

trockneten und krystallisierten es schließlich wiederholt aus Ligroin um. Es setzte sich daraus in weißen Krystallen ab und schmolz bei 68—69°.

0.1813 g Sbst.: 0.4907 g CO₂, 0.1178 g H₂O.

C₂₁H₂₄O₄. Ber. C 74.09, H 7.11.

Gef. » 73.82, » 7.27.

Dianisal-lävulinsäure lieferte uns unter denselben Bedingungen

α,δ-Dianisyl-lävulinsäure,

H₃CO.C₆H₄.CH₂.CH₂.CO.CH₂.CH(CH₃.C₆H₄.OCH₃).CO₂H,

aus Alkohol in weißen, bei 133—134° schmelzenden Prismen krystallisierend.

0.1530 g Sbst.: 0.3967 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

C₂₁H₂₄O₅. Ber. C 70.75, H 6.79.

Gef. » 70.71, » 6.62.

1-Cinnammal-4-anisal-angelicalacton,

H₃CO.C₆H₄.CH:CH.C:CH.C:CH.CH:CH.C₆H₅.

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$$

Ein Gemisch von 6.4 g δ-anisal-lävulinsäurem Natrium, 4 g Zimtaldehyd und 8 g Acetanhydrid erstarrt beim Erhitzen auf dem Wasserbade sehr bald zu einer dunkelroten, krystallinischen Masse, aus der sich das neue Lacton durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol leicht isolieren läßt. Es wird auch von siedendem Chloroform nur schwierig aufgenommen und durch Alkohol daraus in roten, flimmernden Blättchen vom Schmp. 186—187° gefällt.

0.1823 g Sbst.: 0.5327 g CO₂, 0.0944 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 79.96, H 5.50.

Gef. » 79.69, » 5.79.

166. Ossian Aschan: Über die direkte Bildung von Camphensäure (Camphen-camphersäure) aus Camphenylsäure.

(Eingegangen am 19. März 1914.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß es nicht gelingt, die bei der Oxydation von Camphen mit Permanganat in verdünnter alkalischer Lösung entstehende Camphenylsäure (I) in die gleichzeitig in überwiegender Menge gebildete Camphensäure (II) unter Anwendung derselben Operation zu verwandeln:

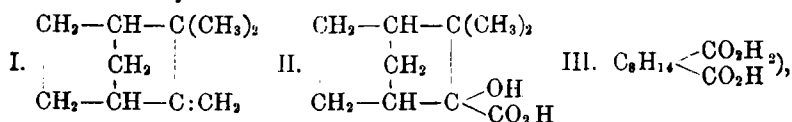
(I) C₁₀H₁₆O₃ + O = C₁₀H₁₆O₄ (II).

Nachdem dann festgestellt worden war²⁾, daß das Camphen entgegen früheren Annahmen³⁾ einheitlich und folglich die Bildung der

¹⁾ A. 375, 359 [1910]. ²⁾ Aschan, A. 388, 39 [1911].

³⁾ Moycho und Zienkowski, A. 840, 41, 51 [1905].

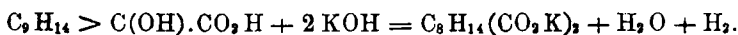
Camphensäure aus einem beigemengten isomeren Kohlenwasserstoff ausgeschlossen ist, und ferner, daß die Wagnersche Camphenformel (I) nunmehr durch eine Reihe neuerer Arbeiten¹⁾ als feststehend zu betrachten ist, so war mithin die Camphenylsäure (II) als das primäre Oxydationsprodukt zu betrachten. Die zweibasische Camphensäure (III) müßte also durch eine Umlagerung der letzteren Säure bei der alkalischen Oxydation entstehen:



eine meines Wissens früher nicht beobachtete Umwandlung einer bicyclischen α -Oxy-carbonsäure in eine monocyclische Dicarbonsäure von demselben Kohlenstoffgehalt.

In einer im Hefte 3 dieser Berichte³⁾ publizierten Mitteilung hat Hintikka unter Anwendung einer von Wallach⁴⁾ bei der ähnlich konstituierten α -Fenchocarbonsäure entdeckten Überführung in Carbofenchonon, die Umwandlung der Camphenylsäure in die Camphensäure auf einem Umweg durchgeführt. Durch trockne Destillation des Bleisalzes der ersteren Säure hat er ein Diketon $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ erhalten, das durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd die Camphensäure lieferte.

Da die erste Phase dieser Umwandlung einen sehr kräftigen Eingriff darstellt, der nicht selten, besonders bei bicyclisch gebauten Körpern von Umlagerungen begleitet ist, so gewährt sie keinen sicheren Einblick in die gegenseitigen strukturellen Relationen der beiden Säuren. Es war daher auch jetzt von Wichtigkeit, ihre direkte Umwandlung in Lösung durchzuführen. Dies gelingt in der Tat, wenn man die Camphenylsäure mit starker Kalilauge erhitzt. Dabei tritt die Camphensäure bei vorsichtig geleiteter Operation nach folgender Gleichung in guter Ausbeute auf:



Als Ausgangsmaterial wurde ein als Nebenprodukt bei der Kaliumpermanganat-Oxydation von Camphen⁵⁾ erhaltenes Natriumsalz der Camphenylsäure angewandt; eine daraus abgeschiedene und aus verdünntem Methanol umkrystallisierte Probe der Säure zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 184° ⁶⁾. Das Natriumsalz wurde in Portionen von nicht mehr als 3 g

¹⁾ Vergl. Auwers, A. 387, 240, 251 [1912]; Buchner und Wiegand, B. 46, 759 [1913]; Aschan, A. 398, 299 [1913]; Lipp, A. 399, 241 [1913]; 402, 343 [1914].

²⁾ Über die Konstitution der Camphensäure möchte ich mich erst nach Beendigung einiger weiterer Versuche aussprechen. ³⁾ B. 47, 512 [1914].

⁴⁾ A. 300, 300 [1898]; 315, 275 [1901].

⁵⁾ Aschan, A. 375, 350 [1910]. ⁶⁾ A. 375, 360 [1910].

ein eine unter Erwärmen in einem Silbertiegel vorher bereitete Lösung von 18 g Kali in 3 ccm Wasser eingetragen und unter Umrühren vorsichtig erhitzt, bis es sich unter Wegkochen des Wassers zu einer dünnflüssigen Schmelze allmählich auflöste. Kurz darauf trat Wasserstoff-Entwicklung ein, wobei gleichzeitig ein schwacher Geruch nach Camphenilon auftrat¹⁾. Sobald eine in Wasser gelöste Probe der Schmelze auf Zusatz von Salzsäure kein dickes Öl mehr, sondern beim Reiben ein feines Krystallmehl ausscheidet, ist die Reaktion beendet. Die völlig farblose Wasserlösung der Schmelze wird mit mäßig verdünnter Schwefelsäure bis zur Bildung von saurem Kaliumsulfat versetzt, die abgeschiedene, fein krystallinische Säure nach einigem Stehen abfiltriert und durch Destillation mit Wasserdampf von kleinen Mengen einer fett-säure-ähnlich riechenden, öligen Säure befreit. War das Schmelzen zuweit getrieben, so ist die Lösung der Camphensäure in Soda auf dem Wasserbade mit 3-prozentiger Kaliumpermanganat-Lösung zu behandeln, bis die Farbe noch nach 1/2 Stunde erhalten bleibt. Es wird dann mit ein paar Tropfen Alkohol entfärbt und die Säure nach Einengen der Lösung mit Schwefelsäure abgeschieden. Sie zeigt nunmehr den Schmp. 130—131°. Nach Umkrystallisieren aus etwa 10-prozentiger Essigsäure und zuletzt unter Anspritzen aus der frisch bereiteten, alkoholischen Lösung steigt er auf 134—135°. Die Säure gab, mit reiner *d,l*-Camphensäure (die gewöhnliche *cis*-Form) gemischt, keine Schmelzpunktsdepression. Sie wurde titriert und analysiert:

0.0935 g entsprechen 1.83 ccm einer 0.5056-*n*. Kalilösung oder 0.05236 g KOH. Berechnet für $C_8H_{14}(CO_2H)_2$: 0.051804 g KOH.

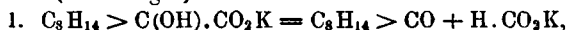
0.1150 g Stbst.: 0.2535 g CO_2 , 0.0812 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 60.09, » 7.84.

Helsingfors, Laboratorium der Universität.

¹⁾ Die Bildung von Camphenilon könnte entweder aus der als Rohmaterial benutzten Camphenylsäure (Gleichung 1) oder aus der entstandenen Camphensäure (Gleichung 2) erklärt werden:



Ein zur Klärung dieser Frage angestellter Versuch zeigte, daß reine Camphensäure in der Kalischmelze kein Camphenilon lieferte.