

etwa 30—35% der Theorie. Die Analyse ergab, dass sich nicht das Dioxim $C_9H_{15}O_4N_3$ (229) ausscheidet, sondern eine Verbindung der Zusammensetzung $C_9H_9O_3N_3$ (207) entstanden ist.

5,000 mg Subst. gaben 9,540 mg CO_2 und 1,980 mg H_2O
 3,290 mg Subst. gaben 0,576 cm^3 N_2 (23°, 752 mm)

$C_9H_9O_3N_3$ (207)	Ber. C 52,2	H 4,3	N 20,3%
	Gef. „ 52,1	„ 4,4	„ 20,0%

Für das Dioxim $C_9H_{15}O_4N_3$ (229) sind berechnet:

C 47,2 H 6,5 N 18,3%

Die Substanz soll weiter untersucht werden, wobei begleitend sein könnte, dass das Dioxim des Glutarsäure-dialdehyds nach *J. v. Braun* und *E. Danziger*¹⁾ beim Erhitzen mit Salzsäure Pyridin liefert.

Basel, Anstalt für Organische Chemie und
 Pharmazeutische Anstalt,
 Berlin, Chemisches Institut der Universität.

134. Konstitution der Shikimisäure

(5. Mitteilung über Chinasäure und Derivate)

von **Hermann O. L. Fischer** und **Gerda Dangschat**.

(22. VIII. 34.)

Die der Chinasäure nahestehende Shikimisäure (I) wurde vor Jahren vor allem von *Eykman*²⁾, neuerdings auch von dem chinesischen Autor *Sze Yee Chen*³⁾ untersucht.

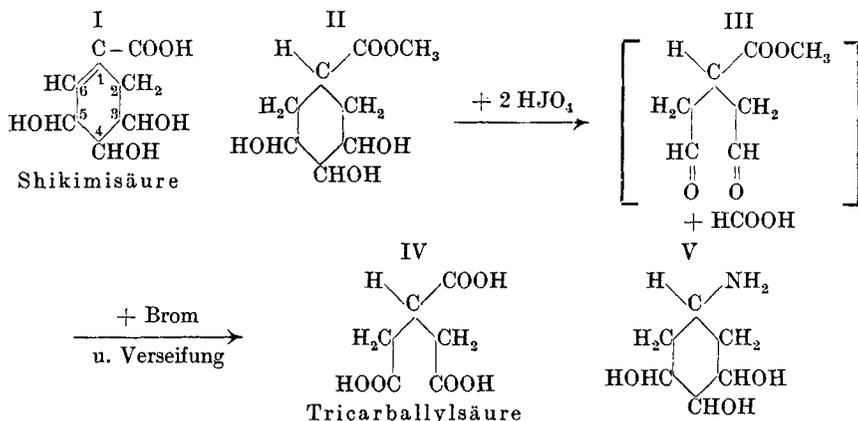
Fest stand danach, dass sie eine Trioxy-tetrahydro-benzoesäure ist. Die Lage der Doppelbindung und der drei Hydroxylgruppen (Formel I) haben wir durch die folgende einfache Reaktionsfolge bewiesen:

Shikimisäure-ester wird katalytisch dihydriert (II) und mit 2 Molekeln Perjodsäure zum Dialdehyd (III) abgebaut. Der Dialdehyd, der nicht isoliert, aber als Bis-p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen wurde, wird mit Bromwasser zum Ester der bekannten Tricarbaldehydsäure (IV) oxydiert, die nach Verseifung der Estergruppe in einer Ausbeute von 34% der Theorie berechnet auf Dihydroshikimisäure-ester erhältlich ist.

¹⁾ B. **46**, 110 (1913).

²⁾ R. **4**, 32 (1885) und **5**, 299 (1886); B. **24**, 1278 (1891).

³⁾ Amer. J. Pharmac. **101**, 550 (1929); C. **1930**, I, 1163.



Der Gang der Reaktion ist völlig analog dem in der vorstehenden Arbeit von uns durchgeführten Abbau der Chinasäure zur Citronensäure.

Die Shikimisäure ist demnach eine Anhydro-chinasäure, trägt ihre drei OH in Stellung 3,4,5 und die Doppelbindung von 1 nach 2, bzw. 1 nach 6. Durch Dehydrierung müsste sie in Gallussäure überführbar sein; ebenso wie man sie vielleicht durch partielle Wasserabspaltung aus Chinasäure erhalten kann. Den letzteren Versuch beabsichtigen wir durchzuführen, wobei uns als Ausgangsmaterial das Toluolsulfo-aceton-chinid vom Smp. 96—97° und das Toluolsulfo-formal-chinid vom Smp. 148—150° dienen soll. In der nunmehr festgestellten Konstitution der Shikimisäure glauben wir einen Hinweis zu sehen, dass vielleicht im Pflanzenreich ein genetischer Zusammenhang zwischen Chinasäure, Shikimisäure und Gallussäure besteht.

Die Überführung der Shikimisäure in die ungesättigte, im Pflanzenreich weit verbreitete Aconitsäure mit Hilfe von Perjodsäure bearbeiten wir zur Zeit.

Die als Zwischenprodukte bei der Oxydation von Chinasäure- und Shikimisäure-Derivaten mit Perjodsäure erhältlichen Dialdehyde stellen wahrscheinlich ein wertvolles Material für mannigfache Synthesen dar, deren Ausführung wir uns ausdrücklich vorbehalten.

Schliesslich haben wir die Dihydro-shikimisäure dem Curtius'schen Abbau über das Azid unterworfen und dabei auf dem Wege über ein cyclisches Urethan ein Amin (V) erhalten. Dieses Amin verbraucht bei der Titration mit Bleitetraacetat nach *Criegee* genau wie der Dihydro-shikimisäure-methylester 2 Molekeln Bleitetraacetat. Das steht mit der durch vorstehenden Abbau bewiesenen Konstitution der Shikimisäure in bestem Einklang. Denn bei benachbarter Stellung der Aminogruppe zu einem Hydroxyl sollte nach *Criegee*¹⁾ ein weiteres Mol Bleitetraacetat verbraucht werden.

¹⁾ B. 64, 260 (1931) u. A. 507, 159 (1933).

Experimentelles.

Shikimisäure-methylester.

20 g Shikimisäure¹⁾ werden mit 300 cm³ 0,5% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol vier Stunden am Rückfluss erhitzt, die rötlich gefärbte Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann bei 25° Badtemperatur im Vakuum eingedampft. Der meist krystallisiert zurückbleibende Ester wird in möglichst wenig heissem Methylalkohol gelöst, die doppelte Menge heissen Essigesters und dann unter kräftigem Reiben Ligroin bis zur Trübung zugegeben. Beim Abkühlen krystallisiert der Ester in feinen langen Nadeln in einer Ausbeute von 65—70% der Theorie. Zur Analyse wurde noch einmal in gleicher Weise umkrystallisiert und bei 56° im Vakuum getrocknet. Smp. 113—114°. Der Ester ist im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 210° gut destillierbar.

4,880 mg Subst. gaben	9,090 mg CO ₂ und	2,840 mg H ₂ O
3,372 mg Subst. gaben	4,175 mg AgJ	
C ₈ H ₁₂ O ₅ (188)	Ber. C 51,1	H 6,4 OCH ₃ 16,4%
	Gef. „ 50,8	„ 6,5 „ 16,4%

Der gleiche Ester entsteht in 85% Ausbeute durch Veresterung der Shikimisäure mit Diazomethan.

Dihydro-shikimisäure-methylester.

10 g Shikimisäure-methylester werden in 80 cm³ 50-proz. Alkohol gelöst und mit 10 g Palladium-Bariumsulfat und Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff erfolgt in etwa 1½ Stunden und die Wasserstoffaufnahme hört dann völlig auf. Es wird vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Der hydrierte Ester bleibt als farbloses Öl zurück, das bisher nicht krystallisiert erhalten werden konnte, aber zu allen präparativen Zwecken direkt verwendet werden kann. Die Destillation im Hochvakuum scheidet zur Isolierung aus, weil hierbei — auch schon bei Anwendung kleiner Mengen Esters — eine teilweise Lactonisierung erfolgt. Durch alkalische Verseifung erhält man in guter Ausbeute Dihydro-shikimisäure vom Smp. 176—178°.

Mit Aceton und Kupfersulfat erhält man nach viertägigem Schütteln bei 37° in guter Ausbeute den Aceton-dihydro-shikimisäure-methylester, der bei 0,2 mm und einer Badtemperatur von 145—150° als farbloses dickes Öl destilliert wurde.

4,988 mg Subst. gaben	10,435 mg CO ₂ und	3,510 mg H ₂ O
3,533 mg Subst. gaben	3,695 mg AgJ	
C ₁₁ H ₁₈ O ₅ (230)	Ber. C 57,4	H 7,8 OCH ₃ 13,5%
	Gef. „ 57,1	„ 7,9 „ 13,8%

¹⁾ Die Shikimisäure wurde nach *Sze Yee Chen*, l. c., mit Alkohol aus den Früchten von *Ilicium religiosum Siebold* extrahiert und zur Reinigung zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Für die freundliche Beschaffung des Materials sind wir den Firmen *Schering-Kahlbaum A.-G.* und *J. D. Riedel-E. de Haen A.-G.* in Berlin zu Danke verpflichtet.

In Pyridin gibt der acetonierte Ester mit Benzoylchlorid ein gut aus Alkohol krystallisierendes Monobenzoat vom Smp. 121°.

4,933 mg Subst. gaben 11,760 mg CO₂ und 2,910 mg H₂O

C₁₈H₂₂O₆ (334) Ber. C 64,7 H 6,6%

Gef. „ 65,05 „ 6,6%

Behandelt man den Shikimisäure-methylester in absolutem Alkohol oder besser noch in Eisessig mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium nach *Wieland-Tausz-Putnocky*¹⁾, so erfolgt eine Aufnahme von 1½—1¾ Mol Wasserstoff. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Einengen im Vakuum wurde bei 0,2 mm und Badtemperatur von 150—160° eine Fraktion erhalten, die bei nochmaliger Destillation bei 0,2 mm und 145—150° Badtemperatur übergang und die Analysenzahlen für einen Dioxy-cyclohexancarbonsäure-methylester gab.

4,962 mg Subst. gaben 10,025 mg CO₂ und 3,580 mg H₂O

5,101 mg Subst. gaben 10,330 mg CO₂ und 3,590 mg H₂O

3,382 mg Subst. gaben 4,410 mg AgJ

C₈H₁₄O₄ (174) Ber. C 55,1 H 8,0 OCH₃ 17,8%

Gef. „ 55,1; 55,25 „ 8,1; 7,9 „ 17,2%

Bei der Acetonierung mit Aceton und Kupfersulfat durch viertägiges Schütteln bei 37° wurde eine acetonierte Substanz erhalten, die bei 0,1 mm bei einer Badtemperatur von 120—125° übergang. Da die kleine Menge der Substanz keine zweite Destillation zuließ, stimmen die Analysenzahlen nur annähernd.

5,088 mg Subst. gaben 11,280 mg CO₂ und 3,690 mg H₂O

2,609 mg Subst. gaben 2,915 mg AgJ

C₁₁H₁₈O₄ (214) Ber. C 61,7 H 8,4 OCH₃ 14,5%

Gef. „ 60,5 „ 8,1 „ 14,8%

Beim Erhitzen der aus dem Dioxy-ester durch alkalische Verseifung erhaltenen Dioxy-cyclohexancarbonsäure mit Essigsäure-anhydrid wurde ein Lacton erhalten.

Abbau des Dihydroshikimisäure-methylesters zur Tricarballylsäure.

1/100 Mol d. s. 1,9 g Dihydro-shikimisäure-methylester, in 20 cm³ Wasser gelöst, werden in Eiswasser gekühlt und mit 20 cm³ einer Perjodsäurelösung versetzt, deren Oxydationswert 2/100 Gramm-atom Sauerstoff entspricht. Nach 15 Minuten ist die Hauptreaktion vorbei. Man lässt noch etwa 45 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, gibt 5 g fein zerriebenes und in Wasser aufgeschlammtes Silberacetat zu und schüttelt, bis alle Jodsäure an Silber gebunden ist und die Flüssigkeit Kongopapier nur noch schwachviolett färbt. Nach sofortigem Absaugen der Silbersalze werden zum Filtrat 1,6 cm³ Brom (3,1 Mol) zugegeben, wobei sofort etwas Silberbromid ausfällt. Das verschlossene Gefäß wird nach anfänglichem gelegentlichem Umschütteln und Lüften des Stopfens über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Etwas restliches Brom wird durch Durchsaugen von Luft entfernt, einige cm³ Essigsäure zugegeben und nun mit Silberacetat die Bromwasserstoffsäure entfernt. Es wird mit Silberacetat und Salzsäure genau ausgetüpfelt, bis weder Silberion noch Halogenwasserstoff in Lösung sind. Die Silbersalze werden abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung der Essigsäure im Vakuum

¹⁾ *Tausz und v. Putnocky*, B. 52, 1573 (1919).

stark eingeengt. Zur Verseifung des Esters erwärmt man mit 25 cm³ n. Natronlauge 30 Minuten auf dem Wasserbad, bindet dann die Natronlauge mit 25 cm³ n. Schwefelsäure ab und verdampft die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne. Der krystallisierte Rückstand wurde dreimal mit Essigester ausgekocht und das Natriumsulfat abfiltriert. Beim Verdampfen im Vakuum hinterlassen die vereinigten Essigesterextrakte 0,6 g d. s. 34% der Theorie krystallisierte Säure. Zur Analyse wurde die Tricarballylsäure aus heissem Essigester durch Zugabe von Ligroin umkrystallisiert.

4,585 mg Subst. gaben 6,830 mg CO₂ und 1,810 mg H₂O
 $C_8H_8O_6$ (176) Ber. C 40,9 H 4,5%
 Gef. „ 40,65 „ 4,4%

Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte die Substanz den Smp. 157—159° und gab mit einem Präparat, das durch katalytische Hydrierung von käuflicher Aconitsäure hergestellt wurde und den Smp. 158—160° zeigte, keine Schmelzpunkts-Depression.

Zur weiteren Kontrolle wurden beide Präparate in Methylalkohol mit ätherischer Diazomethanolösung verestert und nach Curtius¹⁾ durch kurzes Erwärmen mit 3 Mol Hydrazinhydrat in konzentrierter alkoholischer Lösung mit guter Ausbeute in die Trihydrazide übergeführt. Beide Präparate zeigten den Smp. 195—196°, und der Mischschmelzpunkt beider Substanzen gab keine Depression.

Bis-p-Nitrophenylhydrazon vom Methylester des Tricarballylsäure-1,5-dialdehyds (III).

Völlig analog wie bei dem in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Übergang der Chinasäure in Citronensäure haben wir auch bei dem Übergang Dihydro-shikimisäure—Tricarballylsäure den intermediär entstehenden Dialdehyd in Form seines Bis-p-Nitrophenylhydrazons nachgewiesen.

Das aus Methylalkohol in Nadelchen krystallisierte Präparat zeigte den Smp. 155—160°.

4,790 mg Subst. gaben 9,252 mg CO₂ und 2,050 mg H₂O
 2,994 mg Subst. gaben 0,498 cm³ N₂ (20,5°, 760 mm)
 $C_{19}H_{20}O_6N_6$ (428,2) Ber. C 53,2 H 4,7 N 19,6%
 Gef. „ 52,7 „ 4,8 „ 19,3%

Dihydro-shikimisäure-hydrazid.

10 g Dihydro-shikimisäure-methylester werden mit 10 cm³ Alkohol und 2,9 cm³ Hydrazinhydrat (1,1 Mol) eine Stunde am Rückfluss erwärmt, wobei meist spontan, andernfalls nach Animpfen Krystallisation des Hydrazids eintritt. Nach Abkühlen wird der Krystallbrei abgesaugt und mit einem Gemisch von Alkohol und Essigester nachgewaschen. Ausbeute etwa 85% der Theorie. Das

¹⁾ Curtius und Hesse, J. pr. [2] 62, 235 (1900).

Präparat kann direkt weiter verarbeitet werden. Zur Analyse wurde aus heissem Methylalkohol unter Zufügung von Essigester umkrystallisiert: konzentrisch angeordnete Nadeln vom Smp. 200—202°.

4,063 mg Subst. gaben	6,530 mg CO ₂	und	2,710 mg H ₂ O
3,232 mg Subst. gaben	0,401 cm ³ N ₂	bei	21° und 758 mm
C ₇ H ₁₄ O ₄ N ₂ (190)	Ber. C 44,2	H 7,4	N 14,7%
	Gef. „ 43,8	„ 7,5	„ 14,4%

Abbau des Dihydro-shikimisäure-hydrazids zum cyclischen Urethan.

10 g Dihydro-shikimisäure-hydrazid werden in 70 cm³ n. Schwefelsäure (1,5 Mol) gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von 5,5 g Natriumnitrit (1,5 Mol) in 20 cm³ Wasser zugetropft, 10 Minuten bei Zimmertemperatur aufbewahrt und anschliessend im Wasserbad erwärmt, wobei bei 60—70° lebhaftere Zersetzung eintritt. Zur Vervollständigung der Zersetzung wird bis 100° Badtemperatur erwärmt und dann im Vakuum bis auf ca. 30 cm³ eingengt, wobei bereits Krystallisation derber, vielseitig ausgebildeter Krystalle erfolgt. Nach Abkühlen in Eis wird abgesaugt, der Kolben mit der Mutterlange ausgespült und nach scharfem Absaugen mit einigen cm³ eiskühltem Wassers nachgewaschen. Zur völligen Entfernung von eingeschlossenem Natriumsulfat verreibt man die derben Krystalle in einer Reibschale mit wenig kaltem Wasser und saugt wieder ab. Man erhält so 7,2 g d. s. 72% der Theorie an ganz reinem krystallwasserhaltigem Urethan vom Smp. 234° unter Zersetzung. Zur Analyse kam ein aus Methylalkohol umkrystallisiertes lufttrockenes Präparat, das 1 Mol Krystallwasser enthielt.

4,514 mg Subst. gaben	7,280 mg CO ₂	und	2,830 mg H ₂ O
3,576 mg Subst. gaben	0,230 cm ³ N ₂	(23°, 757 mm)	
0,115 g Subst. verloren bei	56° im Hochvakuum	0,0108 g an Gewicht.	
C ₇ H ₁₁ O ₄ N + 1 H ₂ O (191)	Ber. C 44,0	H 6,7	N 7,3 H ₂ O 9,4%
	Gef. „ 44,0	„ 7,0	„ 7,4 „ 9,4%

Bleitetracetat in Eisessig wurde nicht verbraucht.

Das Urethan gibt mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid ein gut krystallisierendes Diacetat, das bei 253° unter geringer Zersetzung schmilzt.

5,209 mg Subst. (im Hochvakuum bei 78° getr.) gaben	9,795 mg CO ₂	und	2,740 mg H ₂ O
3,638 mg Subst. (im Hochvakuum bei 78° getr.) gaben	0,176 cm ³ N ₂	(24°, 761 mm)	
C ₁₁ H ₁₅ O ₆ N (257)	Ber. C 51,4	H 5,8	N 5,4%
	Gef. „ 51,3	„ 5,9	„ 5,6%

Beim Erhitzen des Urethans mit Ameisensäure bildet sich ein Formylderivat des cyclischen Urethans, das aus konzentrierter alkoholischer Lösung in gedrunghenen, spindelförmigen Krystallen vom Smp. 180—181° krystallisiert.

Zur Analyse wurde bei 78° im Hochvakuum getrocknet.

4,420 mg Subst. gaben	7,730 mg CO ₂	und	2,180 mg H ₂ O
3,487 mg Subst. gaben	0,225 cm ³ N ₂	(22°, 747 mm)	
C ₅ H ₁₁ O ₃ N (201)	Ber. C 47,7	H 5,5	N 7,0%
	Gef. „ 47,7	„ 5,5	„ 7,3%

3,4,5-Trioxycyclohexyl-1-amin (V).

5 g cyclisches Urethan werden mit 50 cm³ 2-n. Natronlauge 3 Stunden am Rückfluss gekocht, 65 cm³ 2-n. Schwefelsäure zugegeben und die jetzt mineralisaure Flüssigkeit 10 Minuten zur Entfernung der abgespaltenen Kohlensäure gekocht. Dann werden 15 cm³ 2-n. Natronlauge zugegeben, um die gesamte Schwefelsäure als Natriumsulfat abzubinden und mit vorgelegtem Natronkalkrohr im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt. Man gießt in die 10fache Menge Alkohol, filtriert vom ausfallenden Natriumsulfat und engt wiederum im Vakuum ein. Der noch ganz wenig Alkohol enthaltende Sirup krystallisiert langsam bei längerem Aufbewahren. Hat man Impfkryrstalle, so löst man das Amin in möglichst wenig siedendem Äthylalkohol, reibt mit den Impfkryrstallen an und kühlt in Kältemischung. Nötigenfalls muss man zur Vervollständigung der Krystallisation noch Essigester hinzufügen. Das Amin krystallisiert in gut ausgebildeten Krystallen verschiedenster Formen vom Smp. 129—130° in einer Ausbeute von etwa 70% der Theorie. Zur Analyse wurde bei 78° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4,642 mg Subst. gaben 8,290 mg CO₂ und 3,630 mg H₂O

2,950 mg Subst. gaben 0,235 cm³ N₂ (25°, 767 mm)

C₆H₁₃O₃N (147) Ber. C 49,0 H 8,8 N 9,5%

Gef. „ 48,7 „ 8,8 „ 9,2%

Das getrocknete Amin verbrauchte 2,3 Mol Bleitetracetat in Eisessig und 2,1 Mol Perjodsäure in wässriger Lösung: 0,0379 g Subst. verbrauchten bei 16stündigem Stehen bei Zimmertemperatur 12,0 cm³ 0,1-n. Eisessig-Bleitetracetat. Berechnet für einen Verbrauch von 2 Mol sind 10,3 cm³ 0,1-n. Eisessig-Bleitetracetat. 0,0506 g Subst. verbrauchten in 20 Stunden bei Zimmertemperatur 14,75 cm³ 0,1-n. Perjodsäure. Berechnet für Verbrauch von 2 Mol Perjodsäure sind 13,8 cm³ 0,1-n. Perjodsäurelösung.

Das Amin gibt ein sehr gut krystallisierendes Chlorhydrat vom Smp. 176—177°, ein saures und ein normales Sulfat, sowie ein sehr krystallisationsfähiges Tetracetat.

Bei Behandlung des Aminchlorhydrats mit Silbernitrit oder des Sulfates mit Bariumnitrit und anschliessender Zersetzung des Amin-nitrits durch Erhitzen oder durch Zugabe von Mineralsäure konnte ein Tetrol nicht isoliert werden. Über Acetylierung und anschliessende Destillation im Hochvakuum wurden hierbei zwei Fraktionen erhalten. Bei der ersten Fraktion, die bei einer Badtemperatur von 130—140° erhalten wurde, könnte auf Grund von Analyse und Acetylbestimmung ein Cyclohexen-triol vorliegen.

C₁₂H₁₆O₃ (256) Ber. C 56,3 H 6,2 CH₃CO 50,0%

Gef. „ 56,0; 56,5 „ 6,5; 6,4 „ 50,0; 49,5%

Die zweite Fraktion destillierte bei 170—180° Badtemperatur und gab Analyse und Acetylbestimmung, die vielleicht ein Diacetyl-cyclohexandiol-oxyd vermuten lassen könnten:

C₁₀H₁₄O₅ (214) Ber. C 56,1 H 6,5 CH₃CO 40,2

Gef. „ 55,6 „ 6,5 „ 40,9%

Das Tetracetat desamins erhält man durch Behandeln desamins mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid oder durch Erhitzen mit

Essigsäure-anhydrid. Man erhält es aus Essigester-Ligroin in Prismen vom Smp. 150°.

4,910 mg Subst. gaben 9,620 mg CO₂ und 3,000 mg H₂O
 3,766 mg Subst. gaben 0,147 cm³ N₂ (23°, 753 mm)
 C₁₄H₂₁O₇N (314) Ber. C 53,4 H 6,7 N 4,45%
 Gef. „ 53,45 „ 6,8 „ 4,5%

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = \frac{-0,49 \times 5}{2 \times 0,1199} = -10,2^{\circ} \text{ in Methylalkohol}$$

und nach nochmaligem Umkrystallisieren:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = \frac{-0,53 \times 2}{1 \times 0,1067} = -9,9^{\circ} \text{ in Methylalkohol}$$

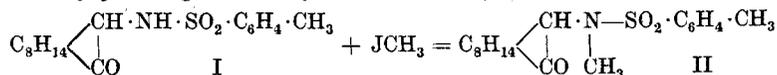
Basel, Anstalt für Organische Chemie und
 Pharmazeutische Anstalt.
 Berlin, Chemisches Institut der Universität.

135. Über die Einwirkung primärer Basen auf Campherchinon und die Bildung von Monomethyl-amido-epicampher

von Hans Rupe und Henri Martin.

(23. VIII. 34.)

Während der Fortführung unserer Arbeiten über Betaine und Aminosäuren der Campherreihe¹⁾ erwies es sich als wünschenswert, eine bequeme Darstellung des Monomethyl-aminocamphers zu finden. Der Körper ist zuerst von *Duden* durch direktes Methylieren von Aminocampher erhalten worden²⁾, die Ausbeuten sind nach diesem Verfahren aber sehr gering und das Arbeiten ist sehr verlustreich. Die Methylierung mit Dimethylsulfat lieferte in sehr guter Ausbeute Dimethyl-aminocampher³⁾; Aminocampher-chlorhydrat und Formaldehyd gibt Campherchinon und Tetramethyl-äthylendiamin⁴⁾. Versuche mit Diazomethan oder trockene Destillation des salzsauren Salzes des Aminocamphers führten nicht zum Ziele. Erfolgreicher schien das Verfahren von *Hinsberg* zu sein. Denn Aminocampher gibt mit Toluolsulfochlorid (ebenso mit β -Naphthalinsulfosäure-chlorid) die zu erwartenden Verbindungen, welche sich mit Methyljodid gut methylieren liessen,



¹⁾ *Rupe und Flatt*, *Helv.* **14**, 1007 (1931).

²⁾ *B.* **32**, 1540 (1899).

³⁾ *Rupe und Flatt*, loc. cit. 1016.

⁴⁾ *Rupe, Buxtorf und Flatt*, *Helv.* **13**, 1026 (1930).