addirt wird, sondern dass der aus drei Stickstoffatomen bestehende Ring durch Cyankalium gesprengt und so erst secundär fette Diazoamidokörper gebildet werden. Wahrscheinlich ist diese Reaction nur bei fetten Aziden möglich.

Die Umsetzungen dieser Guanidinderivate, sowie die der entsprechenden Harnstoffderivate, lassen sich, wie auf Seite 368 angegeben, kurz darstellen.

Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Aachen.

Untersuchungen über die Constitution des Kamphers
und seiner Derivate;

von *J. Bredt*.

[Siebente Abhandlung¹⁾.]

(Eingelaufen am 6. December 1900.)

Ueber Einwirkung von Schwefelsäure auf Kampher
und Camphandichlorid und über Aufspaltung des
Camphoceanringes;

(mitbearbeitet von *F. Rochussen* und *J. Monheim*).

Die Thatsache, dass der Kampher sich mit Leichtigkeit durch Entziehung von einem Mol. Wasser in Cymol überführen lässt, veranlasste Kekulé im Jahre 1873 seine bekannte Kampher-Constitutionsformel:

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Annalen **226**, 249; **289**, 1; **292**, 55; **299**, 131; **310**, 112; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2989; **26**, 3047; **27**, 2092; **28**, 316.

aufzustellen.

Diese Formel erklärte sowohl die Umwandlung des Kamphers in Cymol, als auch dessen Uebergang in Carvacrol bei Entziehung von zwei Wasserstoffatomen mittelst Jod, eine Reaction, welche ungefähr zu derselben Zeit von Kekulé und Fleischer beobachtet worden war.

Es ist uns nun gelungen zu zeigen, dass bei der Bildung des Cymols einerseits und des Carvacrols andererseits ein Zwischenproduct auftritt und dass diesem Zwischenproducte bis auf die Lage der doppelten Kohlenstoffbindung diejenige Constitutionsformel zukommt, welche Kekulé damals für den Kampher selbst angenommen hat. Dieses Zwischenproduct ist das von Wallach entdeckte Carvenon²⁾, für welches Tie-
mann und Semmler³⁾ die bereits vorher von Baeyer⁴⁾ und auch von uns⁵⁾ in Betracht gezogene Constitution:

²⁾ Diese Annalen **277**, 110 und 120; **286**, 129; **287**, 381; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1955; v. Baeyer, ebenda **27**, 1921; **28**, 646 und 1592; Drude ebenda **30**, 957.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2895.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1591.

⁵⁾ Chemiker-Zeitung (1898) **22**, 443.

sichergestellt haben.

Die Ueberführung des Kamphers in Carvenon erfolgt durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 105—110°. Möglicherweise entsteht Carvenon unmittelbar aus Kampher durch Aufrichtung des Isopropyls in ähnlicher Weise, wie solches beim Erhitzen des Carons der Fall ist:

Wahrscheinlicher ist jedoch, dass der Kampher zunächst in Dihydrocarvon umgelagert wird,

denn, wie bekannt, geht Dihydrocarvon⁶⁾ unter dem Einflusse von Säuren leicht in Carvenon über, so dass die Reaction zwischen Kampher und Schwefelsäure auch bei vorheriger Bildung von Dihydrocarvon schliesslich zum Carvenon führen muss.

Wird Carvenon mit Phosphorsäureanhydrid im Oelbade auf 180—190° erhitzt, so entsteht unter Wasserabspaltung Cymol. Andererseits kann man dem Carvenon leicht durch Oxydation zwei At. Wasserstoff entziehen und gelangt dann zum Carvacrol:

Es ist somit anzunehmen, dass bei der, ebenfalls zum Cymol führenden Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Kampher und andererseits unter dem Einflusse solcher Reagentien, welche, wie das Jod, dem Kampher Wasserstoff entziehen und Carvacrol erzeugen, die Carvenonbildung vorhergeht. Die

⁶⁾ v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1922; Wallach, ebenda **28**, 1963; Klages, ebenda **32**, 1516; Kondakow und Gorbunow, Journ. f. pract. Chem. **56**, 248; **60**, 263.

Entstehung des Carvenons aus Kampher war bisher nicht erkannt worden, obgleich die Erforschung der Einwirkungsproducte von concentrirter Schwefelsäure auf Kampher eines der ältesten Probleme der Kampherchemie gewesen ist.

Bereits im Jahre 1839 hatte Delalande⁷⁾ durch einstündiges Erhitzen von Kampher mit überschüssigem Vitriol ein bei 200° siedendes Oel erhalten.

Chautard⁸⁾, welcher diese Untersuchung im Jahre 1856 wieder aufnahm, schrieb dem öligen Reactionsproducte die Formel $C_8H_{12}O$ zu und nannte dasselbe Camphren.

Schwanert⁹⁾ fand für das Camphren die Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ und sprach dasselbe als ein isomeres Phoron an.

Kachler¹⁰⁾ constatirte den Angaben von Schwanert gegenüber, dass dessen Camphren keine selbstständige Verbindung, sondern ein Gemisch von Phoron mit wechselnden Mengen anderer Verbindungen sei, aber erst die Arbeiten von Armstrong und Kipping¹¹⁾ waren geeignet, Licht über dieses dunkle und verworrene Gebiet zu verbreiten. Diese Autoren stellten die Existenz zweier verschiedener Körper in dem sogenannten „Camphren“ fest, von denen der eine einen höheren Siedepunkt zeigte als der andere, sie untersuchten eingehend das höher siedende Product und erkannten dessen Identität mit 1,3,4-Acetyl-o-xylol.

Ueber die Zusammensetzung des niedriger siedenden, nach Pfefferminze riechenden Bestandtheiles des „Camphrens“, welchen Armstrong und Kipping ebensowenig wie die übrigen vorgenannten Autoren frei von unverändertem Kampher erhalten konnten, äusserten sich dieselben nur in Vermuthungen, da bei den Analysen keine übereinstimmenden Zahlen erhalten wurden. Wir haben nun gefunden, dass sich der Kampher von diesem

⁷⁾ Institut 1839, 399.

⁸⁾ Compt. rend. **44**, 66.

⁹⁾ Diese Annalen **123**, 298.

¹⁰⁾ Diese Annalen **164**, 79; **166**, 320.

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. **63**, 75.

niedrig siedenden Bestandtheil des „Camphrens“ ohne Schwierigkeit durch Destillation im Vacuum trennen lässt, wenn man das Camphrengemenge mit Phenol versetzt, da ein äquimolekulares Gemisch von Kampher und Phenol eine unter 14 mm Druck bei 92° constant siedende Molekularverbindung bildet, während Carvenon unter 14 mm Druck bei 110—111° siedet.

Aus den höher siedenden Fractionen konnte unschwer das von Armstrong und Kipping erhaltene 1,3,4-Acetyl-o-xylol gewonnen werden.

Wir schreiben die Bildung dieses Acetyl-o-xylols einer tiefer greifenden Umlagerung des Kamphers zu, herbeigeführt durch die hohe Temperatur (105—110°), welche erforderlich ist, um die Reaction zwischen Kampher und Schwefelsäure herbeizuführen. Diese Annahme scheint um so mehr gerechtfertigt, als aus dem Dichlorcamphan, einem Derivat des Kamphers, in welchem zwei Chlor den Sauerstoff des Kamphers ersetzen, durch concentrirte Schwefelsäure ebenfalls Carvenon entsteht, hier aber fast ohne Bildung von höher siedenden Nebenproducten, weil hier die Einwirkung der Schwefelsäure bereits bei 15°, also unter weit gemässigten Temperaturverhältnissen wie beim Kampher erfolgt.

Während nach unseren Versuchen die Ausbeute an Carvenon aus Kampher 25 pC. der Theorie nicht übersteigt, wurden aus dem Dichlorcamphan wiederholt 50—60 pC. der theoretischen Carvenonmenge erhalten.

Marsh und Gardner¹²⁾ und Marsh und Hartridge¹³⁾ haben bereits früher concentrirte Schwefelsäure auf Dichlorcamphan und das durch Salzsäureabspaltung daraus entstandene Chlorcamphen einwirken lassen.

Sie betrachteten die hierbei entstandene Verbindung zuerst als ein Hydroxycamphen und bezeichneten sie als Camphenol. Später erkannten sie deren Beziehung zum Carvacrol und beschrieben den vermeintlichen Alkohol unter dem Namen Carvenol.

In dem Berichte von Schimmel & Co. (April 1899) wurde auf Grund meiner Beobachtungen beim Kampher darauf hingewiesen, dass dieses Carvenol nach seiner Entstehung und seinem Verhalten mit Carvenon identisch sein müsse.

In der nachfolgenden Untersuchung findet sich der experimentelle Beweis für diese Identität erbracht. Wir wollen zunächst die Ueberführung des Kamphers und dann die Umwandlung des Dichlorcamphans besprechen und werden am Schlusse der Abhandlung einige wichtige Umwandlungsreactionen des Kamphers zusammenstellen, bei denen ebenfalls eine Aufspaltung des Camphocyanringes anzunehmen ist. Wir werden daraus ersehen, dass diese Aufspaltung unter Umständen sehr leicht von statten geht. So erfolgt z. B. die Aufrichtung des Isopropyls im Kampherchinon bereits unter der Einwirkung von eiskalter Schwefelsäure. Die entstandene Verbindung, welche Manasse und Samuel zuerst dargestellt haben, entspricht bis auf die Oxydationsstufe und die Lage der Doppelbindung vollkommen dem Carvenon.

¹²⁾ Journ. chem. Soc. **71**, 285; Chem. Centralbl. **97**, I, 984; Proceedings Journ. chem. Soc. 1896.1897, Nr. 181, Seite 137; Chem. Centralbl. **97**, II, 303.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. **73**, 852; Chem. Centralbl. **99**, I, 107.

Experimenteller Theil.

I. Carvenon aus Kampher.

Um das sogenannte „Camphren“ von Chautard zu erhalten, wurde bei der Umsetzung des Kamphers durch Schwefelsäure im wesentlichen nach den Angaben von Armstrong und Kipping verfahren. Je 200 g Kampher, in nussgrosse Stücke zerschnitten, wurden mit 800 g englischer Schwefelsäure in einem geräumigen Rundkolben eine Stunde lang auf dem Oelbade auf 105—110° erhitzt und gleichzeitig der Kolbeninhalt mittelst Rührwerk durcheinander geschüttelt. Die Masse bräunte sich unter Entwicklung von schwefliger Säure, welche nur gering war, falls die Temperatur nicht höher wie 110° stieg. Nach dem Erkalten wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Wasserdampf ausgeblasen. Das zuerst Uebergehende ist vorzugsweise Kampher mit wenig öligem Camphrengemenge, später tritt der Gehalt an Kampher zurück und es überwiegt das Camphren. Im Destillirkolben hinterbleibt eine nicht unbeträchtliche Menge einer schwarzen, verkohlten Masse, die ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ vom angewandten Kampher betragen dürfte. Das übergegangene Oel wurde abgehoben, zur Entfernung einer sehr geringen Menge einer flüchtigen Säure mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet, um der fractionirten Destillation unterworfen zu werden. Die flüchtige Säure, deren Menge bei der Verarbeitung von 1600 g Kampher nur circa 2 g betrug, jedoch die leichte Trennung des Oeles vom Wasser bedeutend erschwerte, wurde als *p*-Xyllysäure¹⁴⁾ erkannt. Sie zeigte den Schmelzp. 162° bis 163°. Ihr Silbersalz, sowie das charakteristische Kalksalz gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,2275 g lufttrocknes Kalksalz gaben 0,0773 CaSO_4 .
- II. 0,2187 g Kalksalz verloren bei 115° 0,0336 g und gaben 0,0746 CaSO_4 .

¹⁴⁾ Fittig und Laubinger, diese Annalen **151**, 275.

Berechnet für		Gefunden	
$[\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2]_2\text{Ca} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.
$3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	15,71	—	15,36
Ca	9,98	10,00	10,03

0,1549 g Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0,0655 Ag.

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$		
Ag	42,02	42,28

Die Trennung der neutralen Bestandtheile des Camphrens, speciell der niedrig siedenden Fractionen desselben, war bei den Versuchen früherer Autoren daran gescheitert, dass es ihnen nicht gelungen war, den unveränderten Kampher zu entfernen, obgleich der Siedepunkt des Carvenons etwa 30° höher liegt als der des Kamphers. Es schien uns deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, die Trennung beider Körper durch fractionirte Destillation im Vacuum deunoch zu bewirken.

Es ist uns auch mit Hülfe des von dem Einen von uns construirten Fractionir-Apparates¹⁵⁾ gelungen, 140 g Carvenon rein herauszudestilliren. Diese Arbeit stellte jedoch an die Geduld des Experimentators keine geringe Anforderung.

Als das rohe Oel im Paraffinbade bei einem Druck von 11 mm auf 108° erhitzt wurde, sublimirte bei $90\text{--}93^\circ$ Innentemperatur die Hauptmenge des Kamphers an die Gefässwand des Destillirkolbens und konnte mechanisch entfernt werden. Von $98\text{--}103^\circ$ gingen mehr oder weniger kampherreiche, flüssige Fractionen über, die auf dieselbe Weise behandelt, wieder festen Kampher lieferten. Durch sehr oft wiederholte fractionirte Destillation gelang es schliesslich, ein kampherfreies, bei 105° unter 11 mm Druck siedendes Oel zu erhalten, welches bei der Analyse auf Carvenon stimmende Zahlen ergab. Die Menge des unverändert zurückgewonnenen Kamphers betrug fast ein Viertel vom ursprünglich angewandten Kampher.

¹⁵⁾ Siehe Anschütz und Reitter, Die Destillation unter verminder-tem Druck im Laboratorium, II. Aufl. 1895, Bonn.

Nachdem wir bei diesem zeitraubenden Verfahren hinreichend Gelegenheit gehabt hatten, uns davon zu überzeugen, dass das leichte Sublimiren des Kamphers die Schuld trägt, dass seine Trennung vom Carvenon so ausserordentlich schwer gelingt, haben wir uns bemüht, den Kampher an eine andere Verbindung zu ketten, welche ihn am Sublimiren hindert. Wir haben gefunden, dass Phenol diesen Zweck vollkommen erfüllt.

Ein äquimolekulares Gemisch von Kampher und Phenol¹⁶⁾ zeigt den constanten Siedepunkt von 92° bei 14 mm Druck, ein Heraussublimiren des Kamphers findet dabei nicht statt. Wird das Destillat mit starker Natronlauge und dann mit Wasser versetzt, so scheidet sich sofort fester reiner Kampher ab. Durch den Zusatz von Phenol zum Camphrengemenge wird daher nicht nur das Herausarbeiten des unverändert gebliebenen Kamphers wesentlich erleichtert, sondern auch dessen vollkommene Wiedergewinnung ermöglicht. Wir haben zu diesem Zwecke das nach obiger Vorschrift gewonnene, zwischen 92° und 111° bei 13 mm Druck siedende „Camphren“-Gemenge mit $\frac{2}{3}$ seines Gewichtes an Phenol versetzt und dann bei 13 mm Druck destillirt. Nach fünfmaligem Durchfractioniren war das Gemenge in zwei Antheile zerlegt:

Fraction I. Siedep. 94—100° bei 13 mm Druck bestand aus Kampher-Phenol und überschüssig zugesetztem Phenol.

Fraction II. Siedep. 109—111° bei 13 mm Druck bestand aus Carvenon und Spuren von Phenol.

Eine kleine Zwischenfraction vom Siedep. 100—105° bei 13 mm Druck wurde nicht weiter berücksichtigt.

Fraction I mit Natronlauge und Wasser behandelt, schied festen Kampher in reinem Zustande ab.

Fraction II wurde mit Kalilauge 1:6 ausgeschüttelt, vier Mal mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet.

¹⁶⁾ Vergl. Léger, Bull. soc. chim. [3] 4, 725.

Bei der nun folgenden Destillation ging das Carvenon, abgesehen von wenigen Tropfen Vorlauf, vollkommen constant zwischen 110° und 111° bei 14 mm Druck über. Auf diese Weise wurden aus 1600 g Kampher 290 g Carvenon gewonnen und 400 g Kampher zurückerhalten.

Die Elementaranalyse zeigt, dass die neu entstandene Verbindung mit Kampher isomer ist.

I.	0,2162 g	gaben	0,6250	CO ₂	und	0,2006	H ₂ O.
II.	0,2075 g	„	0,5990	CO ₂	„	0,1930	H ₂ O.
III.	0,2425 g	„	0,6990	CO ₂	„	0,2257	H ₂ O.
IV.	0,1704 g	„	0,4918	CO ₂	„	0,1588	H ₂ O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ O	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	78,93	78,85	78,73	78,61	78,72
H	10,53	10,31	10,34	10,35	10,36

Die Eigenschaften des Kampher-Carvenons und seiner Derivate zeigen vollkommene Uebereinstimmung mit denjenigen des Carvon-Carvenons. Ferner wurde das Carvon-Carvenon der Oxydation in derselben Weise unterworfen, wie solche von Kachler einerseits und von Armstrong und Kipping andererseits mit ihrem sogenannten „Camphren“ vorgenommen worden war. Die Ergebnisse dieser Untersuchung waren derart, dass mit voller Gewissheit die Identität zwischen unserem, aus dem Camphrengemenge gewonnenen Kampher-Carvenon mit dem Wallach'schen Carvon-Carvenon ausgesprochen werden darf.

Der Siedepunkt unseres Carvenons wurde bei $235\text{—}236^{\circ}$ (747 mm Druck) gefunden (Wallach fand $235\text{—}237^{\circ}$).

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab bei 17° 0,932 (Wallach fand 0,929 bei 19°).

a. Das *Oxim*, C₁₀H₁₇NO, wurde in folgender Weise dargestellt¹⁷⁾: Kampher-Carvenon wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, dazu etwas mehr wie ein Mol. einer concentrirten heissen wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zugegeben, dann

¹⁷⁾ Diese Annalen **277**, 127.

mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol abdestillirt und das sich abscheidende Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium längere Zeit getrocknet. Nach dem Abfiltriren und Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand noch warm in den Vacuumexsiccator gebracht, wo er in kurzer Zeit krystallinisch erstarrte.

0,3132 g gaben 22,4 ccm Stickgas bei 17,5° und 747,4 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{11}NO$	
N	8,32	8,19

Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt, wurde das Oxim in dicken, kurzen Prismen erhalten, welche den Schmelzpunkt 90—91° zeigten. (Wallach fand für Carvenonoxim 91—92°.) Auch darin zeigen beide Oxime Uebereinstimmung, dass sie sich aus Wasser schwer krystallinisch abscheiden, sie bleiben dann lange ölförmig und erstarren erst im Verlaufe einiger Wochen.

b. *Carvacrol* entsteht nach Angabe von Wallach¹⁸⁾ durch Kochen des Carvenons mit Eisenchlorid. Derselbe Versuch wurde mit dem Kampher-Carvenon angestellt. Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen von 12 g Kampher-Carvenon mit einer Lösung von 35 g gelbem, krystallinischem Eisenchlorid in 120 ccm Wasser und 32 ccm Eisessig war das Eisenchlorid vollständig reducirt. Neben etwas festem Harz waren reichliche Mengen von *Carvacrol* entstanden. Letzteres wurde mit Wasserdampf übergetrieben und ausgeäthert. Um das *Carvacrol* von unverändertem Carvenon zu trennen, wurde die vom Aether befreite, mit starker Natronlauge versetzte Flüssigkeit mit Wasserdampf ausgeblasen. Hierdurch wird das unverändert gebliebene Carvenon, aber auch ein Theil des *Carvacrols* übergetrieben, da *Carvacrolnatrium*

¹⁸⁾ Heusler, Die Terpene (Vieweg & Sohn, 1896), Seite 76.

durch viel Wasser zerlegt wird. Man muss daher die Operation mehrmals wiederholen. Schliesslich wurden die Destillationsrückstände, welche das Carvacrolnatrium enthielten, mit Schwefelsäure übersättigt und im Wasserdampfströme destillirt. Dem Destillate wurde das Carvacrol mittelst Aether entzogen und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Der Siedepunkt lag bei 119—120° (Druck 15 mm).

I. 0,2010 g gaben 0,5869 CO₂ und 0,1649 H₂O.

II. 0,2128 g „ 0,6214 CO₂ „ 0,1759 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₀ H ₁₄ O	I.	II.
C	80,00	79,63	79,64
H	9,33	9,12	9,18

Zur weiteren Identificirung wurde das so gewonnene Carvacrol in sein Acetat übergeführt. Dasselbe stimmte in seinen Eigenschaften mit dem bekannten Carvacrolacetat überein. Der Siedepunkt wurde bei 126° (14 mm Druck) gefunden.

0,2524 g gaben 0,6919 CO₂ und 0,1918 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₈ O.C ₂ H ₃ O	
C	75,00	74,76
H	8,33	8,44

c. *Cymol* ist bisher aus dem Carvon-Carvenon nicht erhalten worden. Carvenol dagegen, von welchem im Nachfolgenden gezeigt werden soll, dass es mit Carvenon identisch ist, wurde von Marsh und Hartridge¹⁹⁾ mittelst Benzoylchlorid in Cymol verwandelt. Andererseits will Schwanert²⁰⁾ durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das „Camphren“ einen mit Cumol isomeren Kohlenwasserstoff, C₉H₁₂, erhalten haben, welcher sich „nur“ durch seinen um etwa 30° höheren Siedepunkt vom Cumol unterscheidet. Bei Durchsicht der Schwanert'schen Abhandlung zeigte mir dieser Siedepunkt in Verbindung mit den dort angegebenen Analysenzahlen

¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. (1898) **73**, 856.

²⁰⁾ Diese Annalen **123**, 306.

sofort, dass hier ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ und wahrscheinlich das Cymol vorliegen müsse. Da dieser Kohlenwasserstoff indirect aus dem Kampher durch Vermittelung des zunächst gebildeten „Camphrens“ entstanden war, so wünschte ich mit diesem Zwischenproducte näher bekannt zu werden und das war auch die Veranlassung zur Ausführung der vorliegenden Untersuchung, die mich dazu führte, das Zwischenproduct als Carvenon zu erkennen. Wie vorausszusehen war, wurde sowohl das Carvon-Carvenon, wie das Kampher-Carvenon bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid in Cymol übergeführt.

5 g Carvon-Carvenon wurden mit 6 g Phosphorsäureanhydrid auf 100° erwärmt. Da nach längerer Zeit kein Cymolgeruch auftrat, wurde der Kolbeninhalt zwei Stunden auf 180° bis 190° im Oelbade erhitzt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Masse braun und gerieth ins Sieden. Die Flüssigkeit wurde heiss abgegossen, nochmals über wenig Phosphorsäureanhydrid destillirt und schliesslich mit Wasserdampf übergetrieben. In der Vorlage sammelte sich ein farbloses Oel von deutlichem Cymolgeruch. Mit Aether aufgenommen, wurde dasselbe nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers über Natrium fractionirt destillirt. Der bei $175\text{—}177^{\circ}$ übergehende Theil zeigte die Zusammensetzung des Cymols.

0,2019 g gaben 0,6615 CO_2 und 0,1918 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{14}$	Gefunden
C	89,55	89,36
H	10,45	10,56

Auf dieselbe Weise wurde Kampher-Carvenon mit Phosphorsäureanhydrid behandelt. Es resultirte ein Oel vom Siedepunkt $175\text{—}176^{\circ}$ und derselben Zusammensetzung.

0,2052 g gaben 0,6717 CO_2 und 0,1945 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{14}$	Gefunden
C	89,55	89,27
H	10,45	10,53

d. α -Methylglutarsäure wurde bereits von Armstrong und Kipping²¹⁾ bei der Oxydation des niedrig siedenden Antheiles des „Camphrens“ mittelst Kaliumpermanganat erhalten und als solche erkannt. Schon vorher hatte Kachler²²⁾ durch Oxydation des bei 230—235° siedenden „Camphrens“ eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$ gewonnen. Er hielt dieselbe zuerst für Adipinsäure, erkannte aber bald seinen Irrthum, ohne weitere Angaben über die Constitution der Verbindung zu machen. Ein Vergleich mit der später von Wislicenus und Limpach²³⁾ synthetisch dargestellten α -Methylglutarsäure war eben damals noch nicht möglich.

Wir haben sowohl das Carvon-Carvenon, wie das Kampher-Carvenon mit Kaliumpermanganat nach den Angaben von Armstrong und Kipping oxydirt und mit Leichtigkeit eine bald erstarrende Säure erhalten, die einmal aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpt. 77—78° und alle Eigenschaften der α -Methylglutarsäure zeigte.

I. 0,2588 g gaben 0,4673 CO_2 und 0,1592 H_2O .

II. 0,1977 g „ 0,3577 CO_2 „ 0,1238 H_2O .

	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	49,32	49,24	49,34
H	6,85	6,83	6,97

I. war aus Carvon-Carvenon, II. aus Kampher-Carvenon dargestellte α -Methylglutarsäure.

Bereits früher²⁴⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass aus der Bildung der α -Methylglutarsäure sich eine der beiden folgenden Constitutionsformeln für das Carvenon ergibt:

²¹⁾ Journ. chem. Soc. (1893) **63**, 97.

²²⁾ Diese Annalen **164**, 85.

²³⁾ Diese Annalen **192**, 134.

²⁴⁾ Chemiker-Zeitung (1898) **22**, 443.

Später haben dann Tiemann und Semmler²⁵⁾ den unumstößlichen Beweis für die letztere Constitutionsformel erbracht.

II. Carvenon aus Dichlorcamphan.

Marsh und Gardner und Marsh und Hartridge²⁶⁾ haben concentrirte Schwefelsäure sowohl auf die Umsetzungsproducte von Phosphorpentachlorid mit Kampher (Dichlorcamphane), als auch auf das durch Salzsäureabspaltung daraus entstehende Monochlorcamphan einwirken lassen und in beiden Fällen dasselbe Reactionsproduct erhalten, welches sie als Camphenol bezeichnen. Da die Dichlorcamphane in ihren Eigenschaften besser charakterisirt sind als die Monochlorcamphene, so haben wir nur erstere in den Kreis unserer vergleichenden Untersuchung gezogen.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kampher ist wiederholt²⁷⁾ und unter verschiedenartigen Bedingungen Gegenstand der Untersuchung gewesen. Wir haben uns die hier gesammelten Erfahrungen zu Nutze gemacht und die Dichlorcamphane in folgender Weise dargestellt:

150 g Kampher wurden mit 255 g Phosphorpentachlorid (1 Mol. : 1 $\frac{1}{4}$ Mol.) versetzt und fünf Wochen lang im Keller

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2889.

²⁶⁾ loc. cit.

²⁷⁾ Pfaundler, diese Annalen **196**, 262; Spitzer, Monatsh. f. Chem. **1**, 312; diese Annalen **196**, 262; Luginin und Lippmann, ebenda Suppl. **5**, 260; Marsh und Gardner, Proc. chem. Soc. **136**, 57; Journ. chem. Soc. (1897) **71**, 288.

unter zeitweisem Umschwenken stehen gelassen. Es hatte sich dann eine auf der gebildeten Flüssigkeit schwimmende, feste Krystallkruste abgeschieden, deren Menge bei Winterkälte bis 26 g betrug. Diese Krystalle aus der vierfachen Menge absolutem Alkohol umkrystallisirt, schiessen in 3—4 cm langen, rhombischen Säulen an, deren Schmelzpunkt bei 160—163° liegt. Da bei 158° bereits Salzsäureentwicklung auftritt, so lässt sich der Schmelzpunkt nicht vollkommen scharf bestimmen.

Die sehr flüchtige Verbindung wurde analysirt, nachdem sie einen Tag über Natronkalk gestanden hatte.

0,2134 g gaben 0,2960 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{16}Cl_2$	
Cl	34,23	34,11

Dieses schön krystallisirende Dichlorcamphan ist offenbar identisch mit dem von Spitzer²⁸⁾ in entsprechender Weise dargestellten Kampherdichlorid und wahrscheinlich auch mit dem von Marsh und Gardner²⁹⁾ durch Auskrystallisirenlassen aus Petroläther gewonnenen α -Chlorcamphenhydrochlorid.

Die Hauptmenge des Reactionsproductes befand sich in der von den Krystallen abfiltrirten Mutterlauge. Auf Zusatz von Eiswasser schieden sich aus dieser 185 g einer weichen, knetbaren Masse aus, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol auf 157—158° stieg.

0,2050 g gaben 0,2812 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}Cl_2$	
Cl	34,23	33,93

Ob diese Verbindung einheitlich ist, scheint trotz ihres scharfen Schmelzpunktes fraglich. Wahrscheinlich ist sie ein Gemenge von mehreren Isomeren.

²⁸⁾ Monatsh. f. Chem. (1880) **1**, 319.

²⁹⁾ Den Schmelzpunkt dieses Dichlorids geben Marsh und Gardner, Chem. News (1896) **74**, 279 zu 168°; Journ. chem. Soc. (1897) **71**, 288 zu 165° an.

Die *Einwirkung von Schwefelsäure auf die beiden Dichlorcamphane* liefert dieselben Reactionsproducte, sie verläuft nur insofern verschiedenartig, als das bei 163° schmelzende Dichlorid etwas schwerer angegriffen wird, als das bei 157° schmelzende. In beiden Fällen entsteht Carvenon neben einem dritten isomeren, bisher unbekannten Dichlorcamphan vom Schmelzp. 187—188°, welches seinerseits bei länger andauernder Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure ebenfalls Carvenon liefert.

Wird das bei 157—158° schmelzende, knetbare Dichlorcamphan mit der zehnfachen Gewichtsmenge 90 procentiger Schwefelsäure versetzt und 5½ Stunden lang mit einem kräftigen Rührwerk durchgeschüttelt, so entweicht ein regelmässiger Strom von Salzsäure und die Flüssigkeit färbt sich hell braun. Von dem angewandten Dichlorcamphan verflüssigt sich ein Theil, während ungefähr die Hälfte fest und anscheinend unverändert bleibt. Wird aber diese krystallinische Masse abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, so zeigt sie zwar die gleiche Zusammensetzung wie der Ausgangskörper, sie hat jedoch den um 30° höher liegenden Schmelzp. 187—188°.

0,2039 g gaben 0,2825 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}Cl_2$	
Cl	34,23	34,23

Es liegt somit ein bisher unbekanntes, durch Einwirkung der Schwefelsäure umgelagertes Dichlorcamphan vor.

Dieselbe Verbindung entsteht in gleicher Weise auch aus dem bei 160—163° schmelzenden Dichlorcamphan, welches, wie vorher beschrieben, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kampher aus dem hierbei gebildeten Phosphoroxychlorid auskrystallisirt war. Die Umsetzung mit Schwefelsäure erfolgt aber hier weit langsamer und erfordert eine Zeit von circa 22 Stunden. Bei noch länger fortgesetzter Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure wird schliesslich auch das Dichlorid vom Schmelzp. 187—188° in Carvenon umgewandelt.

Um solches schneller zu erreichen, ist es zweckmässig, der Schwefelsäure etwas niedrig siedendes Lignoïn zuzusetzen. Nach 12 stündigem kräftigen Durchrühren mittelst einer Turbine war dann die Zersetzung in Carvenon und Salzsäure eine vollständige.

Um das Carvenon zu gewinnen, wurde dasselbe mit Wasserdämpfen übergetrieben und dem Destillate durch Aether entzogen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers trat der pfefferminzartige Carvenongeruch deutlich hervor. Die Gesammtausbeute an Rohcarvenon betrug zwischen 83 und 90 pC. der theoretischen. Da die Verbindung kampherfrei ist, wenn man das Dichlorcamphan nach obiger Vorschrift, d. h. unter Zusatz von einem kleinen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid darstellt, so ist hier die Reinigung weit einfacher als beim Kampher-Carvenon. Durch fractionirte Destillation im Vacuum wurde daraus reines Carvenon vom Siedep. 111° bis 112° bei 14 mm Druck in einer Ausbeute von 50—60 pC. der Theorie wiederholt erhalten. Das specifische Gewicht wurde bei 15° zu 0,9312 gefunden.

a. Das *Oxim*, $C_{10}H_{14}NO$, wurde nach der im Vorhergehenden beschriebenen Methode dargestellt und in seinen Eigenschaften mit den dort angegebenen vollkommen übereinstimmend gefunden. Der Schmelzpunkt lag bei 90 — 91° .

0,1929 g gaben 14 ccm Stickgas bei $18,5^{\circ}$ und 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}NO$	
N	8,32	8,31

b. Das *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}N_3H_3CO$, wurde nach der Vorschrift von Marsh und Hartridge dargestellt. Dasselbe zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpt. 201 — 202° . Wallach³⁰⁾ giebt für das leicht erhältliche Carvenonsemicarbazon den Schmelzpt. 200 — 201° an.

c. *Methylglutarsäure* vom Schmelzpt. 77 — 78° wurde als Oxydationsproduct genau ebenso gewonnen, wie für die Oxy-

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1960.

dation des Carvon-Carvenon und des Kampher-Carvenon im Vorhergehenden beschrieben wurde.

0,2783 g gaben 0,5940 CO₂ und 0,1716 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₀ O ₄	
C	49,32	49,39
H	6,84	6,85

Vergleicht man endlich die von Marsh und Hartridge angegebenen Eigenschaften des bei der Reduction ihres Carvenols erhaltenen „Carvanols“ mit den Eigenschaften, welche Wallach für das Tetrahydrocarveol, das Reductionsproduct des Carvenons, angiebt, so findet sich auch hier so vollkommene Uebereinstimmung, dass an der Identität nicht mehr gezweifelt werden kann.

Schlussbetrachtungen.

Wir wollen diese Abhandlung über die Bildung von Carvenon aus Kampher und Dichlorcamphan nicht abschliessen, ohne einige andere Reactionen in Betracht gezogen zu haben, bei denen der Camphocycanring ebenfalls eine Umwandlung erfährt.

In erster Linie ist die Umlagerung des Kampherchinons in eine isomere Verbindung zu erwähnen, welche von Manasse und Samuel beobachtet wurde.

Manasse und Samuel³¹⁾ nehmen an, dass hier das eine der beiden Ketonsauerstoffe des Kampherchinons in die Enolform übergehe,

Nach obigen Erfahrungen beim Kampher hielt ich diese Annahme für wenig wahrscheinlich, und ich habe in Gemeinschaft

³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3260.

mit Herrn Dr. Monheim bei einer Wiederholung der sehr interessanten Versuche von Manasse und Samuel mit Sicherheit feststellen können, dass auch im Kampherchinon der Camphoceanring durch concentrirte Schwefelsäure in der Weise verändert wird, dass eine Aufrichtung des Isopropylens erfolgt ³²⁾:

- ³²⁾ Wir haben gefunden, dass aus Kampherisochinon bei der Oxydation mit eiskalter, verdünnter Permanganatlösung eine Säure von der Constitution der δ -Dimethyl- δ -oxylävalinsäure (Schmelzp. 97–98°, Semicarbazon: Schmelzp. 199–200°) entsteht, welcher folgende Constitution zukommt:

Daneben bilden sich Bernsteinsäure, Aceton und Ameisensäure als weitergehende Zersetzungsproducte der Oxydation. Die Bildung einer solchen Oxyketonsäure zeigt, dass die Aufrichtung des Mesodimethylmethylens:

bereits bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Kampherchinon stattgefunden hat und dass die Constitutionsformel des Campherisochinons in der oben angegebenen Weise abgeändert werden muss. Es sei hier noch bemerkt, dass auch Marsh und Gardner (Journ. chem. Soc. **71**, 291) sich anfänglich in einem ähnlichen Irrthume befanden, als sie das Carvenon für einen tautomeren Kampher ansahen und als Hydroxycamphen bezeichneten.

Ich erinnere ferner an die Umwandlung der Kamphersäure in Camphoron, welche, wie ich früher gezeigt habe³³⁾, ebenfalls unter Aufrichtung des Isopropylens erfolgt und durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht wird:

Unter Umständen geht jedoch die Umlagerung innerhalb des Camphoceanringes der Kamphersäure in anderer Weise vor sich, als bei der Bildung des Camphorons. G. Blanc hat gezeigt, dass Aluminiumchlorid die Kamphersäure in eine ungesättigte Säure verwandelt. Dieselbe Säure erhielt Königs bereits früher aus der Sulfocamphylsäure und nannte dieselbe Isolauronolsäure. Auch Walker hatte diese Säure unter Händen, als er Orthoäthylnatriumkamphorat der Elektrolyse unterwarf. Ferner haben sich Perkin und Noyes eingehend mit der Untersuchung dieser Säure beschäftigt. Heute besteht kein Zweifel mehr über die Constitution der Isolauronolsäure.

G. Blanc hat gezeigt, dass dieselbe bei der Oxydation die gleichen Producte liefert, wie die β -Campholensäure, nämlich Dimethylhexanonsäure und Dimethylglutarsäure, und dass die Oxydation nach folgendem Schema verläuft:

³³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3052.

Nach meiner Auffassung³⁴⁾ findet der Uebergang von der Kamphersäure zur Isolauronolsäure in der Weise statt, dass Ameisensäure resp. Kohlenoxydgas und Wasser aus der Kamphersäure abgespalten und gleichzeitig die

Gruppe innerhalb des Camphoceanringes verschoben wird:

³⁴⁾ Auf der Naturforscherversammlung in Aachen, woselbst die hier wiedergegebenen theoretischen Anschauungen von mir zuerst vorgetragen wurden (Chemiker-Zeitung (1900) Nr. 80, S. 859) machte v. Baeyer in der Discussion darauf aufmerksam, dass man die Entstehung der Isolauronolsäure auch durch Wanderung eines Methyls an das benachbarte Kohlenstoffatom in folgender Weise erklären könne:

In ähnlichem Sinne spricht sich auch Lapworth (Journ. chem. Soc. (1900) **77/78**, 1057) über diese Umwandlung aus. Neuerdings haben Kerschbaum und Tigges (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2935) im Namen von Tiemann eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher sie zeigen, dass die Umwandlung der Kamphersäure in Isolauronolsäure nicht unmittelbar erfolgt, sondern als Zwischenproduct die α -Campholytsäure auftritt und dass diese noch die Atomgruppierung der Kamphersäure enthält. In Betreff der Nomenclatur machen sie den sehr zweckmässigen Vorschlag, die Isolauronolsäure als β -Campholytsäure zu bezeichnen.

Die gleiche Umlagerung innerhalb des Camphoceanringes erfolgt bei Ueberführung des Kampheroxims in β -Campholensäure.

Aus Kampheroxim entsteht durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren oder von Acetylchlorid in der Kälte das Nitril der α -Campholensäure; dieses wird durch starke Säuren

Denn die Umlagerung, welche hier stattfindet, ist vollkommen gleichartig mit dem Uebergange der α -Campholensäure in β -Campholensäure nach der von mir hier vertretenen Auffassung. Unter derselben Voraussetzung habe auch ich mich seit längerer Zeit in Gemeinschaft mit Herrn Pfeil mit dem Studium der α -Campholytsäure beschäftigt.

Zur Darstellung dieser Säure sind wir vom Kamphersäurechlorimid,

ausgegangen und haben dasselbe nach einer entsprechenden Methode in Dihydroaminocampholytsäure übergeführt, wie wir sie früher anwandten (J. Bredt und H. Hof, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 31), um vom Phtalylchlorimid zur Anthranilsäure zu gelangen. Die Dihydroaminocampholytsäure geht, wie wir gefunden haben, mit Essigsäureanhydrid behandelt, leicht in das entsprechende, von Noyes in anderer Weise erhaltene, Lactam über:

Schon dieser Uebergang spricht deutlich gegen die Auffassung von Noyes (Americ. chem. Journ. **16**, 307, 502), nach welcher in dieser Verbindung der Aminrest die β -Stellung zum Carboxyl einnehmen soll. Wie wir voraussahen, lässt sich aus dem Lactam ohne Schwierigkeit das entsprechende Lacton gewinnen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf ersteres entsteht Nitroso-dihydrocampholytolactam und dieses geht beim Erwärmen mit Natronlauge in oxydihydrocampholytsaures Salz über. Der Vorgang entspricht vollkommen der Umwandlung des Phtalimidins

und besonders durch Jodwasserstoffsäure in das Nitril der β -Campholensäure umgelagert, α - und β -Nitril geben beim Verseifen mit Alkalien durch Vermittelung der betreffenden Säureamide die zugehörigen Säuren. Aus α -Nitril entsteht α -Campholensäure, aus β -Nitril die β -Campholensäure. Lässt man concentrirte Mineralsäuren auf α - oder auf β -Campholensäure reagiren, so entsteht als Endproduct der Reaction β -Campholenolacton.

Zur Erläuterung meiner Auffassung von diesen Vorgängen diene das Formelschema auf Seite 393.

α -Campholensäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat: α -Dioxydihydrocampholensäure. Diese Säure geht bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in Isoketokamphersäure über und daraus entsteht durch stärkere Oxydation mit Chromsäure einerseits Isocamphoronsäure und andererseits Diaterpenylsäure resp. Terpenylsäure, indem der $\text{CH}_3\text{—CO}$ -Rest der Isoketokamphersäure nach den zwei möglichen Richtungen aboxydirt wird.

Es ergibt sich aus diesen Vorgängen die Richtigkeit der zuerst von mir aufgestellten Formeln für die α -Campholensäure und die Isocamphoronsäure³⁵⁾, wie sie in folgender Uebersicht nochmals aufgeführt sind:

durch dessen Nitrosoverbindung in o-oxyethylbenzoesäures Salz. Die Oxydihydrocampholytsäure lässt sich in derselben Weise, wie die Aminosäure in Lactam, in das dem Phtalid entsprechende Dihydrocampholytolacton überführen, welches auch Kerschbaum und Tigges erhalten haben. Herr Pfeil wird in seiner demnächst erscheinenden Inaugural-Dissertation über diese Versuche ausführlich berichten.

³⁵⁾ (Diese Annalen **289**, 19). Ich verweise ausdrücklich auf diese Literaturstelle, da Tiemann von seinen Mitarbeitern neuerdings wieder irrthümlich als derjenige bezeichnet wird, der obige Formel der Isocamphoronsäure zuerst aufgestellt haben soll (vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2669), während meine diesbezügliche Veröffentlichung fast zwei Jahre früher erfolgte. Um einen weiteren Beweis für diese meine Auffassung beizubringen, hat Herr

Im Gegensatz zur α -Campholensäure liefert β -Campholensäure unter gleichen Bedingungen völlig verschiedene Oxydationsproducte, welche zeigen, dass β -Campholensäure ein Umlagerungsproduct der α -Campholensäure ist.

Mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung entsteht aus β -Campholensäure eine Dioxysäure, welche bereits von der aus

Dr. Heusch Versuche angestellt, die Isocamphoronsäure synthetisch durch Addition von Natriummalonsäureester an $\alpha\alpha$ -Dimethylglutaconsäure:

(Henrich, Wiener Monatsh. **20**, 539; Conrad, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1920) darzustellen; er wird demnächst über die erhaltenen Resultate berichten.

B.

α -Campholensäure erhaltenen verschieden ist. Wird diese β -Dioxydihydrocampholensäure vorsichtig mit Chromsäure weiter oxydirt, so entsteht neben Oxalsäure die Dimethylhexanonsäure und diese liefert bei stärkerer Oxydation, oder besser durch Bromoformabspaltung mittelst alkalischer Bromlösung Dimethylglutarsäure:

Die α -Campholensäure und ihre Derivate sind optisch activ, weil sie ein asymmetrisches Kohlenstoff enthalten.

Die β -Campholensäure und ihre Derivate sind optisch inactiv geworden, weil in Folge der Atomverschiebung das asymmetrische Kohlenstoffatom der α -Campholensäure verschwunden ist.

Es sei noch bemerkt, dass der Isoaminokampher, den Tiemann in erster Linie gegen die von mir aufgestellte

Kampherformel ins Feld geführt hat ³⁶⁾, ein Derivat der β -Campholensäure ist, also in keiner directen Beziehung zum Kampher steht und daher auch nicht zum Beweise herangezogen werden darf. Der Irrthum in der Schlussfolgerung ist hier ein ähnlicher, wie bei meinen französischen, englischen und amerikanischen Gegnern, die von der β -Campholensäure und der Isolauronolräre (β -Campholytsäure) einen Rückschluss auf die Constitution des Kamphers zu machen suchen. W. A. Noyes ³⁷⁾ geht in dieser Hinsicht so weit, die sogenannte ältere Formel der Kamphersäure von Perkin und die Formel des Kamphers von Bouveault für bewiesen anzusehen:

Kamphersäure nach
Perkin

Kampher nach
Bouveault.

Er sagt: „Auf Grund dieser Formeln darf man jetzt von der Structur der Derivate des Kamphers mit grösster Gewissheit sprechen.“

Demgegenüber muss constatirt werden, dass G. Blanc, der Begründer der Isolauronolsäure-Constitutionsformel, welcher auch die Bouveault'sche Kampherformel auf das Entschiedenste vertheidigt, doch einen gelinden Zweifel an deren Richtigkeit nicht unterdrücken kann, wenn er sagt: ³⁸⁾

„Il y a là, évidemment, quelque chose qui nous échappe.

Une transposition moléculaire s'est-elle effectuée dans le cours de nos opérations, qui a rendu notre raisonnement illusoire?

³⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 125; **30**, 324.

³⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 56.

³⁸⁾ Bull. soc. chim. [3] **19**, 300.

On ne saurait l'affirmer, pourtant il y toujours lieu de s'en défier dans une molécule aussi délicate que celle du camphre, molécule qui a donné de nombreux exemples d'instabilité.

Quoi qu'il en soit, il serait très souhaitable de voir cesser une aussi fâcheuse contradiction.“

Durch die im Vorstehenden von mir gegebenen Auseinandersetzungen dürfte nunmehr auch dieser „ärgerliche Widerspruch“ als beseitigt anzusehen sein.

(Geschlossen am 14. Januar 1901.)