l-Campfersäureanhydrid erkannt wurden. Die völlig farblosen, briefkouvertähnlich ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 220—221° und lieferten beim Kochen mit Soda die zugehörige racemische Campfersäure vom Schmelzpunkt 202—203°.

Die Menge dieser Säure war bei den niedriger siedenden Fraktionen geringer und am größten bei den Fraktionen 146—148° bzw. 148—150°. Daraus ergibt sich, daß in dieser Fraktion irgend ein Kohlenwasserstoff vorhanden ist, welcher imstande ist, mit alkalischem Permanganat d,l-Campfersäure zu liefern. Das einzige Terpen, das hierbei in Betracht kommen könnte, ist das *Bornylen*, das fest ist und bei 149—150° siedet. In der Tat erstarrte der von der Fraktion 148—150° restierende Kohlenwasserstoff zum Teil im Kühler, und der bei 148—150° siedende Anteil dieses Produktes blieb auch bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil fest. Beim Absaugen des festen Teils wurde ein camphenartig riechender, bei 148—149° siedender, fester Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 40—42° erhalten, worin allem Anschein nach

¹⁾ Diese Mengen beziehen sich auf das nicht rektifizierte Terpen. Nach der Destillation über Natrium waren die bei 141,5 bis 143,5° siedenden Mengen des so erhaltenen tricyclischen β -Pinenols bzw. 71 g, 84 g und 58 g.

rac. Bornylen, wenngleich kaum in reinem Zustande, vorlag. Die bekannte Leichtflüchtigkeit des Terpens erklärt die Gegenwart desselben auch in den bei 140—146° siedenden Fraktionen des Rohpinolens. Auch die über 150° und sogar bis auf 156—158° übergehenden Anteile des Rohcamphens liefern, wie ich gefunden habe, ähnlich behandelt, d,l-Camphersäure in sukzessive abnehmenden Mengen.

Cyclofenchen oder β -Pinolen, $C_{10}H_{16}$.

Wie aus der Tabelle II ersichtlich, war der aus den Fraktionen 140—142° bzw. 142—144° durch Oxydation gereinigte Kohlenwasserstoff einheitlich und kochte bei 141,5—143,5°. Um eventuell noch vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoff zu entfernen, wurden 20 g einer weiteren 15 stündigen Behandlung mit Kaliumpermanganatlösung bei 60—80° unter starkem Rühren unterworfen. Der Verbrauch an Oxydationsmittel war jetzt nur unbedeutend. Der durch Wasserdampfdestillation zurückgewonnene Kohlenwasserstoff wog 13 g, eine in Anbetracht der bedeutenden Verflüchtigung bei der angewandten hohen Temperatur während der langwierigen Oxydation recht beträchtliche Menge.

Das zurückerhaltene, offenbar sehr reine β -Pinolen siedete wieder bei 141,5—143,5° und zeigte folgende Konstanten: $d_4^{20} = 0,8588$; α_D (im 1-dcm-Rohr) $+ 0,24^\circ$, woraus $[\alpha]_D = + 0,28$; $n_D^{20} = 1,44769$, woraus $MR = 42,37$. Der Geruch erinnert an den ziemlich angenehmen des synthetischen Cyclohexans.

0,1905 g gaben 0,6166 CO_2 und 0,2007 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,23	88,27
H	11,77	11,70

Ein Vergleich der gefundenen Mol-Refraktion mit der für ein gesättigtes, also tricyclisches Terpen ($MR = 41,78$) bzw. ein bicyclisches Terpen ($MR = 43,51$) zeigt, daß erstere am besten mit einem tricyclischen Kohlenwasserstoff übereinstimmt. Doch übersteigt die

gefundene Konstante die berechnete mit etwa 0,6 Einheiten. Der etwas höhere Wert (vgl. Tabelle II), welcher bei dem schon sehr reinem β -Pinolen beobachtet wurde, dem die Probe zu der letzten Oxydation entnommen wurde, ist wohl auf einen kleinen Gehalt an dem beigemengten α -Pinolen zurückzuführen.

Dieser Befund ist für die Frage über die Konstitution des β -Pinolens bedeutungsvoll, wenn man zugleich seine fast vollständige Indifferenz gegen heißes, alkalisches Kaliumpermanganat in Betracht zieht. Frühere Beobachtungen von Brühl, Gustavson, Popper, Zelinsky und Tschugaeff¹⁾ haben nämlich gezeigt, daß ein Trimethylenring, mit anderen Ringen kombiniert, die Mol-Refraktion gerade um etwa 0,6 Einheiten erhöht. Hieraus geht hervor, daß β -Pinolen (Cyclofenchen) *das zweite, sicher als tricyclisch erkannte Terpen*²⁾ darstellt und folglich zusammen mit dem von G. Wagner entdeckten Cyclen (Tricyclen) in eine besondere Reihe von Terpenen $C_{10}H_{16}$ zu stellen ist.

Bevor ich zu den Umwandlungen des β -Pinolens übergehe, sei erwähnt, daß die letzterwähnte Oxydation des schon einmal oxydierten Kohlenwasserstoffs, neben oxalsaurem und kohlensaurem Salz, nur wenig (0,4 g)

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3122, 3124 (1900); vgl. die Zusammenstellung hierüber bei Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 281, 282 (1905).

²⁾ Mag. Phil. J. Östling, mein ehemaliger Assistent, dessen Dissertation: *Spektrochemische und thermochemische Studien in der Cyclopropan- und Cyclobutanreihe* (Helsingfors 1911) eben erschienen ist, hat durch eine eingehende Untersuchung die tricyclische Natur des β -Pinolens bestätigt. Das von ihm benutzte, sehr reine Präparat hatte die Konstanten: Siedep. 143,6–143,9° bei 750 mm Druck; $d_{20}^{20,4} = 0,8589$; $n_D = 1,45133$, woraus $MR_D = 42,69$, welcher Wert, mit dem für ein tricyclisches Gebilde von 41,78 verglichen, einen Überschuß von 0,91 für den Trimethylenring zeigt. Die *molare magnetische Rotation* (von Hrn. Dr. T. M. Lowry in London bestimmt) wurde zu 9,478 bestimmt, die, mit den für andere Terpene gefundenen Werten verglichen, den tricyclischen Charakter deutlich zeigt.

einer organischen und diesmal in Äther sowie in heißem Wasser *sehr schwer löslichen Säure* ergab. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren unscharf bei 307—310°. Die Säure wurde als Isophthalsäure erkannt, die allerdings etwas verunreinigt war.¹⁾ Als ein Teil derselben über das Chlorid in den Methylester verwandelt wurde, zeigte letzterer, der nach Ausspritzen der heißen alkoholischen Lösung mit Wasser in langen Nadeln krystallisierte, den Schmelzp. 64—65°. Ein zweiter Teil der Säure wurde über das Chlorid in das Amid verwandelt. Das erhaltene weiße Pulver wurde zweimal aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert und dabei in Form viereckiger Blätter vom Schmelzp. 280° erhalten. Eine Mischprobe mit dem reinen Amid der Isophthalsäure (siehe die Fußnote) schmolz wieder bei 279—280°. Die bei der Oxydation des schon einmal oxydierten β -Pinolens erhaltene Säure ist daher *Iso-phthalsäure*. Ob sie nun von dem tricyclischen β -Pinolen oder von dem diesem noch anhängenden bicyclischen α -Pinolen herrührt, ist unsicher. Eher möchte ich die letztere Anschauung teilen. Immerhin wird dadurch angezeigt, daß die Pinolenkohlenwasserstoffe, welche durch

¹⁾ Obwohl die *Isophthalsäure* allgemein als eine für die Konstitutionsbestimmung in der Benzolreihe geeignete Standard-Verbindung gilt, mangelt es in der Literatur sehr an Angaben, welche zu einer schnellen und zugleich sicheren Identifizierung dienen könnten. Der Schmelzpunkt soll über 300° liegen, der des Methylesters bei 64—65° bzw. 67—68°, der des Amids bei 265°. Hr. E. Sandelin hat daher auch eine darauf gerichtete Untersuchung einer aus der Kahlbaumschen Fabrik bezogenen Isophthalsäure ausgeführt. Sie schmolz schon bei 265°, enthielt nicht unbedeutliche Mengen einbasischer Säure und wurde daher über dem *Methylester* gereinigt, dessen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisieren zu 64—65° gefunden wurde. Die zurückgewonnene *Isophthalsäure* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 330—332°. Aus der reinen Säure wurde dann das *Diamid* durch Eintröpfeln des mit 2 Molen Phosphorpentachlorid erhaltenen Chloridgemisches in abgekühlte 25 prozentige Ammoniakflüssigkeit dargestellt. Aus heißem Alkohol wurden viereckige Blätter vom *Schmelzpunkt* 280° erhalten.

ihre Umsetzungen einander nahe verwandt sind, in *Benzolderivate der m-Reihe verwandelbar sind, wohl über intermediär gebildetes m-Cymol*, das Wallach¹⁾ schon frühzeitig aus Fenchon unter denselben Bedingungen erhalten hatte, unter denen Campher p-Cymol liefert. Hierin läßt sich, im Lichte der anderen Umwandlungen, ein neuer Grund für die Zusammengehörigkeit der erstgenannten mit den Körpern der Fenchon- bzw. Isofenchonreihe erblicken.

Auch *beim Kochen* eines β -Pinolens (5 g) anderer Darstellung (Siedep. 142,5–143,5°; $d_4^{20} = 0,8593$), welches durch Oxydation von rohem Pinolen mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur erhalten worden war, mit 10 g Kaliumpermanganat in 1,5 l Wasser, wurde Isophthalsäure²⁾ erhalten. Entfärbung war in diesem Falle nach 36 Stunden eingetreten; nachher wurde die Hälfte des β -Pinolens zurückgewonnen.

Hydrochlorid des β -Pinolens. 10 g Kohlenwasserstoff und 5 g Äther wurden bei -15° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und der Äther mittelst eines trocknen Luftstromes, zuletzt unter gelindem Erwärmen, entfernt. Das bei gewöhnlicher Temperatur nicht völlig feste Produkt wurde auf Porzellan gestrichen, wobei es, wegen seiner beträchtlichen Flüchtigkeit, mit einem Uhrglas bedeckt gehalten werden mußte. Die erhaltene weiße, krystallinische Masse hatte einen eigentümlichen, an rohes Camphenhydrochlorid erinnernden Geruch und schmolz nach halbstündigem Verweilen auf der Platte bei $25-26^\circ$, nach weiterem Pressen zwischen Filtrierpapier und bei kurzem Liegen an der Luft bei $27,5-29^\circ$. Wegen der Flüchtigkeit erhielt man bei der nach Carius ausgeführten Analyse etwas zu wenig Chlor:

¹⁾ Diese Annalen 285, 157 (1893).

²⁾ Diesmal wurde außerdem die Bildung einer aus warmem Alkohol nach Anspritzen mit Wasser in Prismen oder Blättern krystallisierenden, bei $85-86^\circ$ schmelzenden Säure beobachtet, welche mittelst Benzol von der Isophthalsäure leicht getrennt wurde.

0,1997 g gaben 0,1614 AgCl.

Ber. für $C_{10}H_{17}Cl$
 Cl 20,54

Gef.
 20,02

Nach einigen Tagen wird das Hydrochlorid beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß dunkel, verflüssigt sich und riecht nach Chlorwasserstoff. Enthält das angewandte Terpen etwas von dem begleitenden α -Pinolen, so wird das entätherte Hydrochlorid erst bei 0° fest und schmilzt weit niedriger als oben angegeben.

Das Hydrochlorid des α -Pinolens. Dieser Kohlenwasserstoff, von dem schon mehrmals oben die Rede war, begleitet das β -Pinolen in fast allen Fraktionen, worin dieses vorkommt. Daß es bicyclisch ist, zeigt die viel höhere Mol-Refraktion der betreffenden Fraktionen vor der Oxydation mit Kaliumpermanganat (Tabelle I), was allerdings auch z. T. auf dem Vorhandensein des Bornylens beruht. Die niederen enthalten jedoch nicht viel von letzterem, so daß das Plus auf das α -Pinolen kommt.

Das α -Pinolen als solches aus dem Gemenge zu isolieren, gelingt natürlich nicht. Das einzige Mittel, es zu fassen, liegt in der Darstellung des Hydrochlorids, besonders aus den Fraktionen $143-146^\circ$, die an α -Pinolen am reichsten zu sein scheinen. Versetzt man diese mit etwas Äther und verfährt wie oben beim β -Pinolen, so erstarrt das Produkt, nach dem Entfernen des Äthers mit Luft, bei gewöhnlicher Temperatur zu einem steifen Brei, der durch Streichen auf Ton und Liegen an der Luft von dem leicht flüchtigen, obigen Hydrochlorid des β -Pinolens bald befreit wird. Es schmilzt dann gewöhnlich bei 36° , bei sehr reinen Präparaten habe ich sogar den Schmelzp. 38° beobachtet. Man gewinnt so aus der angewandten Fraktion etwa die halbe theoretische Menge an diesem Chlorid, das ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}Cl^1)$ zeigt. Es riecht dem Hydrochlorid des

¹⁾ Die Analyse ist schon in meiner vorläufigen Publikation Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2750 (1907) angegeben.

β -Pinolens ähnlich, jedoch mehr schimmelartig und weniger scharf. Beim Liegen im Präparatengläse verflüssigt es sich, dem letzteren ähnlich, unter Dunkel-färbung und Abgabe von Chlorwasserstoff.

Daß in der Verbindung nicht etwa das aus dem Bornylen theoretisch erhältliche Struktur-Isomere oder Stereomere des Pinenhydrochlorids vorliegt, geht aus der schon früher mitgeteilten Tatsache hervor, daß dieses Hydrochlorid des α -Pinolens bei der Behandlung mit Anilin, mit welchem es schon bei gewöhnlicher Tempe-ratur reagiert, das bei etwa 154—156° siedende Ge-menge von Terpenen gibt, in denen das zur Fench-enreihe gehörige Isopinen vorkommt, dessen Konstitution mit einer derartigen Auffassung nicht vereinbar ist.¹⁾

Da das obige Hydrochlorid des α -Pinolens, wie ich a. a. O. gezeigt habe, auch durch Einwirkung von Chlor-wasserstoff auf das Isopinen erhalten wird, für welches die Formel III feststeht, so wäre man geneigt, für das-selbe die Formel II und, falls keine Umlagerung bei ihrer Bildung stattgefunden hatte, für das α -Pinolen folgende Formel zu geben:

Für das Vorkommen einer Doppelbindung in α -Pinolen an der angegebenen Stelle würde auch der Umstand sprechen, daß das Terpen größtenteils bei der Oxy-dation in Oxalsäure und Kohlensäure zu zerfallen scheint (siehe oben), und kein faßbares, weniger ab-gebautes Oxydationsprodukt gibt. Auch das oben an-geführte Auftreten kleiner Mengen von Isophthal-säure bei der Oxydation würde dann erklärlich sein, wenn eine Aufspaltung an der punktierten Stelle voran-

¹⁾ Öfversigt of Finska Vet.-Soc.: s förh LI. A. Nr. 9, S. 9 (1908—1909).

gehen würde.¹⁾ Bei der großen Neigung zu pinakolinartigen Umlagerungen, welche allen Erfahrungen nach gerade in derartigen Gebilden mit mehreren quartären bzw. tertiären Kohlenstoffatomen eintreten, wird indes jeder Schluß, der in anderen Fällen natürlich und zuverlässig wäre, unsicher. Die Formeln für das α -Pinolen und sein Hydrochlorid seien daher nur unter Vorbehalt angeführt.

b) *Hydratation des β -Pinolens mit alkoholischer Schwefelsäure.*

Zunächst sei über einen Versuch berichtet, das β -Pinolen (25 g) mit 96 prozentigem Alkohol (50 g) und Schwefelsäure (12,5 von 96 Proz.) umzulagern. Beim Kochen der Mischung war die ölige Schicht nach andert-halb bis zwei Stunden bedeutend kleiner, um nach vier Stunden ihr früheres Volumen wieder anzunehmen. Nachher wurde das mit Kochsalzlösung ausgefällte und mit Natronlauge gewaschene Öl getrocknet und destilliert, wobei die Temperatur sogleich auf 190° stieg und die Hauptmenge bei 197—200° überging. Die erhaltene, gegen sodaalkalisches Kaliumpermanganat beständige, leicht flüssige Verbindung, die nach Isobornyläthyläther roch, ging im Vakuum bei 78—79° unter 12 mm Druck vollständig über und zeigte die folgenden Konstanten: $d_4^{20} = 0,8904$; $n_D^{20} = 1,45217$, woraus $MR = 55,2$; für einen bicyclischen Äthyläther, $C_{10}H_{17}.OC_2H_5$, berechnet sich 54,9. Auch die Analyse zeigte, daß sich 1 Mol. Äthylalkohol addiert hatte, doch war der Äther anscheinend mit kleinen Mengen einer kohlenstoffreicheren Verbindung vermengt:

0,1962 g gaben 0,5735 CO_2 und 0,2148 H_2O .

0,1909 g „ 0,5577 CO_2 „ 0,2066 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{23}O$	Gef.	
C	79,12	79,72	79,66
H	12,09	12,16	12,13

¹⁾ Derselben Stelle, welche bei der Bildung von p-Cymol bzw. dessen Derivaten in der Camphergruppe geöffnet wird.

Beim 8 stündigen Kochen mit 20 prozentiger wäßriger Schwefelsäure wurde das β -Pinolen unverändert mit dem Siedep. 142—144° und mit der früheren Indifferenz gegen sodaalkalische Permanganatlösung zurückgewonnen. Daß es jedoch auch von verdünnter Schwefelsäure, wenigstens in Gegenwart von Chromsäure, affiziert wird, zeigt ein später zu erwähnender Versuch.

c. Hydratation der Pinolene nach Bertram und Walbaum.

a) 100 g eines bei 144,5—146° siedenden, mehrmals durchfraktionierten Anteils von rohem, nicht oxydiertem Pinolen wurden mit 250 g Eisessig und 10 g 50 prozentiger Schwefelsäure 3 Stunden lang auf 60—70° erwärmt, wobei die Terpensicht bald verschwand. Der vorgereinigte und getrocknete Ester destillierte bei 40 mm Druck wie folgt: 1. 80—119° 13 g; 2. 119—124° 92 g; 3. 124—140° 31 g. Der beim Verseifen der Fraktion 2 mit alkoholischem Kali gewonnene Alkohol sott unter 12 mm Druck bei 85—89° und hauptsächlich bei 89°. Der über 89° in dem Kolben verbleibende Teil wurde fest und schmolz nach dem Streichen auf Porzellan bei 28°. Die Krystalle rochen kräftig nach Isofenchylalkohol. Beim Einimpfen der Hauptmenge mit demselben erstarrte auch diese im Eisschranke, verflüssigte sich aber wieder bei gewöhnlicher Temperatur.

Um festzustellen, ob ein sekundärer Alkohol vorlag, wurde die erhaltene Hauptfraktion desselben, ungefähr in Übereinstimmung mit den Angaben von Wallach¹⁾, mit Permanganat oxydiert, jedoch vorläufig ohne Anwendung von freiem Kali. Zu 32 g des Alkohols, der mit 300 ccm Wasser im erhitzten Wasserbade turbinirt wurde, ließ man in Portionen von je $\frac{1}{4}$ Liter 180 g Kaliumpermanganat in 3200 ccm Wasser fließen. Nach 19 Stunden war völlige Entfärbung der letzten Portion eingetreten. Nachher wurde mit Wasserdampf destilliert,

¹⁾ Diese Annalen 362, 197 (1908).

wobei 4 g eines Ketons übergingen, das fenchonartig roch. Die filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure fast bis zur sauren Reaktion neutralisiert und eingedampft. Auf Zusatz von Schwefelsäure wurde eine Säure erhalten, die aus viel Wasser in glänzenden, etwas schiefen Rhomboedern krystallisierte und bei 175° schmolz. Ausbeute 18 g. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, in Benzol sehr schwer, in Petroläther unlöslich.

0,1686 g gaben 0,3717 CO_2 und 0,1238 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gef.
C	60,00	60,11
H	8,00	8,15

Die Säure, welche als *d,l*-Isofenchocamphersäure erkannt wurde (vgl. den theor. Teil), bildete ein bei 95° schmelzendes Anhydrid, das mit Wasserdämpfen flüchtig war und dabei einen scharfen, senföartigen Geruch verbreitete. Sie wird später im Abschnitt 2 näher beschrieben.

b) 100 g der Fraktion 146— 148° desselben nicht oxydierten Pinolens wurden wie unter a) nach Bertram und Walbaum behandelt. Von der bei $97,5$ — 99° unter 12 mm Druck siedenden Estermenge (70 g) wurden 60 g verseift und von dem erhaltenen, nach Isofenchylalkohol riechenden Alkohol (40 g) aus dem unter 11 mm bei 89 — 93° siedenden Hauptanteil desselben (Gewicht 29 g) 25 g wie oben mit 140 g Kaliumpermanganat in 2,5 Liter Wasser oxydiert. Diesmal wurden 11 g der bei 174° bis 175° schmelzenden Isofenchocamphersäure erhalten.

0,1812 g gaben 0,3973 CO_2 und 0,1351 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gef.
C	60,00	59,91
H	8,00	8,28

Auch diese Säure gab mit Acetylchlorid ein bei 94 — 95° schmelzendes Anhydrid.

Der zur Oxydation angewandte Alkohol erstarrte im Eisschrank und hielt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur fest (lange Nadeln). Wieder geschmolzen, zeigte das dickflüssige Öl die Konstanten: $d_{15}^{20} = 0,958$; α_D im

1 dm-Rohr + 1,72°, woraus $[\alpha]_D = +1,79^\circ$; $n = 1,4774$, und daraus $MR = 45,51$; ber. für gesättigten, bicyclischen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ $MR = 45,50$.

Der Rückstand der Vakuumdestillation des Alkohols (1 g) war körnig fest und roch nach Isoborneol, das wohl seine Bildung dem Bornylen verdankte.

c) Von größtem Interesse war nun das Verhalten des einheitlichen, bei 141,5—143,5° siedenden, *reinen* β -Pinolens (40 g) gegen die Bertramsche Flüssigkeit (100 g Eisessig + 4 g 50 prozentiger Schwefelsäure). Der nach 4 stündigem Erwärmen auf 60—70° isolierte Ester (40 g) wurde unter 11 mm Druck destilliert: 1. 68—93° 2,5 g; 2. 93—96° 32 g; 3. 96—101° 5,5 g. Die Hauptfraktion des Esters siedet unter 20 mm bei 106—108° und zeigt $d_4^{20} = 0,9643$ sowie $n = 1,45858$, woraus $MR = 54,89$; berechnet für das Acetat eines bicyclischen Alkohols $MR = 54,86$.

0,3514 g gaben 0,9500 CO_2 und 0,3266 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$	Gef.
C	73,46	73,73
H	10,20	10,33

Beim Verseifen der Fraktion 2 wurden 21 g eines dickflüssigen Alkohols mit dem starken jodoform- bzw. chlorphenolartigen Geruch des Isofenchylalkohols erhalten; derselbe destillierte: 1. bis 85° 4 g; 2. bei 85—88° 14 g; 3. über 88° fast kein Rückstand. Die beiden ersten Fraktionen, welche wegen ihres analogen Verhaltens vereinigt wurden, erstarrten im Eisschranke paraffinartig, schmolzen aber wieder bei 15,5° (bei eingesenktem Thermometer). Nach einigen Tagen traten aber bei Zimmerwärme lange, prismatische Krystalle auf, die auf Ton abgepreßt, bei 42—43° schmolzen. Die Nadeln nahmen in einigen Tagen so stark zu, daß sie die Flüssigkeit ganz erfüllten; bei 0° wurde alles fest. Auf einer kalten Tonplatte ließen sie sich von der kleinen Flüssigkeitsmenge vollständig befreien und schmolzen nachher bei 43°. Der Siedepunkt lag unter Luftdruck bei 202° bis

203°. (Wallach gibt für aktiven Isofenchylalkohol 201° bis 202° an.) Der unterkühlte Alkohol war im 1 dem-Rohr *inaktiv*. Das spez. Gew. $d_4^{20} = 0,9533$; $n = 1,47556$, woraus $RM = 45,51$; für einen gesättigten bicyclischen Alkohol berechnet sich $MR = 45,50$.

0,1502 g gaben 0,4288 CO₂ und 0,1602 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O	Gef.
C	77,93	77,83
H	11,69	11,85

Die aktiven Fenchylalkohole schmelzen bei 45° und siedend bei 201°, ihre razemische Verbindung schmilzt bei 33—35°. Folglich konnte bei der Inaktivität des erhaltenen Alkohols letztere nicht vorhanden sein. Wohl aber konnte d,l-Isfenchylalkohol vorliegen, der von Wallach¹⁾ ohne Angabe über den Schmelzpunkt dargestellt worden ist. Dagegen aber ist diese Konstante für sein Urethan angegeben. Zur Darstellung des Urethans wurden 0,6 g unseres Alkohols mit 0,5 g Carbanil gemischt und die glasartige Masse nach 24 Stunden mit Petroläther behandelt. Die entstandene Krystallmasse wurde nach dem Streichen auf Ton erst aus 70 prozentigem Alkohol umkrystallisiert, wobei lanzettähnliche Blätter erhalten wurden, dann aus Petroläther. Aus der warmen filtrierten Lösung schieden sich feine Nadeln vom Schmelzp. 94° bis 95° aus, der bei nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konstant blieb.

0,1990 g gaben 9,0 ccm Stickgas bei 24° und 772 mm Druck.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₈ NO ₂	Gef.
N	5,13	5,16

Folglich liegt der *inaktive Isfenchylalkohol* in unserer Substanz vor, was ferner durch ihre Oxydation zu Isfenchocampfersäure bestätigt wurde.

Zunächst wurde aus der vorliegenden Probe der bei 201—203° siedende *z. T. ölige Alkohol* (5 g) mit 28 g KMnO₄ in 0,5 Liter Wasser heiß oxydiert. Nach 9 stündigem Rühren trat Entfärbung ein. Das Produkt

¹⁾ Diese Annalen **362**, 198 (1908).

wurde wie gewöhnlich mit Wasserdampf behandelt und das übergegangene Öl in Äther aufgenommen. Aus der alkalischen Lösung wurde, wie oben beschrieben, die Säure ausgefällt, die etwa 3 g wog. Sie wurde zur Reinigung mittelst Acetylchlorids in das Anhydrid übergeführt, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 95° schmolz und beim Erwärmen den scharfen Geruch des d,l-Isfenchocamphersäureanhydrids zeigte. Mit verdünnter Natronlauge wurde daraus die Isfenchocamphersäure mit dem Schmelzp. 174—175° und ihren anderen Eigenschaften erhalten.

Das bei der Oxydation als Nebenprodukt erhaltene Keton wog 2 g und sott bei 192—197°. Es wurde mit 2,5 g Semicarbazidchlorhydrat, 2,5 g Kaliumacetat und etwa 10 g 80 prozentigem Alkohol stehen gelassen, wobei schon nach einigen Stunden große, stark glänzende Blättchen abgeschieden wurden, die nach Umkrystallisieren bei 224—225° schmolzen und sich durch den gleichen Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem Semicarbazon identisch zeigten, daß ich früher¹⁾ durch Oxydation des aus dem rohen Pinolen ähnlich wie oben erhaltenen Alkohols mit Chromsäure gewonnen hatte.

0,2001 g gaben 0,4623 CO₂ und 0,1622 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₈ N ₃ O	Gef.
C	63,16	63,01
H	9,09	9,00

Nach dreiwöchentlichem Stehen hatten sich weitere Mengen desselben Semicarbazons (Schmelzp. nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 224—225°) abgeschieden. Aus den Mutterlaugen, die stark nach Fenchon rochen, wurden später lange, platte Nadeln erhalten, die in 96 prozentigem Alkohol leicht löslich, sich aus 75 prozentigem Sprit umkrystallisieren ließen. Sie schmolzen bei 172—174°. Die 10 prozentige Lösung des Semicarbazons zeigte sich inaktiv.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2750 (1907).

0,1818 g gaben 0,4180 CO₂ und 0,1482 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O	Gef.
C	63,16	62,71
H	9,09	9,06

Offenbar hatte man ursprünglich in dem untersuchten öligen Keton mit einem Gemenge von d,l-Isofenchon (Siedepunkt nach Wallach 201°, Schmelzpunkt des Semicarbazons 223—224°)¹⁾ und d,l-Fenchon (Siedepunkt 192—193°; Schmelzpunkt des Semicarbazons nach Wallach 171—172°)²⁾ zu tun. Daraus folgt, daß auch der zur Oxydation angewandte, aus *β*-Pinolen erhaltene Alkohol ein Gemenge von (relativ viel) d,l-Isofenchylalkohol und (wenig) d,l-Fenchylalkohol gewesen sein muß. Bei der Oxydation wurde ein Teil des ersteren zu d,l-Isofenchocampfersäure, ein weiterer Teil aber nur bis d,l-Isofenchon oxydiert. Aus dem Fenchylalkohol trat dagegen das gegen Oxydationsmittel sehr resistente Fenchon, und zwar inaktiv, auf.

Bei der Oxydation des *reinen, festen Isofenchylalkohols* (Schmelzp. 43—44°), dessen Isolierung aus dem Rohprodukt oben beschrieben wurde, wurde hauptsächlich nach der von Wallach³⁾ für die Oxydation des Isofenchons gegebenen Vorschrift gearbeitet, nur wurde entsprechend mehr Permanganat angewandt, weil jetzt der Isofenchylalkohol direkt bis zur Isofenchocampfersäure zu oxydieren war. Es wurden 2 g des Alkohols mit einer Lösung von 2 g Kali und 3 g Kaliumpermanganat, in 250 ccm Wasser gelöst, bei 70° 8 Stunden bis zur Entfärbung gerührt. Die alkalische Oxydationsflüssigkeit wurde wie früher aufgearbeitet. Mit Salzsäure fiel dabei eine Säure (1,5 g) aus, die durch Behandlung mit Acetylchlorid in der Kälte 0,8 g eines Anhydrids gab, das nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol in großen briefkuvertähnlichen Krystallen erhalten wurde,

¹⁾ Diese Annalen **362**, 200 (1908).

²⁾ Diese Annalen **353**, 210 (1906).

³⁾ a. a. O. S. 196.

die bei 94—95° schmolzen und in eine bei 174—175° schmelzende Säure zurückverwandelt wurden. Mischproben der Säure bzw. des Anhydrids mit der früher erhaltenen Säure bzw. dem zugehörigen Anhydrid zeigten keine Schmelzpunktserniedrigung.

Daraus geht hervor, daß es der *feste, aus β -Pinolen erhaltene Alkohol ist, welches die d,l-Isofenchosäure erzeugt*. Und da der letztere auch aus den höheren Fraktionen des rohen Pinolens, besonders aus der bei 144,5—146° siedenden in großer Menge erzeugt wird, so ist ersichtlich, daß auch das α -Pinolen bei der Reaktion von Bertram und Walbaum Isofenchylalkohol liefert.

d) *Die Bildung von Isofenchylalkohol aus Isopinen.*

Das aus den mit Permanganat nicht behandelten Rohpinolen-Fractionen 141—143° sowie 143—145° über das Chlorwasserstoffadditionsprodukt desselben, $C_{10}H_{17}Cl$, mittelst Anilin erhaltene rohe Isopinen ergab folgende Fraktionen:

Aus der Fraktion 141—143°: Aus der Fraktion 143—145:		
153—154°	6 g	4 g
154—156	23	28
156—158	8	5
158—160	2	—
Rückstand	1	—

Die entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt. Aus der Hauptfraktion 154—156° wurden 25 g mit 57 g Eisessig und 2,5 g 50 prozentiger Schwefelsäure 3 Stunden bei 60—70° erhitzt, wobei eine homogene Lösung erhalten wurde. Der entstandene Ester wurde wie gewöhnlich isoliert und verseift, sowie der erhaltene dickflüssige Alkohol bei 11 mm destilliert. Es gingen 1. bei 85—87° 2 g, 2. bei 87—90° 10 g, 3. bei 90—95° 5 g über; der Rest wog 2 g. Die Fraktion 1 wurde im Eischranke gar nicht, die Fraktion 2 zum Teil, die Fraktion 3 aber vollständig fest. Nach dem Absaugen auf einer Tonplatte schmolz das feste zunächst bei 38—39°, nach dem Umschmelzen bei 42—43°. Der Geruch gleicht

dem des d,l-Isofenchylalkohols völlig, eine Mischprobe mit dem letzteren schmolz bei 43°. Mit Carbanil wurde, in der früher erwähnten Weise (aus 0,5 g des Alkohols und 0,4 g Carbanil), ein *Phenylurethan*, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$ erhalten, welches aus leichtsiedendem Petroläther in feinen Nadeln vom Schmelzp. 94—95° krystallisierte; beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 95—96°. Mit dem früher erhaltenen Phenylurethan aus dem Pinolen trat keine Schmelzpunkts-erniedrigung ein. *Es lag also sicher Isofenchylalkohol vor.*

Dies wurde noch dadurch erhärtet, daß 5 g des bei 87—90° siedenden Alkohols, mit 28 g Kaliumpermanganat und $\frac{1}{2}$ Liter Wasser bei 80—90° oxydiert, eine bei 173° bis 174° schmelzende Säure lieferten, die mit Acetylchlorid ein Anhydrid vom Schmelzp. 94—95° ergab. Das Anhydrid zeigte beim Erwärmen den für das Anhydrid der Isofenchocamphersäure eigentümlichen, scharfen Geruch.

Als auch die Isopinenfraktionen 152—154° bzw. 156—158° der Bertramschen Reaktion unterzogen wurden, so entstand, bei der Verarbeitung in der obigen Weise, in beiden Fällen der bei 43—44° schmelzende Alkohol in überwiegender Menge. Der Alkohol gab ferner in beiden Fällen mit Carbanil das bei 95—96° schmelzende, charakteristische *Urethan*, und bei der Permanganatreaktion erhielt ich, event. über das bei 94—95° schmelzende, leicht zu identifizierende Anhydrid, die d,l-Isofenchocamphersäure vom Schmelzp. 174—175°. Der feste Alkohol sott unter gewöhnlichem Druck bei 200—202° (Wallach gibt 201—202° an).

Aus diesen nur kurz beschriebenen Versuchen läßt sich als eine feststehende Tatsache entnehmen, daß *bei der Hydratisierung* des aus den beiden Pinolenen entstehenden Gemenges von Fenchenen, *welches hauptsächlich aus dem Isopinen besteht, d,l-Isofenchylalkohol als Hauptprodukt entsteht.* Seine Bildung, welche durch sukzessive Wasseranlagerung und -abspaltung erklärt werden kann,

läßt sich, wenn man wieder β -Pinolen als Zwischenprodukt annimmt, in folgender Weise veranschaulichen:

In ähnlicher Weise ließe sich auch der von Bertram und Helle¹⁾ entdeckte und von Wallach²⁾ bestätigte Übergang von D-l-Fenchon in Isofenchylalkohol am einfachsten erklären.

2. Die Isofenchocamphersäure und ihr Abbau.

a) Darstellung und Reinigung der Isofenchocamphersäure.

Bei der Darstellung größerer Mengen der Säure führt man, der im vorigen Abschnitt beschriebenen Untersuchung der verschiedenen Pinolenfraktionen gemäß, die bei 140—150° siedenden, aber ziemlich scharf fraktionierten Terpene, die bei der Entchlorung der Pinenchlorhydratmutterlaugen entstehen, zunächst nach Bertram und Walbaum — und zwar unter Anwendung der Materialien im Verhältnis: 100 g Terpene, 250 g Eisessig und 10 g 50 prozentige Schwefelsäure — bei 60—70° in das Acetat über. Sowohl α - wie β -Pinolen gehen hierbei hauptsächlich in den Ester des Isofenchylalkohols, mit kleinen Mengen des Acetates vom Fenchylalkohol vermengt, über. Wegen des Vorhandenseins des bei 149°

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

²⁾ Diese Annalen 362, 191 (1908).

siedenden Bornylens darf man nicht länger als 3 Stunden erwärmen, wobei das genannte Terpen größtenteils intakt bleibt; zuweilen sieht man Krystalle von demselben in den Kühler aufsublimieren. Auch wenn das Bornylen zum kleineren Teil hydratisiert wird, so läßt sich das erhaltene Isoborneol bzw. Borneol — es tritt nämlich stets ein Gemenge von beiden auf — nachher nur bis zum Campher oxydieren; Camphersäure, welche die Isos-fenchocampfersäure verunreinigen könnte, wird durch Kaliumpermanganatlösung in der Kälte nie gebildet.

Von dem Rohacetat kann man bei der obigen Terpenmenge bis auf 120 g erhalten. Es wird sogleich mit 48 g Kali und 240 g Alkohol kochend verseift, bis nach etwa 3–4 Stunden eine mit Wasser verdünnte und erwärmte Probe keinen Estergeruch mehr zeigt; dann wird der Alkohol im Wasserbade abdestilliert. Zum warmen Rückstand werden etwa 3 Vol. warmer Kochsalzlösung gegeben, der Rohalkohol absepariert und mit Kali getrocknet. Nachher wird bei gewöhnlichem Druck fraktioniert und der bei 190–206° siedende Anteil, der etwa 80 g wiegt, angewandt.

Zur Oxydation werden je 25 g Alkohol mit einer Lösung von 20 g Kali in 300 g Wasser in eine 3-Literflasche eingeführt, und nach Zusatz einer *kalten* Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser kräftig umgeschüttelt, bis nach einiger Zeit Entfärbung eintritt. Nachher wird dieselbe Menge kalter Permanganatlösung (50:1000) nochmals zugegeben und wieder ohne Erwärmung an dem Schüttelapparat 10–12 Stunden bewegt. Hierbei tritt keine Entfärbung mehr ein. Nachher wird 20 g Sprit zugegeben und nach kurzem Umschütteln vor der Hand über Nacht stehen gelassen.

Die nun entfärbte Flüssigkeit destilliert man (in 2 Portionen) mit Wasserdampf, bis der Ketongeruch fast verschwunden ist, filtriert heiß und kocht den Manganschlamm nochmals mit 1 Liter Wasser unter Einleiten von Wasserdampf durch. Die vereinigten Filtrate werden

mit Salzsäure zur schwach alkalischen Reaktion neutralisiert, auf etwa 250 ccm verdampft, vom Kaliumchlorid filtriert und mit konz. Salzsäure bis zum deutlich sauren Geschmack versetzt. Die Isofenchocamphersäure fällt hierbei körnig oder feinpulverig aus. Vor dem Filtrieren läßt man einige Stunden im Eisschrank stehen und wäscht auf dem Filter zweimal mit kaltem Wasser nach. Die Rohsäure, welche 16—18 g wiegt, enthält etwas Kaliumchlorid und Kieselsäure, aber auch organische Säuren in kleiner Menge, von denen sie allerdings durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser befreit werden kann, doch erleidet man hierbei recht erhebliche Verluste.

Durch Destillation, welche unter Anhydridbildung erfolgt, gelangt man schneller und sicherer zum Ziele. 50 g der Säure werden, unter Einleiten von Kohlensäure, aus einer kleinen tubulierten Retorte oder einem geeigneten Fraktionierkolben vorsichtig geschmolzen. Bei gesteigerter Temperatur gehen Wasserdämpfe, denen einige Tropfen des mit den Wasserdämpfen flüchtigen Anhydrids beigemengt sind, in die gekühlte Vorlage über. Wenn die Wasserbildung aufgehört hat, wird die Temperatur gesteigert, und bei 290—292° destilliert das Anhydrid, dessen Dämpfe äußerst stark riechen, als fast völlig farbloses und bald erstarrendes Öl über. Der Schmelzpunkt des destillierten Anhydrids liegt bei 91—92°.

Zur Rückverwandlung in die Säure wird das Anhydrid in warmer 10 prozentiger, am besten titrierter Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge konz. Salzsäure ausgefällt. Sie wird so von vornherein von Kochsalz frei erhalten und ist so für die meisten Zwecke gut anwendbar. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser, eventuell unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig, ist die Säure völlig rein.

b) *Eigenschaften der d,l-Isfenchocamphersäure.*

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich und schmilzt bei 175°. Kochendes

Benzol sowie Äther nimmt sie nur schwer auf, in Petroläther ist sie unlöslich. Alkohol löst die Säure schwer, aus der Lösung wird sie wieder mit Wasser in Form von Aggregaten zusammengewachsener Blätter abgeschieden. Die Krystalle aus heißem Wasser bilden Prismen mit schiefer Abstumpfung oder rhomboedrische Blätter, die oft unsymmetrisch ausgebildet sind.

Analysen der Säure sind schon im Abschnitt 1 des experimentellen Teils angeführt worden.

Das leicht lösliche Ammonsalz krystallisiert in Drusen oder großen, dicken Tafeln; in seiner Lösung erzeugen Calciumchlorid bzw. Bariumchlorid keine Fällung. Kupfersulfat gibt einen blaugrünen Niederschlag, der in viel kaltem Wasser löslich ist. Mit Silbernitrat entsteht eine weiße Fällung, die beim Erhitzen körnig wird, sowie sich dabei etwas löst und beim Erkalten wieder flockig gefällt wird.

Eine 10 prozentige Lösung der Säure in absolutem Alkohol war kurz nach der Bereitung *inaktiv*. 100 g Wasser lösen bei 22° 0,2119 g der Säure.

Bei der Titrierung mit $\frac{1}{2}$ -Kalilauge entsprachen je 0,1000 g der Säure 0,05476, 0,05700 sowie 0,05588 g KOH. Für eine zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$ berechnet sich 0,05616 g KOH.

Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_{14}O_4Ca$, bestätigte die Basizität. Es wurde durch Zusatz von Kalkmilch zur heißen Lösung der Säure, Ausfällen der kochenden Lösung mit Kohlensäure und Eindampfen der Lösung als eine in Wasser leicht lösliche Masse erhalten. Aus der kalt gesättigten Lösung schieden sich beim Erwärmen kleine Krystalle ab, die bei 105—110° getrocknet wurden. Die Analyse ergab Ca 16,50 Proz. statt der für $C_{10}H_{14}O_4Ca$ berechneten 16,80 Proz.

Das Ca-Salz wurde in größerer Menge (aus 30 g Säure) dargestellt, um sein Verhalten *bei der trocknen Destillation* zu studieren. Es wurde, mit Eisenfeile gemischt, in einer Retorte erhitzt. Das braune, stark empyreumatisch riechende Öl destillierte ohne Konstanz bis 235°, wobei

Zersetzung eintrat. Das Destillat wurde bei 100—150°, 150—200°, sowie 200—235° getrennt aufgefangen. Die beiden letzteren Fraktionen wurden in wäßrig alkoholischer Lösung mit Semicarbazid, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann längere Zeit bei 60—70°, behandelt. Auf Zusatz von Wasser entstanden ölige Abscheidungen, aus denen auch nach längerem Stehen kein Semicarbazon isoliert werden konnte. *Die Bildung eines ringförmigen Ketons konnte also bei der Destillation nicht nachgewiesen werden.*

Anhydrid der cis-Isfenchocamphersäure, $C_{10}H_{14}O_3$. Dieser für die Säure sehr charakteristische Abkömmling ist schon im vorigen mehrmals beschrieben worden. Er kann sowohl durch Destillation (s. o.), sowie durch Einwirkung von Acetylchlorid (vgl. voriges Kapitel) erhalten werden. Bei Anwendung der letzteren Methode übergießt man einfach in einem lose verschlossenen Kolben die trockne Säure mit etwa der zweifachen Menge des Chlorids, läßt einige Stunden stehen, verdunstet die filtrierte Lösung in einem flachen Gefäß und läßt sie in einem gut ziehenden Abzuge, wobei sich zentimetergroße, etwas schiefe Rhomboeder abscheiden, zuletzt unter Reiben verdunsten. Die trockne Masse, welche noch nach Essigsäure riechen kann, wird zur Reinigung am besten in wenig Alkohol unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten scheiden sich von neuem große, wasserhelle Rhomboeder aus, die schließlich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Oft beobachtet man außerdem die unter Zwillingsbildung entstandenen, briefkuvert-ähnlich zusammengewachsenen, derben Platten, welche oben genannt wurden. Mehr als 2—3 g darf man, wegen der im Vergleich mit gewöhnlichem Camphersäureanhydrid relativ leichten Aufspaltbarkeit des Anhydridringes, nicht auf einmal umkrystallisieren. Bei größeren Mengen löst man es in wenig Benzol und fällt nacher mit Petroläther aus.

0,1616 g gaben 0,3954 CO_2 und 0,1145 H_2O .

0,1780 g „ 0,4314 CO_2 „ 0,1266 H_2O .

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$	Gef.
C	65,88	65,73 66,09
H	7,76	7,87 7,90

Beim Kochen mit Wasser schmilzt das Anhydrid zunächst und verflüchtigt sich aber dann mit den Wasserdämpfen unter Verbreitung eines sehr scharfen, zu Tränen reizenden Geruches. Schließlich geht es in die Säure über. Sodalösung bewirkt, im Gegensatz zu dem Verhalten des gewöhnlichen Camphersäureanhydrids, schon in der Kälte die Bildung der Säure. Mit Anilin liefert das Anhydrid die

Anilsäure, $C_8H_{14}(CO_2H)(CO.NH.C_6H_5)$. 1 g Anhydrid wurde in wenig kochendem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g (2 Mol.) in etwas Alkohol gelöstem Anilin versetzt. Die Lösung schied, auf dem Wasserbade verdunstet, ein in Wasser fast unlösliches Anilinsalz der Anilsäure ab. Diesem wurde eine Mischung von Alkohol und etwas konz. Salzsäure zugegeben, die Lösung filtriert und mit Wasser versetzt. Dabei krystallisierte reine nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei 191–192° schmelzende Anilsäure in Form an den Enden verzweigter, feiner Nadeln.

0,1303 g gaben 6,03 cem Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{21}NO_3$	Gef.
N	5,09	5,24

Diäthylester der Isofenchocampfersäure, $C_8H_{14}(CO_2C_2H_5)_2$. 5 g Anhydrid wurden in 20 g absolutem Alkohol gelöst und trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die darauf kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzte Lösung wird mit Kochsalzlösung gefällt und in Äther aufgenommen. Der Rückstand der mit Soda und Wasser gewaschenen und mit Calciumchlorid getrockneten Lösung wurde destilliert, wobei der Ester unter Luftdruck bei 267–268° übergang.

0,2199 g gaben 0,5276 CO_2 und 0,1852 H_2O .

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$	Gef.
C	65,63	65,43
H	9,37	9,37

Spez. Gewicht $d_4^{20} = 1,0054$; $n_D^{20} = 1,44626$, woraus $MR = 67,97$. Für die gesättigte Verbindung $C_8H_{14}(CO_2C_2H_5)_2$ berechnet sich $MR = 67,86$.¹⁾ Hieraus ergibt sich, daß die Isofenchocamphersäure eine gesättigte Verbindung und folglich monocyclisch gebaut ist.

Beim Ansäuern der zum Waschen angewandten Sodalösung wurde ein saurer Äthylester als Öl genommen, das unter teilweiser Zersetzung bei $289-292^\circ$ sott und nachher wieder in Soda fast vollständig löslich war. Es hatte sich nur in kleinerer Menge ein fester Körper gebildet, der nicht weiter untersucht wurde aber vermutlich aus dem Anhydrid bestand.

Ein saurer Methylester, von denen es wie bei der Camphersäure zwei geben muß, wurde dargestellt durch Behandlung des Anhydrids unter Kühlung mit Methylalkohol, worin die berechnete Menge von Natrium aufgelöst worden war. Nach Verdunsten der Lösung wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt, und das Öl in Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des Äthers, zuletzt im Vakuum, wurde der sehr schwerflüssige Rückstand analysiert.

0,2154 g gaben 0,4877 CO_2 und 0,1646 H_2O .

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_4$	Gef.
C	61,68	61,75
H	8,41	8,49

Nach einigen Wochen erstarrte das Öl zu einer festen Masse. Durch Ausspritzen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser wurden rektanguläre, in den Enden gespaltene Prismen vom Schmelzpunkt $72-74^\circ$ erhalten.

c) *Sterische Umlagerung der cis-d,l-Isofenchocamphersäure.*

Da die Säure durch Oxydation eines bicyclischen Ketons bei niedriger Temperatur entstanden war, so

¹⁾ Als diese Zahl schon bestimmt worden war, teilte Semmler neulich [Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2011 (1911)] eine Bestimmung der MR. für den Methylester der aktiven l-Komponente der Säure mit. Dabei wurde 58,72 gefunden, berechnet für den gesättigten Ester 59,16. Auch diese Zahl, obwohl weniger genau, bestätigt unseren Befund.

stellte sie die *cis-Modifikation* dar, was durch ihre leichte Anhydrierbarkeit bewiesen wurde. Wie andere cyclische Dicarbonsäuren mußte sie sich sterisch umlagern lassen. Dies gelang leicht nach der früher bei den Camphersäuren angewandten Methode.¹⁾

5 g der *cis*-Säure (gewöhnliche d,l-Isofenchocamphersäure) wurden mit einer Mischung von 12,5 g Eisessig und ebensoviel Chlorwasserstoffsäure ($d = 1,20$) 10 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs kein Druck. Der etwas dunkelgefärbte Inhalt, worin ein Teil des Produktes krystallinisch vom Schmelzp. $141-148^{\circ}$ ausgeschieden war, wurde auf dem Wasserbade eingedampft, zerkleinert und nach dem völligen Trocknen an der Luft mit 10 g Acetylchlorid in einer lose verkorkten Flasche übergossen. Nach einigen Stunden war Lösung eingetreten; die filtrierte Flüssigkeit wurde auf einem großen Uhrglase verdunstet, und der krystallinische Rückstand, feingepulvert, einen Tag im Vakuum über Kalk weiter getrocknet. Nachher wurde wenig Wasser zugesetzt, mit Eis und Kochsalz stark gekühlt und mit eiskalter 5 proz. Sodalösung etwa 5 Minuten geschüttelt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr zu bemerken war. Die gebildete *trans*-Säure ging hierbei in Lösung, während das unter diesen Umständen gegen Soda fast völlig beständige Anhydrid der nicht umgelagerten *cis*-Säure zurückblieb. Es wurde schnell abgesaugt und wog gewaschen und getrocknet 2,55 g. Beim Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol wurden klare, bei $94-95^{\circ}$ schmelzende Krystalle erhalten, welche, mit Wasser erhitzt, scharf riechende Dämpfe abgaben und, in Natronlauge aufgelöst, die ursprüngliche bei $174-175^{\circ}$ schmelzende *cis*-Säure lieferten.

Aus dem eiskalten Filtrate fielen mit Salzsäure 1,5 g einer Säure in Form dicker, bald krystallisierender Tröpfchen aus. Die abgeschiedenen Krystalle, welche

¹⁾ Acta Soc. scient. Feun. 21, Nr. 5, S. 100 (1895); diese Annalen 316, 217 (1901).

bei 167—169° schmolzen, wurden aus heißer 8 prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, wobei während des Erkaltes beim eventuellen Trübwerden noch einige Tropfen Eisessig zugegeben wurden. Es schieden sich große, ziemlich glänzende, schief zugespitzte Blättchen aus, die bei 169—170,5° konstant schmolzen. Die Mischprobe (Schmelzpt. etwa 153°) ergab, daß die Säure von der ursprünglichen cis-Säure verschieden war.

Es liegt folglich die *d,l-trans-Isofenchocampfersäure* vor, welche also, wie bei der Campfersäure, niedriger schmilzt als die cis-Form. Doch ist die Unterschied im vorliegenden Falle nur unbedeutend. Die *Löslichkeit* der trans-Form ist, wie gewöhnlich, wenn auch nur unbedeutend, kleiner als die der cis-Form, wie folgende Versuche nach 5½ stündigem Schütteln der Säuren mit Wasser an der Maschine bei 22° ergaben.

trans-Form: 8,9118 g Lösung enthielten 0,0134 g Säure: 100 g Wasser hatten 0,1506 g der Säure gelöst.

cis-Form: 13,05 g Lösung enthielten 0,0276 g Säure: 100 g Wasser hatten 0,2119 g der Säure gelöst.

0,1501 g *trans-Säure* gaben 0,3320 CO₂ und 0,1049 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₄	Gef.
C	60,00	60,32
H	8,00	7,77

0,0234 g Säure verbrauchten 2,3 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH, entsprechend 0,0129 g KOH; berechnet 0,0131 g.

Die *d,l-trans-Säure* wurde ferner, wenn auch nicht in reinem Zustande, neben der cis-Säure, anscheinend bei der Reduktion der α -Brom-cis-iso-fenchocampfersäure mit Zink und Eisessig erhalten, worüber Näheres weiter unten. Schließlich mußte dieselbe Säure auch durch Zusammenmischen gleicher Teile der beiden noch unbekannten aktiven trans-Isofenchocampfersäuren erhalten werden, die in der obigen Weise aus den aktiven cis-Säuren darstellbar sind. Diese Versuche werden vorbehalten.

d) *Bromierung der cis-Isosphenocamphersäure.*

(Mitbearbeitet von Hrn. Mag. phil. W. Sjöström.)

Die dafür ausgearbeitete Methode stimmt fast vollständig mit der für die Bromierung der Camphensäure früher¹⁾ angegebenen überein. Zu einem Vorversuch wurde etwas Brom (etwa 3—5 g) in einer dünnwandigen tarierten Glaskugel eingeschmolzen und gewogen, welche dann in ein Einschmelzrohr eingeführt wurde, worin das darin vorher bereitete flüssige Einwirkungsprodukt von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Säure, beide auf die anzuwendende Brommenge berechnet, vorhanden war. Nach Zerschmelzen des Rohres wurde die Kugel zertrümmert und das Gemisch im kochenden Wasserbade so lange (gewöhnlich 3—5 Stunden) erhitzt, bis nur noch Spuren von Bromdämpfen zu bemerken waren. Nach dem Öffnen wurde der Inhalt wie bei dem folgenden, *im offenen Gefäß* ausgeführten Versuch behandelt.

25 g vakuumtrockne Säure (1 Mol.) wurden mit 52 g Phosphorpentachlorid in einer untubulierten Retorte von etwa 1 l Inhalt zusammengemischt. Beim Nachlassen der bald eintretenden Reaktion wird mit einer kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, bis der Inhalt homogen geworden ist. Dem kalten Reaktionsprodukt wurden 23 g trocknes Brom (1 Mol. + 3 g) zugeführt. Die Retorte wird nachher mit einem langen, vermittelt der a. a. O. beschriebenen Asbestpapierpackung vereinigten und mit einem CaCl_2 -Rohr versehenen Kühler verbunden. Dann wird sie auf dem Wasserbade auf kleiner Öffnung (von etwa 3 cm) erhitzt, bis nach etwa 3—4 Stunden der Inhalt nur noch gelblich gefärbt ist. Derselbe wird auf $\frac{1}{2}$ kg fein verteiltes Eis in eine Flasche gegossen und damit nach Zusatz von etwas schwefliger Säure fleißig bewegt, bis kein Phosphoroxychlorid mehr zu riechen ist. Erwärmung darf in keinem Falle stattfinden. Das schwerflüssige bromierte Chlorid wird in möglichst wenig Äther

¹⁾ Diese Annalen 375, 363 (1910).

aufgenommen, der nach dem kurzen Trocknen mit Calciumchlorid abdestilliert wird, worauf der Rückstand sofort nach dem Erkalten im lose verstopften Kolben mit etwa 2 Vol. Ameisensäure (95 Proz.) vermischt wird. Beim Stehen bei Zimmerwärme während 2—3 Tagen findet die Hydrolyse des Chlorids zur α -bromierten Säure statt. Am ersten Tage krystallisiert schon die größte Menge derselben unter Bromwasserstoffentbindung aus. Nachher wird über Nacht im Eisschrank abgekühlt und die Säure scharf abgesaugt, sowie 2 mal mit wenig Ameisensäure nachgewaschen, dann die getrocknete bromierte Säure gepulvert und mit wenig Ameisensäure ausgekocht, heiß filtriert und nachgewaschen. Der Schmelzpunkt liegt nun bei 208—209°. Die reine Säure, welche entweder durch Umkrystallisieren aus heißer Ameisensäure oder durch Ausspritzen der Lösung in Aceton mit Wasser erhalten wird, schmilzt bei 209—210°. Zu den meisten Zwecken ist ein Umkrystallisieren unnötig.

0,1866 g gaben nach Carius 0,1248 AgBr.

0,2584 g wurden in Natriumalkoholat aufgelöst und verbrauchten nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade und Neutralisieren mit Salpetersäure 9,3 cem $\frac{1}{10}$ -Silberlösung.

Ber. für $C_{10}H_{12}BrO_4$

Gef.

Br

28,67

28,46

28,78

Die Ausbeute an bei 208—209° schmelzender Säure beträgt 18—23 g aus 25 g Isofenchocamphersäure. Beim Verdunsten der Mutterlaugen bei gewöhnlicher Temperatur wurden sukzessive Fraktionen erhalten, die bei 198—204°, bei 192°, etwa bei 180° sowie bei 140—175° schmolzen.

Ein *Anhydrid der α -Bromisofenochamphersäure* entstand bei der Behandlung von 0,4 g der Säure mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Die Einwirkung war sehr träge und erst nach 64 Stunden beendet. Nach dem Verdunsten des Acetylchlorids und der Essigsäure, zuletzt im Vakuum über Kalk, wurde in Äther gelöst; beim Verdunsten wurden lange Nadeln oder Prismen erhalten, die bei 97° schmolzen.

0,1000 g gaben 0,0714 AgBr.		
Ber. für $C_{10}H_{13}BrO_2$		
Br	30,63	Gef. 30,38

Auch durch direktes Bromieren des Isofenchocamphersäureanhydrids (Schmelzp. 95°) mit der berechneten Menge Brom im Rohr im Wasserbade, wobei die Bromfarbe nach 2 Stunden verschwunden war, wurde dasselbe bei 97° schmelzende Produkt erhalten. Die Mischprobe mit den früher erhaltenen Krystallen aus der α -bromierten Säure ergab keine Schmelzpunktsdifferenz.

Der *Diäthylester* der α -Bromisofenchocamphersäure wurde dargestellt durch Eintröpfeln des in oben angegebener Weise durch Bromieren aus dem Chlorid der Isofenchocamphersäure erhaltenen bromierten Chlorids in die fünffache Menge von absolutem Alkohol. Nachher wurde $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann auf Eis gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Kochsalzlösung sowie Wasser gewaschene und mit Calciumchlorid getrocknete Lösung wurde von Äther befreit und im Vakuum (5 mm) destilliert. Der Ester ging dabei bei 155 — 156° als dickliches Öl über, dessen spez. Gewicht mit der Mohrschen Wage zu $d_{15}^{15} = 1,2425$ bestimmt wurde.

0,1592 g gaben nach Carius 0,0877 AgBr.		
Ber. für $C_{14}H_{23}BrO_4$		
Br	23,88	Gef. 23,44

Eine *stereomere α -Bromfenchocamphersäure* wurde, beim Verarbeiten der am niedrigsten schmelzenden Bromierungsprodukte, aus der Mutterlauge der bei 208 — 209° schmelzenden α -bromierten Säure erhalten. Als das Material in etwa der fünffachen Menge 95 prozentiger Ameisensäure aufgelöst wurde, krystallisierte beim Abkühlen ein bei 195 — 205° schmelzender Teil. Beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge wurden weitere, bei 156 bis 162° schmelzende Krystalle erhalten. Aus der Fraktion vom Schmelzp. 140 — 175° wurden in gleicher Weise Anteile erhalten, die bei 170 — 190° bzw. 137 — 152° schmolzen.

Beim fortgesetzten 2—3 maligen Umkrystallisieren der niedrig schmelzenden Teile der beiden Fraktionen wurde eine kleinere, bei 160—162° konstant schmelzende Fraktion erhalten.

0,1741 g gaben 0,1178 AgBr.

Gefunden: Br 28,79.

Folglich liegt hier eine zweite und — da nur ein einziges Bromatom in die Säure eingeführt werden konnte (s. u.) — stereomere Modifikation der α -bromierten Säure vor.

Behandlung der Isofenchocamphersäure mit überschüssigem Brom. 3,12 g Isofenchocamphersäure wurde, in der eingangs angegebenen Weise, nach der Behandlung mit Phosphorchlorid mit 4 At. Brom (4,9906 g) eingeschmolzen. Nach 24 stündigem Erhitzen war sehr viel Brom noch vorhanden. Bei der Verarbeitung des entbromten und von Phosphoroxychlorid befreiten Chlorids mit Ameisensäure ließ sich ein krystallisiertes Produkt nur schwierig erhalten. Schließlich gelang dies in der Form sphärolithartiger Krystalle, die in Soda vollständig löslich waren und bei 195° schmolzen.

0,2042 g gaben 0,1416 AgBr.

	Ber. für	Gef.
	$C_{10}H_{15}BrO_4$	$C_{10}H_{14}Br_2O_4$
Br	28,67	44,69
		29,50

Der Bromgehalt und Schmelzpunkt zeigen an, daß hier hauptsächlich die gewöhnliche, bei 209—210° schmelzende α -bromierte Säure in etwas verunreinigter Form vorlag. Folglich liegt nur dem einen Carboxyl α -ständiger Wasserstoff benachbart.

Reduktion der bei 209—210° schmelzenden α -Bromiso-fenchocamphersäure. Dieser Versuch war sehr wichtig, weil daraus sich entnehmen ließ, ob die letztere Säure ohne Umlagerung bei der Bromierung entstanden war, und ob sie folglich als zuverlässiges Ausgangsmaterial für die weiteren daraus erhaltenen angesehen werden konnte. Andererseits war es von Interesse zu erfahren, ob eine sterische Umlagerung wieder bei der Resub-

stitution von Brom gegen Wasserstoff stattfinden würde. In der Tat wurde cis-Isufenchocamphersäure zurück-erhalten; die trans-Säure konnte dagegen nicht ein-wandsfrei nachgewiesen werden.

5,5 g der bromierten Säure wurden in 25 g Eisessig gelöst und Zinkwolle zugesetzt. Beim Umschütteln trat kräftige Erwärmung ein, weshalb die Temperatur durch Kühlen bei etwa 50—60° gehalten wurde. Schließlich wurde $\frac{1}{3}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und in der Wärme ver-dunstet, wobei ein gelber, leimartiger Rückstand er-halten wurde, welcher mit wenig Wasser und Salzsäure eine körnige, weiße Säure vom Trockengewicht 3,5 g ergab. Diese wurde getrocknet und mit Acetylchlorid usw. behandelt, wie oben für die sterisch umgelagerte Iso-fenchocamphersäure erwähnt worden ist. Mittels kalter verdünnter Sodalösung resultierte ein Anhydrid vom Schmelz-p. 94—95°, das beim Erhitzen mit Wasser den bekannten scharfen Geruch verbreitete und mit Natron-lauge eine Säure vom Schmelz-p. 174—175° lieferte, die mit reiner cis-d,1-Isufenchocamphersäure vermengt, keine Schmelzpunktsdifferenz zeigte. Aus der Sodalösung wurde die nicht anhydrierte Säure abgeschieden. Sie wog 0,65 g und schmolz bei 148—150°. Auch nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Essigsäure gelang es jedoch nicht, den Schmelzpunkt höher als auf 158° zu bringen. Dieses Resultat beruht wohl darauf, daß ein Teil der α -bro-mierten Säure bei der Einwirkung von Zink in das Zink-salz übergeht, welches dann, wie das Natrium- bzw. Bariumsalz (siehe unten), teils α -Oxysäure, teils Dehydro-säure, teils auch die ungesättigte einbasische Isofencho-lauronolsäure, $C_9H_{14}O_2$, bildet; diese werden dann der trans-Säure beigemennt. Tatsächlich riecht die sich leicht ölig ausscheidende, bei der Reduktion erhaltene Säure nach einbasischer Säure und reagiert in Soda mit Permanganat als ungesättigt.

e) *Einwirkung von Basen auf α -Bromisofenchocamphersäure vom Schmelzp. 208—209°.¹⁾*

1. *Einwirkung von Soda.* Aus der Lösung in überschüssiger Sodalösung wird die bromierte Säure nur dann unverändert ausgefällt, wenn man die Operation schon nach ein paar Minuten vornimmt. Beim Stehen der Lösung und noch schneller beim Kochen derselben tritt Zersetzung in der im theoretischen Teil beschriebenen Weise ein.

20 g (1 Mol.) der bei 208—209° schmelzenden α -bromierten Säure wurden in einer Lösung von 15,5 g (2 Molen) Soda in 80—100 ccm Wasser in der Kälte gelöst, filtriert und etwa 2 Stunden im Wasserbad erhitzt. Nachher wurde eine zum Ausfällen ungenügende Menge Salzsäure zugesetzt, und da die Lösung deutlich nach Lauronolsäure roch, mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging als Öl eine in dem Kühler bzw. der Vorlage später fest werdende, in langen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln krystallisierende Säure (0,8 g) über, die bei 44—45° schmilzt. Der Geruch dieser als

Isfencholauronolsäure, $C_8H_{13}.CO_2H$,

bezeichneten Säure erinnerte an den der Lauronolsäure, die u. a. bei der Behandlung von α -Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser²⁾ bzw. Soda³⁾ erhalten wird, völlig.

0,1337 g gaben 0,3456 CO_2 und 0,1088 H_2O .

	Ber. für $C_8H_{14}O_2$	Gef.
C	70,13	70,49
H	9,09	9,04

0,05 g Säure verbrauchten 6,25 ccm $\frac{n}{20}$ -Natronlauge; berechnet für $C_8H_{13}.CO_2H$ 6,49 ccm.

0,5 g nahm, in 3 g Chloroform aufgelöst, beim Abkühlen 0,52 g Brom, d. h. genau die für 2 Br berechnete Menge auf. Im Reaktionsgefäß traten kurze, spulenförmige

¹⁾ Die im nachfolgenden angeführten Analysen wurden von meinem Privatassistenten Hrn. Mag. Phil. J. Östling ausgeführt.

²⁾ Fittig und Woringen, diese Annalen 227, 1 (1885).

³⁾ Aschan, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3504 (1894).

Prismen auf, die beim Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst wurden; gleichzeitig fand Bromwasserstoffentwicklung statt. Der Rückstand war krystallinisch und fast farblos. Beim Auflösen in Eisessig zum Umkrystallisieren trat indes Zersetzung unter Abgabe von mehr Bromwasserstoff und Dunkel-färbung ein. Ob in den Krystallen ein Bromlacton, $C_9H_{13}BrO_2$, bzw. eine dibromierte Säure, $C_{10}H_{14}Br_2O_2$, vorliegt, konnte nicht ermittelt werden.

Die Isofencholauronsäure bildet beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat ein charakteristisches, in großen glänzenden Schuppen krystallisierendes *Calciumsalz*, zu dessen Darstellung eine nicht völlig reine Portion der Säure angewandt wurde. Wohl aus diesem Grunde fiel die Analyse des Salzes, obwohl es umkrystallisiert wurde, weniger genau aus.

0,088 g gaben 0,0132 CaO.

	Ber. für $(C_9H_{13}O_2)_2Ca$	Gef.
Ca	11,55	10,71

Gegen Mineralsäuren ist die Säure sehr empfindlich. Wenn sie bei ihrer Abdestillation aus dem angesäuerten Reaktionsprodukte nach der Einwirkung von Soda auf die α -Bromisofenchocamphersäure zugegen sind, so erstarrt das übergehende nicht mehr und ist auch nur teilweise in Soda löslich. Offenbar wird hierbei das dem Campholacton entsprechende *Isofenhocampholacton* gebildet.

Wenn keine molare Umlagerung stattfindet, welche in Anbetracht der Konstitution der gewöhnlichen Lauronsäure nicht unmöglich ist, hätte die Isofencholauronsäure die im vorliegenden Falle eindeutige Konstitution:

Nach dem Überdestillieren der letzteren Säure blieb im Kolben eine feste Säure vom Schmelzp. $140-150^{\circ}$ zurück, deren Menge sich beim späteren vollständigen Ansäuern noch vermehrte. Ich glaubte zunächst, daß ein Gemenge von α -Oxysäure und der entsprechenden Lactonsäure vorlag, fand aber bald, daß die Säure mit Permanganat kräftig reagierte, daß also wahrscheinlich auch eine *zweibasische ungesättigte Säure*, $C_{10}H_{14}O_4$, gebildet worden war. Um zunächst zu den gesättigten Komponenten zu gelangen, wurde die letztere wegoxydiert. 7 g von der Rohsäure, die in einer Gesamtmenge von 12,5 g entstanden war, wurde in Soda gelöst und zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 3 prozentiges Kaliumpermanganat in Portionen von 10 ccm allmählich zugegeben. Es wurden 155 ccm verbraucht, bevor die Farbe bestehen blieb. Nachher wurde filtriert, der Manganschläm mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Filtrate auf etwa 35 ccm eingedampft und mit Salzsäure ausgefällt. Die erhaltene Säure, welche 4,5 g wog, schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 184 bis 185° unter starker Gasentwicklung (Wasserabgabe: s. u.).

0,2004 g gaben 0,4120 CO_2 und 0,1338 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_6$	Gef.
C	55,55	56,07
H	7,41	7,42

0,05 g Säure verbrauchten 8,5 ccm n_{20} -Natronlauge, berechnet 9,26 ccm.

Die Säure war folglich zweibasisch. Es lag offenbar die *α -Oxyisofenchocampfersäure*, $C_8H_{13}(OH)(CO_2H)_2$, vor, welche jedoch in der angegebenen Weise nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden kann. Der Grund liegt darin, daß die der Rohsäure in großer Menge beigemengte tatsächlich vorhandene Dehydrosäure, $C_8H_{12}(CO_2H)_2$, wie der Beschreibung der letzteren (s. u.) zu entnehmen ist, bei der Behandlung mit Permanganat eine Abbausäure liefert, deren Schwerlöslichkeit die Trennung von der nicht angegriffenen α -Oxysäure erschwert.

In reinem Zustande wurde die letztere durch das folgende Verfahren erhalten, welches *eine quantitative Trennung der α -Oxysäure von der Dehydrosäure* ermöglichte. Es beruht auf *der verschiedenen Löslichkeit der Bariumsalze* der beiden Säuren in heißem Wasser.

Hat man mit Sodalösung die α -bromierte Säure zerlegt, so wird das nach der Entfernung der Isofencholaunolsäure mit Wasserdampf (s. oben) verbleibende Säuregemenge mit Ammoniak neutralisiert, etwas mehr als die berechnete Menge (1 Mol.) Bariumchlorid als Wasserlösung zugesetzt und das Ganze, obwohl ein Salz sich bald abscheidet, im Wasserbade völlig eingedampft. Mittelst sukzessive zugesetzter kleiner Mengen *heißen* Wassers löst man dann unter Umrühren das leicht lösliche Salz der Dehydrosäure auf, während das aus langen, schweren Nadeln bestehende Bariumsalz der α -Oxysäure fast ungelöst bleibt und abfiltriert werden kann. Durch Zusatz von Salzsäure zu der Mutterlauge konnte dann die Dehydrosäure, die auch in heißem Wasser schwer löslich ist, isoliert werden. Nach einem Umkrystallisieren unter Zusatz von Eisessig ist sie rein und schmilzt bei 189—190°. Das Salz der α -Oxysäure wird vorteilhaft, wegen der viel größeren Löslichkeit der letzteren, zuerst mit Soda in das Natriumsalz verwandelt und aus der eingedampften Lösung die Säure mit Salzsäure abgeschieden.

2. *Einwirkung von Bariumhydroxyd auf α -Bromisofenchocampfersäure.* Es zeigte sich bei den späteren Versuchen vorteilhafter, die α -bromierte Säure *direkt mit Bariumhydroxyd* zu behandeln und die Salze nachher nach folgendem Verfahren zu trennen:

15 g gepulverte, reine (bei 208—209° schmelzende) α -Bromisofenchocampfersäure werden in eine warme, filtrierte Lösung von $1\frac{1}{2}$ Mol. (27 g) krystallisiertem Bariumhydroxyd in etwa 120 g Wasser eingeführt. Nachher wird $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Abscheidung der schweren Nadeln des Bariumsalzes der

α -Oxysäure aufgehört hat. Zu der heißen, *noch alkalischen* Lösung wird dann konz. Salzsäure eben bis zur Neutralisation zugetröpfelt, darauf *heiß* filtriert, weil das genannte Salz schwerer in heißem wie in kaltem Wasser löslich ist und mit wenig heißem Wasser gewaschen (Trockengewicht des Salzes 10,4 g). Das Filtrat samt dem Waschwasser wird eingedampft, wobei eine weitere Menge (4,2 g) der dünnen, runden Nadeln desselben Salzes abgeschieden wird, das abfiltriert und gewaschen wird. Die Mutterlauge wird weiter eingedampft, bis sich das Salz der Dehydrosäure auf der Oberfläche als irisierende, bewegliche Haut abscheidet. Jetzt werden wenige Tropfen Wasser zum Auflösen der letzteren zugesetzt und die dritte Portion des vorigen Salzes abfiltriert. Das Filtrat enthält auch noch die kleine Menge des Bariumsalzes der oben angeführten *Isofencholauronsäure*. Um diese zu entfernen, wird mit wenig Salzsäure angesäuert und die letztere Säure mit Wasserdämpfen abdestilliert. Aus der restierenden Lösung im Destillierkolben läßt sich dann auf Zusatz von Salzsäure bis zum deutlich sauren Geschmack die später zu beschreibende *Dehydroisofenchocamphersäure* abscheiden. Sie wird nachher aus etwa 20 prozentiger Essigsäure umkrystallisiert.

α -Oxyisofenchocamphersäure, $C_8H_{13}(OH)(CO_2H)_2$.

Um diese Säure aus ihrem Bariumsalze rein abzuscheiden, wird letzteres gepulvert und mit der berechneten Menge Sodalösung ausgekocht, und die vom Bariumcarbonat abfiltrierte Lösung des Natriumsalzes auf ein kleineres Volumen eingedampft. Beim Versetzen mit der berechneten Menge Salzsäure fällt die Oxysäure in Form undeutlicher körniger Krystalle bzw. Blätter aus, die gegen Permanganat beständig sind und nach einmaligem Umkrystallisieren bei 185—186° unter starker Auftreibung der Schmelzflüssigkeit in der Capillare schmelzen. Wie weiter unten gezeigt wird, gibt die Säure dabei Wasserdampf ab und geht in die Lactonsäure über.

1. 0,1512 g der Säure verbrauchten 13,9 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH, entsprechend 0,0781 KOH; ber. für eine zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_5$, 0,07858.

2. 0,1504 g verbrauchten 13,9 ccm Kali, entsprechend 0,0781 KOH; ber. 0,07817 KOH.

0,1459 g gaben 0,2982 CO_2 und 0,1004 H_2O .

0,1426 g „ 0,2922 CO_2 „ 0,0922 H_2O .

0,1112 g „ 0,2256 CO_2 „ 0,0724 H_2O .

0,1017 g „ 0,2076 CO_2 „ 0,0667 H_2O .

Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$ Gef.

C	55,55	55,74	55,88	55,33	55,67
H	7,41	7,63	7,20	7,23	7,40

Bariumsalz, $C_{10}H_{14}O_5Ba + 2H_2O$. Dieses wichtige Salz, welches in heißem Wasser fast unlöslich, in kaltem ziemlich schwer löslich ist, bildet schwere, fettglänzende, dünne, zugespitzte Nadeln, welche dem aus Wasser abgeschiedenen Sublimat sehr ähneln.

0,9987 g, vakuumtrocken, verloren bei 110° 0,0901 g.

0,1026 g gaben 0,0614 $BaSO_4$.

0,1015 g „ 0,0608 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_5Ba + 2H_2O$

Gef.

H_2O	9,06	9,14
Ba	35,45	35,18 35,27

3. *Einwirkung von Bariumhydroxyd auf die niedriger schmelzende, stereomere α -Bromisofenchocampfersäure*. 1,5 g dieser Säure wurden wie oben mit einer Lösung von 3,0 g $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ in etwa 15 g Wasser im Wasserbade behandelt. Es wurden 0,95 g eines schwer löslichen Bariumsalzes erhalten, welches in ähnlichen langen Nadeln kristallisierte, wie das früher erhaltene. Aus demselben wurde eine bei 187° schmelzende Säure isoliert, die, mit der früheren Säure gemischt, bei 186° schmolz.

Durch Dampfdestillation der mit Salzsäure angesäuerten Mutterlauge des Bariumsalzes erhielt man aus dem Destillate mit Äther ein Öl, welches auf Zusatz der früher erhaltenen *Isofencholaurenolsäure* erstarrte. Die kleine Menge der auf einer Tonplatte abgesaugten Nadeln schmolz bei 42° , sie waren folglich mit der früher beschriebenen Säure (Schmelzp. $44-45^\circ$) identisch.

Aus dem Inhalt des Kolbens nach der Dampfdestillation wurde auf Zusatz von mehr Salzsäure als sofort erstarrendes Öl eine Säure abgeschieden, die permanganatungesättigt war und beim Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure bei 185° , also etwas niedriger schmolz, als die aus der bei $208-209^{\circ}$ schmelzenden α -bromierten Säure erhaltene Dehydroisofenchocamphersäure. In einer Mischprobe mit dieser wurde der Schmelzpunkt nicht erniedrigt.

Es waren folglich sämtliche drei Hauptbestandteile der Behandlung der bei $208-209^{\circ}$ schmelzenden α -bromierten Säure erhalten worden. Was die beiden ungesättigten Säuren betrifft, so war die Identität vorauszusehen, da bei dem Eintritt der doppelten Bindung die Asymmetrie am α -Kohlenstoff verschwindet. Dagegen hätte eine stereomere α -Oxyisofenchocamphersäure entstehen müssen. Aber auch dies wird im Lichte der bei der Wasserabspaltung aus dieser Säure gewonnenen Erfahrungen erklärlich, die unten beschrieben werden sollen.

Isofenchocamphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$.

Die α -Oxysäure (Schmelzp. $185-186^{\circ}$) gibt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Erhitzen über den Schmelzpunkt Wasser ab, unter Bildung einer *Lactonsäure*, die in der obigen Weise benannt wurde. Beim Erhitzen der Oxysäure mit der fünffachen Menge 20prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade während etwa 2 Stunden, bis eine Probe der Lösung, in der allmählich große, glänzende Krystalle entstanden waren, beim Abkühlen ohne Trübung krystallisierte, entsteht die Lactonsäure leicht. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser, worin die Säure ziemlich löslich war, wurden Blättchen vom Aussehen und Geschmack der Salicylsäure erhalten. Sie schmelzen bei 177° (ohne Gasentwicklung). Die Analyse ergab:

0,1337 g gaben 0,3456 CO_2 und 0,1088 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$	Gef.
C	60,61	60,74
H	7,07	7,09

0,1 g verbrauchten 10,1 ccm $\frac{n}{30}$ -Natronlauge; ber. 10,1 ccm.
Die Säure war demnach *einbasisch*.

Ähnlich verlief die Einwirkung auch unter Anwendung von 50 prozentiger Schwefelsäure, nur zeigte das Produkt in dem Falle schwachen Fettsäuregeruch. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure stieg der Schmelzpunkt auch hier auf 177° .

0,1303 g gaben 0,2905 CO_2 und 0,0800 H_2O .
Gef. C 60,8, H 6,82.

Die Lactonsäure entsteht leicht, wie Herr Stud. N. J. Toivonen fand, der mir bei den folgenden Versuchen behilflich war, auch *durch Schmelzen der Oxysäure im Ölbade* auf $180\text{--}190^{\circ}$, bis kein Wasserdampf mehr entweicht; zugleich wird allerdings auch etwas Kohlendioxyd abgegeben. Die farblose Schmelze wurde zuerst aus Wasser, ein zweites Mal aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Aus 1 g Oxysäure wurde in der Weise gewöhnlich 0,7 g Lactonsäure vom Schmelzpunkt 177° erhalten.

0,1625 g gaben 0,3615 CO_2 und 0,1014 H_2O .

	Ber.	Gef.
C	60,61	60,67
H	7,07	6,98

0,0521 g verbrauchten 0,01476 g titriertes KOH; ber. 0,01478 g.

Ferner wurde die Lactonsäure noch *durch Einwirkung von Chinolin auf die bei $208\text{--}209^{\circ}$ schmelzende α -Bromfenchocampfersäure* erhalten. 2 g der letzteren wurden unter Zusatz von 5 g Chinolin 2 Stunden bei 160° im Ölbade erhitzt. Das Produkt wurde nach dem Erkalten in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete Lösung hinterließ schöne Blättchen, die bei 177° schmolzen.

0,1 g verbrauchten 10,1 ccm $\frac{n}{40}$ -KOH-Lösung; ber. 10,1 ccm.

Diese Methode dürfte sich am besten als Darstellungsmethode eignen. Dehydroisofenchocampfersäure, welche

auch entstehen könnte, wird nicht gebildet, weshalb die Reaktion ausschließlich in der Richtung des nach rechts gerichteten Pfeiles geht:

Bariumsalz der Isofenchocamphersäure, $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. Beim Neutralisieren der verdünnten, kochenden Lösung der Säure mit Bariumcarbonat und Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation erhielt man das ziemlich schwerlösliche obige Salz, welches nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde.

0,6326 g, lufttrocken, verloren im Vakuum 0,0374 bei 110° , im ganzen 0,0586 g Wasser.

Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gef.
H_2O 9,26	9,23

0,1712 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0745 BaSO_4 .

Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4)_2\text{Ba}$	Gef.
Ba 25,86	25,62

Die Rückverwandlung der Lactonsäure in die α -Oxyisofenchocamphersäure findet statt, wenn man 1 Mol. derselben mit einem Überschuß (3 Molen) von 10 prozentiger Kalilauge 1 Stunde lang kocht. Da die Bildung der Lactonsäure, trotz der γ -Stellung des Hydroxyls zum zweiten Carboxyl, nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst beim Erhitzen auf 180° stattfindet, so wurde zunächst angenommen, daß Hydroxyl und das zweite Carboxyl sich in der trans-Stellung befinden. Dies wäre ja auch aus dem Grunde plausibel, daß man bei der Bromierung von einer Säure ausgegangen war, der cis-Isfenchocamphersäure, worin diese Lage der substituierenden Gruppen vorhanden ist. Unter dieser Voraussetzung hätte man jetzt bei der Aufspaltung des

Lactonringes eine Oxysäure zu erwarten, die mit der obigen, aus der α -bromierten Säure direkt erhaltenen stereomer wäre:

Der Versuch wies indes darauf hin, daß die ursprüngliche Oxysäure zurückgebildet wurde. Beim Ansäuern wurde nämlich eine Säure vom Schmelzpt. $186,5^\circ$ erhalten, die beim erneuten Umkrystallisieren bei $188-189^\circ$, und mit der ursprünglichen Oxysäure gemischt, bei 187° schmolz, und zwar immer unter starkem Aufblähen. Folglich bestand Identität. Eine Mischprobe mit der ursprünglichen Lactonsäure zeigte dagegen den Schmelzpunkt $157-160^\circ$.

Es muß jedoch einer künftigen Untersuchung überlassen werden, ob die unter Aufspaltung erhaltene Oxysäure tatsächlich ein primäres Produkt ist. Ich habe nämlich bei einer anderen Gelegenheit, als ich nämlich das Natriumsalz einer aus der α -bromierten Säure erhaltenen α -Oxysäure mit einer *ungenügenden Menge* Salzsäure versetzte, eine in Wasser auffallend leicht lösliche, stark sauer schmeckende, in langen Prismen krystallisierende Oxysäure erhalten, die lufttrocken bei $189-190^\circ$ schmolz. Beim Stehen über Schwefelsäure, und auch beim Erwärmen mit Salzsäure wurde sie aber allmählich schwerlöslicher, und der Schmelzpunkt erniedrigte sich auf $185-186^\circ$, dem Schmelzpunkt der gewöhnlichen α -Oxysäure. Falls eine zweite Oxysäure primär auftritt, so dürfte sie ziemlich unbeständig sein. Dasselbe scheint auch hervorzugehen aus der oben beschriebenen Zerlegung der stereomeren, niedriger schmelzenden α -Bromisofenchocampfersäure (Schmelzpt. $160-162^\circ$) mit Bariumhydroxyd,

worauf hingewiesen wird. In allen Fällen darf man wohl im Hinblick auf die beim Erhitzen bzw. bei Schwefelsäureeinwirkung (s. o.) schwierig verlaufende Lactonbildung der unzweifelhaft in bezug auf das zweite Carboxyl γ -konstituierten Oxyssäure (Schmelzp. 186°) schließen, daß sie der folgenden Konfiguration mit den beiden Carboxylen in der cis-Stellung entspricht:

Die Analyse der aus der Lactonsäure nach dem obigen Verfahren zurückverwandten Oxyssäure ergab:

0,1116 g gaben 0,2279 CO₂ und 0,0741 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₆	Gef.
C	55,55	55,69
H	7,41	7,38

0,0842 g verbrauchten 0,04362 KOH.

Ber. 0,04376 KOH.

Dehydroisofenchocamphersäure.

Die Bildung dieser Säure als Produkt der Einwirkung von Basen auf α -Bromisofenchocamphersäure sowie die Trennung derselben von mitgebildeter Isofencholauronsäure und α -Oxyisofenchocamphersäure wurden schon oben erörtert. Die Ausbeute an Dehydrosäure betrug $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der letzteren Säure. Da sie aber zu Abbauzwecken in größerer Menge gebraucht wurde, war es nötig, eine andere Methode auszuarbeiten, wodurch sie in erhöhter Ausbeute und nur durch etwas Lactonsäure verunreinigt erhalten werden konnte. Dies wurde durch Einwirkung von Chinolin auf den früher erwähnten Diäthylester der α -Bromisofenchocamphersäure erreicht. Dimethylanilin, welches auch zur Anwendung kam, zeigte sich weniger anwendbar.

50 g des rohen, nicht destillierten bromierten Esters wurden, in der doppelten Menge reinem Chinolin aufgelöst,

6—8 Stunden auf 175—180° im Ölbad erhitzt, wobei er sich als entbromt zeigte, was durch eine kleine Probe ermittelt wurde. Das erkaltete Produkt wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zweimal ausgeäthert. Der Rückstand (34—35 g) der gewaschenen und mit Calciumchlorid getrockneten Ätherlösung wurde nachher im Vakuum bei 8 mm destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf bei 130—140° ging die Hauptmenge (21—22 g) bei 143—144° über. Etwas höher, bei 150—175°, destillierten 7—9 g, welche Portion noch etwas Brom enthielt und bei erneuter Behandlung mit Chinolin keine reine Dehydrosäure ergab.

Der *Diäthylester der Dehydroisofenchocampfersäure*, $C_8H_{12}(CO_2C_2H_5)_2$ zeigte (mit der Mohrschen Wage bestimmt) das spez. Gew. $d_{15}^{15} = 1,0155$.

0,1442 g gaben 0,3520 CO_2 und 0,1128 H_2O .

0,1634 g „ 0,3971 CO_2 „ 0,1279 H_2O .

Ber. für $C_{14}H_{20}O_4$

Gef.

C	66,14	66,57	66,28
H	8,66	8,69	8,75

Zur Verseifung wurden 21 g Ester etwa 2 Stunden mit 200 g Alkohol gekocht, dem 42 g Kali und 20 ccm Wasser zugesetzt worden war. Nachdem der Rückstand einer kleinen Probe in Wasser völlig löslich geworden, wurde die vom Alkohol größtenteils befreite Lösung mit Äther von Verunreinigungen befreit, der gelöste Äther im Wasserbade aus der alkalischen Lösung entfernt, letztere mit Eis gekühlt und zunächst mit Salzsäure nur schwach angesäuert. Dabei fallen harzige Partien in kleiner Menge aus. Bei erneutem Ausfällen mit etwas überschüssiger Salzsäure unter gutem Umrühren wird die Säure farblos gefällt. Sie wurde auf dem Filter zweibis dreimal mit Wasser gewaschen, mit 2—3 Tln. Wasser in eine Kochflasche gebracht, gekocht und allmählich Eisessig zugegeben, bis alles gelöst war. Beim Erkalten scheidet sie sich in körnigen Krystallen aus, die bei 189 bis 190° ohne Gasentwicklung schmelzen. Sie ist dann rein. Ausbeute 14—15 g.

Die Dehydroisofenchocamphersäure ist in den meisten Solvenzien und besonders in Wasser recht schwer löslich. Die *Löslichkeit* beträgt bei 21,5° nur 0,0873 in 100 g Wasser. Daß sie trotzdem von der viel leichter löslichen α -Oxysäure durch Umkrystallisieren nicht völlig geschieden werden kann, beruht wohl auf Isomorphie. Sie reagiert stark mit Permanganat und entfärbt Brom augenblicklich.

0,1842 g gaben 0,4125 CO₂ und 0,1206 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₄ O ₄	Gef.
C	60,61	61,07
H	7,07	7,24

0,0986 g verbrauchten 0,0559 g Kali.

Ber. 0,05593 g.

Das Bariumsalz ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und bildet beim Verdunsten zur Trockne glänzende Schuppen, die sich wieder in kaltem Wasser leicht lösen.

f) *Abbauversuche mit der Dehydroisofenchocamphersäure.* Als ungesättigter Körper müßte die Säure dem oxydativen Abbau zugänglich sein. Wenn auch die hierauf gerichteten Versuche noch nicht beendet sind, indem sie z. T. viel komplizierter verliefen, als dies gewöhnlich der Fall gewesen ist, so werden die bisher erhaltenen Resultate jedoch hier vorläufig mitgeteilt.

1. *Oxydation mit Salpetersäure.* Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert die Dehydroisofenchocamphersäure mit rauchender Salpetersäure unter Oxydation sogar bei tagelangem Stehen nicht. Auch beim kurzen Erhitzen auf 60° treten keine roten Dämpfe auf, wohl aber bei 80°, wobei eine kräftige Reaktion einsetzt. Nach Beendigung derselben wurde aber beim Gießen auf Eis kein schwerlösliches Produkt erhalten.

Als dann 0,4 g der Dihydrosäure mit 5 g Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,252 auf dem Wasserbade erhitzt wurden, trat zunächst unter Abgabe von Stickoxyden eine Nitrierung ohne völlige Auflösung des Ausgangsmaterials ein. Letzteres fand erst nach einiger

Zeit statt. Nachher wurde noch weiter erhitzt, bis nach etwa 10 Stunden keine Entwicklung roter Dämpfe mehr erfolgte, die gelbe Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mehrmals mit Wasser eingetrocknet. Dabei schien ein Teil des Produktes sich zu verflüchtigen. Als der glasartige Rückstand mit wenig kaltem Wasser angerührt wurde, entstand eine gelbe, krystallinische Fällung, die sich in Sodalösung auflöste. Sie schmolz bei 145—146° und zersetzte sich darauf unter Entwicklung roter Dämpfe. Aus dem Filtrate erhielt man beim Eindampfen eine feste Säure, welche aus heißem Wasser mehrmals krystallisiert, in anscheinend regulären Rhomboedern sich abschied, die bei 98—99° schmolzen. Die kleine Menge ließ vorläufig keine nähere Untersuchung zu. Nur wurde gefunden, daß die ammoniakalische Lösung der Säure mit Bariumchlorid ein in Wasser schwerlösliches Salz liefert. Das Calciumsalz der Säure löste sich dagegen leichter in Wasser. Die Versuche werden fortgesetzt.

Sonst waren weder Oxalsäure noch Bernsteinsäure in nachweisbaren Mengen entstanden.

2. *Oxydation mit Kaliumpermanganat.* Die von Hrn. Stud. N. J. Toivonen ausgeführte, recht eingehende Untersuchung ergab bisher folgendes.

10 g der Dehydroisofenchocamphersäure wurden in möglichst wenig Soda aufgelöst, die Lösung auf 2 Liter verdünnt und unter Turbinieren bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 prozentiger Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt, bis die Farbe bestehen blieb. Dies fand nach Zugabe von 610—650 ccm statt. Die mit einigen Tropfen Alkohol entfärbte Lösung wurde nachher durch Einleiten von Wasserdampf eine halbe Stunde lang erhitzt, um den Manganschlämml zusammenzuballen, filtriert und nach nochmaliger Dampfbehandlung abgesaugt. Die vereinigten Filtrate wurden bis auf $\frac{1}{4}$ Volumen eingeeengt, wieder filtriert und nach dem Erkalten mit Salzsäure auf schwach saure Reaktion neu-

tralisiert. Nach weiterem Eindampfen, bis sich ein Salz abzuscheiden beginnt, wird die Flüssigkeit mit Salzsäure mineralsauer gemacht. Die ölige Abscheidung wird entweder im Scheidetrichter oder mittelst einer Pipette entfernt, die restierende salzsaure Lösung zur Trockne verdampft und die Salzmasse mit Äther ausgezogen. Der nach Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand wird mit der Hauptmenge des Oxydationsproduktes vereinigt, mit überschüssigem Baryt $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht und der Überschuß der Base mit Kohlensäure entfernt. Auf Zusatz von Salzsäure wird eine Säure in schönen, glänzenden Nadeln erhalten, die leicht sublimieren und bei 181° konstant schmelzen. Ausbente 4 g, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 3,5 g.

Bei einem Versuch wurde die Oxydation bei 50° durchgeführt. Doch war der Verbrauch an Permanganat fast derselbe, nur enthielt die Flüssigkeit diesmal etwas Oxalsäure. Sonst trat bei keinem Versuch irgend ein Oxydationsprodukt auf.

Obwohl die ursprüngliche Oxydationsflüssigkeit gesättigt war, *reagiert die erhaltene Säure eigentümlicherweise gegen Permanganat ungesättigt*, was auf eine Veränderung des Oxydationsproduktes während der Verarbeitung hindeutet.

Die bei 181° schmelzende, aus Wasser umkrystallisierte Säure gab folgende Zahlen, von denen die Substanz für die zweite Analyse einer sublimierten Säure angehörte:

0,1477 g gaben 0,3381 CO_2 und 0,0873 H_2O .

0,1453 g „ 0,3353 CO_2 „ 0,0825 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gef.	
C	62,34	62,43	62,93
H	6,49	6,57	6,31

0,1016 g verbrauchten 0,0369 KOH. Für eine einbasische Säure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ berechnet sich 0,03702 KOH.

Das Silbersalz, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$, durch Fällen einer heißen, neutralen Lösung der Säure in Ammoniak mit Silber-

nitrat gewonnen, bildet weiße, lange, glänzende Nadeln, die in heißem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0,2724 g gaben 0,1125 Ag.

	Ber. für $C_8H_9O_3Ag$	Gef.
Ag	41,38	41,30

Folglich war die Oxydation unter Verbrauch von 5 At. Sauerstoff:

verlaufen, welche Atomzahl auch mit der Kaliumpermanganatmenge am besten übereinstimmt.

Später wurde konstatiert, daß auch die ölige, aus der eingedampften Oxydationsflüssigkeit direkt abgeschiedene Säure beim Impfen und Reiben vollständig zu Krystallen erstarrte, die bei 175° schmolzen und, mit einer umkrystallisierten, über Bariumsalz gereinigten Säure (Schmelzp. 180°) gemischt, einen Schmelzpunkt von 177° ergaben, folglich mit dieser Säure identisch waren.

Wie schon erwähnt, ist die erhaltene Säure ungesättigt. Außerdem reagiert sie mit Semicarbazid zu einem gut krystallisierten Semicarbazon, das sich in Soda auflöst, folglich noch das Carboxyl enthält und auch sonst das Verhalten einer Ketonssäure zeigt. Bei dem offenbar ziemlich eigentümlichen Gang dieser Oxydation enthalte ich mich vorläufig jeden Erklärungsversuches über dieselbe. Als ich aber später eine Oxydation der erhaltenen Säure mit Permanganat ausführte, wurden wieder 3—4 At. Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur verbraucht. Die eingeengte Oxydationsflüssigkeit enthielt zwei feste, in fast quantitativer Menge entstandene Säuren, welche beide schwerlösliche Calciumsalze bildeten, die nach dem Versetzen der neutralisierten Lösung mit Calciumchlorid direkt auskrystallisierten. Zuerst scheidet sich das Salz der einen, in größerer Menge gebildeten Säure in feinen Nadeln, dann nach Einengen des Filtrats das Salz der zweiten Säure in Blättern aus, die oft zu

Rosetten zusammengewachsen sind. Die aus dem ersten Salz mit Salzsäure abgeschiedene Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, geht jedoch äußerst leicht und fast quantitativ in Äther über. Sie bildet sehr lange, seidenglänzende Nadeln, die zuerst bei 84° schmelzen, beim Verweilen im Exsiccator aber trübe werden und dann bei $97-98^{\circ}$ schmelzen. Die aus dem zweiten Salz abgeschiedene Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich und bildet sechsseitige, bei 140° schmelzende Blätter. Hierüber ist eine neue Untersuchung im Gange.

g. Einwirkung von Bleisuperoxyd und Essigsäure auf die α -Oxyisofenchocamphersäure.

Werden 3 g der letzteren Säure in etwa 50 g 40 prozentiger Essigsäure gelöst und 7 g Bleisuperoxyd allmählich während einer halben Stunde zugegeben, so entsteht zunächst unter Kohlensäureentwicklung eine Fällung, die aus langen, glänzenden Nadeln besteht, die dem oben beschriebenen Bariumsalz der Oxysäure sehr ähneln und wohl aus dem Bleisalz der letzteren Säure bestehen. Beim Erhitzen im Wasserbad verschwindet dieses Salz, und die langsame Entwicklung von Kohlendioxyd fährt fort. Sie ist nach etwa 12 Stunden beendet. Es wurde dann vom überschüssigen Superoxyd abfiltriert, vom Filtrat wurde das Blei durch vorsichtig zugesetzte verdünnte Schwefelsäure gefällt, und das Filtrat wurde bei gewöhnlicher Temperatur in einem langsamen Luftstrome verdunstet. Es wurde eine ölige Säure abgeschieden, die bald erstarrte. Zur Reinigung wurde sie in Soda gelöst, die Lösung mit Äther von Verunreinigungen befreit, die Säure abgeschieden und mit Äther isoliert. Der Rückstand bildete ein gelbes, bald erstarrendes Öl. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser, worin das Produkt ziemlich schwer löslich war und sich beim Erkalten zunächst ölig abschied, kamen große, farblose, sechsseitige Blätter heraus. Der Schmelzpunkt liegt bei $68-70^{\circ}$.

0,1680 g gaben 0,3863 CO₂ und 0,1288 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	63,53	62,79
H	8,23	8,51

Hieraus ist ersichtlich, daß eine, wenn auch nicht völlig reine Ketonsäure vorlag, deren Schmelzpunkt vielleicht noch etwas zu niedrig liegt. Nach der Gleichung

entstanden, bezeichne ich sie als *Isofenhocamphononsäure*. Sie besitzt die Natur der alicyclischen Ketonsäuren. Eine ammoniakalische Lösung von Silberoxyd wird beim Kochen geschwärzt, dagegen färbt sich fuchsinschweifige Säure damit nicht rot. Die Gegenwart der Ketongruppe zeigte sich im Verhalten der in Soda aufgelösten Säure gegen Semicarbazidhydrochlorid, das unter Zusatz von Essigsäure zur Einwirkung kam. Es schieden sich sehr schöne, glänzende, regulär sechseckige Blätter aus, die in Soda löslich sind und folglich noch die Carboxylgruppe enthalten. Die Bildung des sehr charakteristischen *Semicarbazons*, C₉H₁₄O₂:N.NH.CO.NH₂, das bei 221°, wenn es in ein auf 210° erhitztes Bad eingeführt wird, andernfalls bei 216—217° nach vorherigem Sintern schmilzt, erfolgt also ganz normal.

0,1500 g gaben 24 cem Stickgas bei 17° und 752 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₇ N ₃ O ₃	Gef.
N	18,46	18,37

Daß in der Tat eine Ketonsäure und keine Aldehydsäure vorlag, wurde durch das Verhalten gegen 4 prozentiges Kaliumpermanganat festgestellt. Die Oxydation der mit Soda versetzten Lösung von 0,7 g Säure verlief auch auf dem Wasserbade nur langsam, und es wurde viel mehr Permanganat (etwa 3,5 g KMnO₄), als die für eine Aldehydsäure erforderliche Menge (etwa 0,5 g) ver-

braucht. Das Produkt wurde, nach Eindampfen und Ansäuern der vom Braunstein abfiltrierten alkalischen Lösung, mit Äther isoliert. Der Ätherrückstand wog 0,3 g und erstarrte auf Zusatz von Wasser zu langen, glänzenden, etwas platten, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslichen Nadeln, die nach Umkrystallisieren bei 180—181° schmolzen und leicht sublimierten (Schmelzpunkt des Sublimats 180°), ohne Kohlensäure abzugeben. Offenbar lag hier dasselbe Oxydationsprodukt, die Ketonsäure $C_9H_{10}O_3$ vom Schmelzpt. 180°, vor, welches bei der Oxydation von Dehydroisofenchocamphersäure erhalten wurde (s. o.). Dies schien sich auch durch die folgende titrimetrische Bestimmung zu bestätigen, doch betrachte ich die Identität dadurch noch nicht als festgestellt.

0,0119 g verbrauchten 0,00316 NaOH; ber. f. $C_9H_{10}O_3$ 0,003091 g NaOH.

Die Untersuchung der Ketonsäure $C_9H_{14}O_3$ wird fortgesetzt.

h) *Abbau der α -Oxyisofenchocamphersäure beim Schmelzen mit Kali.*¹⁾

In einem Silbertiegel wurden 5 g Kali mit etwa 1,5 ccm Wasser verschmolzen, und darin 1 g der α -Oxysäure vorsichtig aufgelöst. Das Erhitzen wird dann mit lose aufgesetztem Deckel durch kreisförmige Bewegung einer kleinen Flamme vorsichtig fortgesetzt. Die Schmelze schäumt und stößt anfänglich, wenn aber alles durcheinander gemischt worden ist, findet die Reaktion unter Wegkochen des Wassers statt. Schließlich färbt sich die Masse schwach gelbrot und erstarrt plötzlich zu einer lockeren Krystallmasse, dem Kaliumsalz des Reaktionsproduktes. Die Schmelze wird dann in wenig Wasser, eventuell unter Erwärmen gelöst und mit soviel Schwefelsäure versetzt, daß saures Kaliumsalz gebildet

¹⁾ Ausgeführt unter Mithilfe der Herren W. Sjöström und A. Peterson.

wird, das sich auflöst. Das schwer lösliche Reaktionsprodukt fällt sofort in glänzenden Nadelchen aus, deren Menge beim Stehen im Eisschranke noch vermehrt wird. Nach einigen Stunden werden die Krystalle abgesaugt (A) und die Mutterlauge mit Wasserdämpfen destilliert, solange noch flüchtige Säure übergeht. Das mit Kali neutralisierte Destillat ergab beim Verdunsten etwa 0,15 g Rückstand, der mit verdünnter Schwefelsäure keine unlösliche Säure abschied und damit erhitzt, scharf nach Ameisensäure roch. Mit ammoniakalischer Silberlösung trat beim Erwärmen eine schöne Spiegelbildung ein. *Dadurch wurde die Bildung von Ameisensäure festgestellt.* Beim Ausziehen der nach der Wasserdampfdestillation im Kolben verbleibenden Lösung mit Äther ging eine dickliche, gelbbraune Säure (B) in Lösung.

Aus dem von Äther befreiten Extrakte schieden sich in einigen Tagen weitere Mengen Krystalle der Säure A in unreiner Form aus, die mit Kaliumpermanganat in der unten zu beschreibenden Weise gereinigt, bei $192-193^{\circ}$ schmolzen. Als keine weitere Abscheidung stattfand, wurde die Mutterlauge von neuem in der oben beschriebenen Art mit Kali geschmolzen. Dabei wurde wieder eine größere Menge der Säure A erhalten, die nach der Reinigung bei $192-193^{\circ}$ schmolz. Eine Mischprobe mit A zeigte den unveränderten Schmelzpunkt.

Beim Versetzen der in Soda aufgelösten, rohen Säure B mit Semicarbazidchlorhydrat fallen zunächst harzige, gelbe Partien aus. Nach einigen Minuten entstehen in der filtrierten Flüssigkeit runde Aggregate oder Rosetten eines *Semicarbazons*, dessen Menge sich auf Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure vermehrt. Zur Reinigung wird der Körper in kochendem Alkohol gelöst, von dem er ziemlich schwer aufgelöst wird. Beim Ausspritzen mit Wasser treten schöne sechseckige Blättchen auf, die bei $219-220^{\circ}$ schmelzen, wenn die Probe in das Bad erst bei 215° eingeführt wird, sonst bei 218° . Es ist in Soda löslich und enthält daher Carboxyl.

Um die als Hauptprodukt entstehende Säure *A* von ungesättigten Körpern zu reinigen, wird sie in Soda gelöst und mit 3prozentiger Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt, bis keine Entfärbung in 5 Minuten mehr zu beobachten ist. In der Lösung wird der Manganschlamm durch Aufkochen koaguliert, abfiltriert und aus der etwas eingeeengten Lösung die Säure mit Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden glasglänzende, oft schwertförmige, lange Prismen oder Blätter erhalten, die bei 192° schmelzen. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 0,3—0,5 g aus 1 g Oxyssäure.

0,1492 g gaben 0,3129 CO₂ und 0,1120 H₂O.

0,1470 g „ 0,3090 CO₂ „ 0,1080 H₂O.

0,1600 g „ 0,3379 CO₂ „ 0,1252 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₆ O ₄		Gef.	
C	57,45	57,20	57,33	57,59
H	8,51	8,35	8,17	8,69

Die Säure war zweibasisch: 0,0779 g verbrauchten 0,0466 KOH;
ber. 0,04661 g. 0,1 g verbrauchten 0,0597 Kali; ber. 0,0596 g.

Bariumsalz. Die Lösung der Säure wurde mit Bariumcarbonat gekocht und filtriert. Beim Verdunsten zum kleinen Volumen krystallisiert das Salz in langen Nadeln aus.

0,1538 g des bei 140° getrockn. Salzes ergaben 0,1105 BaSO₄.

	Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₄ Ba	Gef.
Ba	42,41	42,24

Das *Anhydrid*, C₉H₁₄O₃, wurde durch zweistündiges Erhitzen von 1,0 g Säure mit überschüssigem Acetylchlorid im Einschmelzrohr im Wasserbade dargestellt. Beim Verdunsten an der Luft und zuletzt im Vakuum über Calciumoxyd wurde eine Krystallmasse von gestreiften Nadeln erhalten. Aus heißem Alkohol, worin der Körper ziemlich löslich ist, werden Nadeln erhalten, die dem Anhydrid der gewöhnlichen Camphersäure durchaus gleichen. Eine mit Natronlauge gekochte Probe ergab mit Salzsäure die bei 192—193° schmelzenden

Blätter der ursprünglichen Säure; die Mischprobe mit dieser Säure schmolz wieder bei 192—193°.

0,1005 g gaben 0,2349 CO₂ und 0,0758 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₄	Gef.
C	63,56	63,62
H	8,23	8,38

Die *p-Toluidosäure*, C₇H₁₄(CO₂H)(CO.NH.C₆H₄.CH₃), wurde durch halbstündiges Kochen einer Lösung von 0,2 g des Anhydrides und 0,13 g p-Toluidin in Benzol dargestellt. Der Rückstand nach dem Verdunsten des Benzols in der Wärme erstarrte beim Reiben mit kaltem Wasser. Die auf Ton abgesaugte Masse wird in Alkohol gelöst, filtriert und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es scheiden sich allmählich schöne kleine Oktaeder aus, die bei 160—161° schmelzen.

0,0956 g gaben 0,2442 CO₂ und 0,0742 H₂O.

0,1002 g „ 4,25 ccm Stickgas bei 24° u. 768,2 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₂₃ NO ₃	Gef.
C	69,31	69,66
H	8,30	8,62
N	5,06	4,77

Bromierung der Säure C₉H₁₆O₄. 1,4796 g (1 Mol.) der Säure A und 3,291 g (2 Mol.) Phosphorpentachlorid wurden in einem offenen, mit Chlorcalcium versehenen Einschlußrohr unter Umschwenken zur Einwirkung gebracht, und die Reaktion durch Eintauchen des Rohres in heißes Wasser beendet. Der klaren, gelblichen Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten 2,511 g (2 Mol.) vorher in einer dünnwandigen Kugel eingeschlossenen Broms zugegeben, das Rohr zugeschmolzen und die Kugel zertrümmert. Als das Rohr dann, in einem kochenden Wasserbade eingesenkt, erhitzt wurde, trat eine völlige Entfärbung auch nach etwa 30 Stunden nicht ein. Das gelbbraune Reaktionsprodukt wurde, wie oben bei der Bromierung des Isufenchocamphersäurechlorides beschrieben, mit Eiswasser unter Entfärbung mit schwefliger Säure behandelt, in Äther aufgenommen, und der Rückstand des Extraktes in 2 Vol. Ameisensäure gelöst. Jedoch

war es nötig, hier etwa 4 Stunden auf 100° zu erhitzen, um das ölige Produkt in Lösung zu bringen. Beim Erkalten krystallisierten gestreifte Blättchen aus. Schmelzpunkt, aus Wasser krystallisiert, 192—193°. Die Substanz war halogenfrei und erwies sich durch die Mischprobe als unverändertes Ausgangsmaterial.

Obwohl nach diesem Befunde der Versuch nur minimale Aussichten auf Erfolg hatte, wurde probiert, 1 At. Brom in die Säure einzuführen. Es kamen 2,194 g Säure, 4,8617 g Phosphorchlorid und 1,8654 g Brom in der obigen Weise zur Anwendung. Hier trat ziemlich völlige Entfärbung nach 26 Stunden im Wasserbade ein. Das in gewöhnlicher Weise isolierte *Produkt war auch diesmal bromfrei und bestand wieder aus dem in größerer Menge isolierbaren Ausgangsmaterial*. Es hatte seine Krystallform, schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 192—193° und ergab beim Mischen mit der ursprünglichen Säure keine Schmelzpunktserniedrigung.

Folglich enthält die Säure A, welche beim Schmelzen von α -Oxyisofenhocamphersäure mit Kali als Hauptprodukt entsteht, keine Wasserstoffatome in der α -Stellung. Dies bildet eine wesentliche, weitere Stütze für die aus ihrem sonstigen Verhalten hergeleitete Annahme (vgl. den spez. Teil), daß in ihr $\alpha\alpha_1\alpha_1$ -Tetramethylglutarsäure, $\text{HO}_2\text{C}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$, vorliegt.

Helsingfors, im August 1911.