

des überschüssigen Sauerstoffs in alkalischem Pyrogallol erhielten wir als Rest 5,0 cm³: Diese gute Übereinstimmung bestätigt nachträglich die Annahme, dass im Gasgemisch Methan und Äthan vorliegen.

Die prozentuale volumetrische Zusammensetzung des Gasgemisches ist danach folgende:

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . | 37,4 % |
| Kohlenoxyd | 6,4 % |
| Wasserstoff | 11,0 % |
| Methan | 22,2 % |
| Äthan | 10,4 % |
| Stickstoff | 12,5 % |

Fräulein Dr. *M. Schärer* sind wir sehr zu Dank verpflichtet für die Ausführung der Polarisationen.

Ein Teil der Analysen wurden von Herrn Dr. *A. Schetty* ausgeführt.

Basel, Anstalt für organische Chemie, August 1937.

139. Über Teresantalsäure und Iso-teresantalsäure

von *Heinrich Steiger* und *H. Rupe*.

(28. VIII. 37.)

Durch Behandlung des Hydrobromids des Teresantalsäuremethylesters mit Anilin fanden *Rupe* und *Tomi*¹⁾ ein Isomeres der Teresantalsäure (I), welches sie Isoteresantalsäure nannten. Aus äusseren Gründen unterblieb damals eine genauere Bestimmung ihrer Konstitution.

Die japanischen Forscher *Asahina*, *Ishidate* und *Momose*²⁾ sprachen vor einiger Zeit die Vermutung aus, dass es sich bei der Iso-teresantalsäure um einen camphenartig gebauten Körper handle, also um eine Säure mit einer Doppelbindung ausserhalb des Rings (II). Sie nahmen an, dass das zuerst in β -Stellung zum Carboxyl eingetretene Halogen infolge *Wagner'scher* Umlagerung in γ -Stellung wandre und dass dann durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mit einem Wasserstoffatom der Methylgruppe die Doppelbindung entstehe.

Einen strikten Beweis für diese Formulierung brachten die Autoren nicht; denn die von ihnen herangezogene und von uns bestätigte Beobachtung, dass die Iso-teresantalsäure durch Hydratation dasselbe Lacton von *Semmler* und *Bartelt*³⁾ (IV b) liefert, wie die Teresantalsäure selbst, sagt nicht viel. Die Bildung einer γ -Oxysäure und des γ -Lactons aus der Iso-teresantalsäure ist nur unter

¹⁾ *Rupe* und *Tomi*, B. **49**, 2563 (1916).

²⁾ *Asahina*, *Ishidate* und *Momose*, B. **68**, 83 (1935).

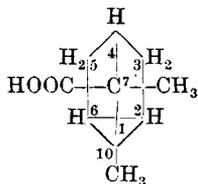
³⁾ *Semmler* und *Bartelt*, B. **40**, 4465 (1907).

Annahme einer Hydroxylwanderung zu verstehen. Nimmt man eine solche an, so ist die Bildung eines γ -Lactons aber auch von anders konstituierten Isomeren der Teresantalsäure aus erklärbar, z. B. ausgehend von einer Säure vom Bornylentypus (III).

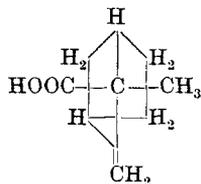
Der von uns ausgeführte oxydative Abbau der Iso-teresantalsäure mit alkalischer Permanganatlösung und mit Ozon zeigte jedoch, dass eine Doppelbindung im Kern nicht in Frage kommt, weil keine Aufspaltung des Sechsrings eintrat, etwa unter Bildung einer Tricarbonensäure oder einer Carbonylverbindung.

Die Behandlung mit Kaliumpermanganat führte zu einer syropösen Säure, die als solche noch nicht rein erhalten wurde. Ihr Natriumsalz ergab mit Dimethylsulfat den Ester $C_{12}H_{18}O_5$. Durch Destillation oder Erhitzen in mineralaurer Lösung wurde die Rohsäure teilweise in eine krystallisierte Substanz $C_{10}H_{12}O_4$ vom Smp. 203° verwandelt, aus welcher man durch Neutralisieren und Versetzen mit Silbernitrat das Salz $C_{10}H_{12}O_5Ag_2$ erhielt, entsprechend einer Oxy-dicarbonensäure $C_{10}H_{14}O_5$, mit welcher Säure der erwähnte Ester zusammenhängt. Die Substanz $C_{10}H_{12}O_4$ könnte als die Anhydroform, Lactoncarbonensäure oder Oxy-anhydrid, der Oxydicarbonensäure aufgefasst werden, wenn sie nicht merkwürdigerweise mit Diazo-methan denselben Ester $C_{12}H_{18}O_5$ ergäbe. Da ein solcher aus ihr nur unter Eintritt von einer Molekel Wasser entstehen könnte, was bei der angewandten Methylierungsmethode ausgeschlossen ist, so bedarf der Körper vom Smp. 203° noch näherer Aufklärung. Mit Rücksicht darauf, dass eine Carbonylverbindung nicht vorliegt, dürfte die Formulierung der dem Ester und dem Silbersalz zugrunde liegenden Säure als Oxy-dicarbonensäure gemäss Formel VI vorläufig als die wahrscheinlichste gelten.

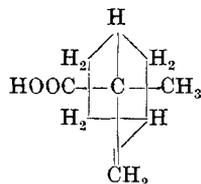
Neben den erwähnten Körpern erhielten wir noch eine aus dem alkalischen Reaktionsprodukt durch Äther extrahierbare Substanz $C_{10}H_{14}O_3$ vom Smp. 220° , welche wohl als Lacton der Camphen-glykol-apocarbonensäure (VIII) anzusprechen sein dürfte, und eine Flüssigkeit $C_8H_{14}O$ vom Sdp. $67,5^\circ$ (11 mm). Wahrscheinlich handelt es sich um einen unter Abspaltung von zwei Molekeln Kohlendioxyd aus der Oxy-dicarbonensäure entstandenen Alkohol (IX). Diese Nebenprodukte erhält man übrigens nur in sehr geringer Menge.



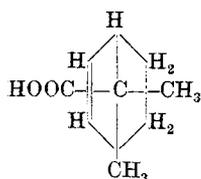
I. Teresantalsäure



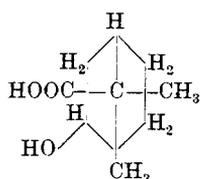
IIa. Iso-teresantalsäure
von *Rupe* und *Tomii*



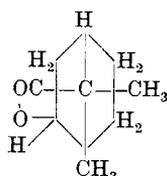
IIb. Apocamphenecarbon-säure
von *Asahina*



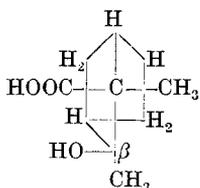
III. hypoth. Apobornylen-carbonsäure



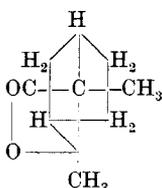
IVa. cis-Apoborneol-7-carbonsäure



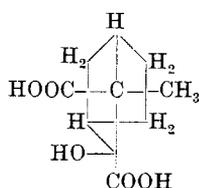
IV. Lacton von Semmler und Bartelt.



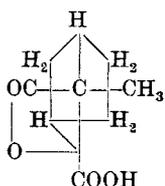
Va. Apocamphen-hydrat-7-carbonsäure (*Asahina*)



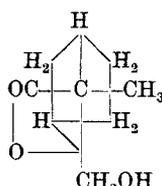
Vb. Lacton von Müller.



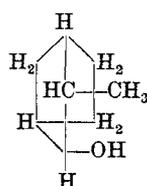
VI. 1-Oxy-1,7-apocamphan-dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_5$



VII. β -Lacton von VI ?
Smp. 203° $C_{10}H_{12}O_4$



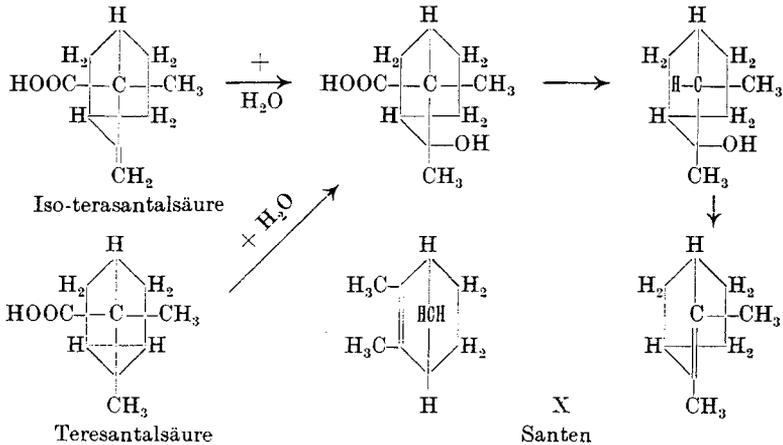
VIII. Lacton der Camphen-glykol-7-apocarbonsäure
 $C_{10}H_{14}O_3$ Smp. 220°



IX. Alkohol ?
 $C_8H_{14}O$ Sdp. 11 mm $67,5^\circ$

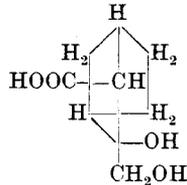
Die Bildung der erwähnten Oxy-dicarbonsäure ist wohl so zu erklären, dass an die Doppelbindung nicht wie gewohnt zwei Hydroxylgruppen treten, sondern dass zuerst Hydratisierung erfolgt, wobei die Methylengruppe zur Methylgruppe wird, die bei weiterer Oxydation eine Carboxylgruppe liefert. Bei der Addition von zwei Hydroxylen wäre eine Carbonylverbindung zu erwarten gewesen. Eine solche haben wir aber nicht gefunden, auch nicht als Nebenprodukt. Man könnte nun annehmen, dass die neue Carboxylgruppe durch sofortige Weiteroxydation einer Aldehydgruppe entstanden sei. Bei der Oxydation des Prototyps der Iso-teresantalsäure, des Camphens zu Campher, wird aber die Methylengruppe überhaupt nicht oxydiert, sondern nur in die Methylgruppe zurückverwandelt, was unsere Annahme stützt. Für diese spricht auch die relativ langsame Oxydation der Iso-teresantalsäure sowie der Umstand, dass diese sehr leicht hydratisiert wird.

Kocht man nämlich die gut ausgewaschene Iso-teresantalsäure mit reinem Wasser, so bildet sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd in beträchtlicher Menge Santen (X). Seine Entstehung kann wohl nur in folgender Weise erklärt werden:



Diese Erklärungsweise dürfte auch für die Bildung von Santen aus Teresanalsäure zutreffen, wenn man annimmt, dass bei ihr zuerst das Hydroxyl in β -Stellung eintritt, die Umlagerung zur γ -Oxysäure aber ausbleibt, weil nur mit verdünnter Schwefelsäure gearbeitet wird. In der Wärme tritt dann Kohlendioxydabspaltung zwischen einem tertiären Wasserstoffatom und einem tertiären Hydroxyl ein.

Durch Ozonisation der Iso-teresanalsäure oder ihres Methyl-esters erhält man unter gleichzeitiger Oxydation einer Methylgruppe ein Ozonid, das zu der Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ (XI) führt. Die Konsti-



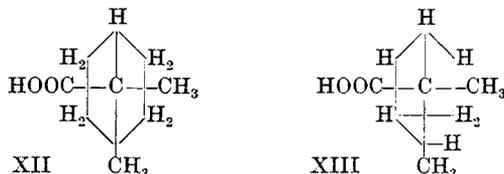
tution ist noch nicht restlos aufgeklärt, die Säure dürfte aber eine Glykolcarbonsäure sein. Dafür spricht, dass der Ester nicht unzerstetzt destilliert werden kann, sondern Wasser abgibt, und dass die Säure mit Permanganat zu einer Carbonylverbindung oxydiert werden kann.

Konzentrierte Salpetersäure löst bei etwa 50° die Iso-teresanalsäure glatt auf. Bei 100° tritt Zersetzung ein unter stürmischer Entwicklung von nitrosen Gasen. Man erhält das Lacton von *Semmler* und *Bartelt* (IV) und eine kleine Menge einer wasserlöslichen Polycarbonsäure vom Smp. 150° , über welche wir später berichten werden. Dieselbe Säure entsteht auch bei der Behandlung von Teresanalsäure und des erwähnten Lactons mit Salpetersäure.

Dass die Iso-teresantalsäure nicht Bornylen-Charakter haben kann, zeigt auch die Hydrierung. Sie lieferte einen Dihydrokörper, der in seinen Eigenschaften stark von der Dihydro-teresantalsäure von *Semmler* und *Bartelt*¹⁾ abweicht.

Die von diesen Autoren durch Behandlung von Hydrochlor-teresantalsäure mit Natrium und Alkohol erhaltene Säure (XII) schmilzt bei 228° und der Methylester weist in 50-proz. alkoholischer Lösung eine Drehung von $[\alpha]_D -13^\circ$ auf. *Hasselström*²⁾ der die Dihydroverbindung von *Semmler* auf einem komplizierteren Wege darstellte, beschreibt sie als nahezu inaktiv. Während die Dihydroverbindung der Teresantalsäure sehr viel höher schmilzt als diese selbst (Smp. 156°), erfährt die Iso-teresantalsäure durch die Hydrierung eine Erniedrigung ihres Schmelzpunkts.

Je nach Art der Hydrierung erhielten wir verschiedene Produkte, jedoch von der gleichen Zusammensetzung. Durch Verseifung des mit Nickel und Wasserstoff hydrierten Esters ergab sich eine Dihydro-iso-teresantalsäure (XIII) vom Smp. 121—122°, $[\alpha]_D^{20} = +8,02^\circ$. Die Hydrierung der Iso-teresantalsäure selbst, in alkalischer Lösung, lieferte mit Nickel als Katalysator eine Säure vom Smp. 106—107° und $[\alpha]_D^{20} = -25,01^\circ$, mit Palladium dagegen eine solche, die bei 118° schmolz und die Drehung $[\alpha]_D^{20} = +23,47^\circ$ aufwies. Obwohl theoretisch die Annahme verschiedener Isomeren erlaubt ist, weil durch den Eintritt von Wasserstoff ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, erfordern die gefundenen Unterschiede noch eine weitere Untersuchung.



Bei der Behandlung der Iso-teresantalsäure vom Smp. 141,5°, wie man sie nach der Methode von *Rupe* und *Tomí* erhält, mit warmer alkalischer Permanganatlösung und Destillation des mit Essigsäure angesäuerten Reaktionsproduktes mit Wasserdampf fanden *Asahina* und Mitarbeiter im Kondensat Teresantalsäure, dem Gewichte nach ca. 15% der angewendeten Iso-teresantalsäure. Sie schlossen daraus, dass die von *Rupe* und *Tomí* sowie von ihnen selbst erhaltene Iso-teresantalsäure vom unveränderlichen Smp. 141,5° noch nennenswerte Mengen Teresantalsäure enthalte.

Dies schien uns auffallend, besonders da Teresantalsäure gegen warme Permanganatlösung keineswegs beständig ist, sondern wie

¹⁾ *Semmler* und *Bartelt*, B. 40, 3103 (1907).

²⁾ *Hasselström*, C. 1931, II, 1412.

wir fanden, oxydiert wird, wenn auch langsamer als die Isoform. Es entsteht dabei eine in Äther schwer lösliche Dicarbonsäure und eine in diesem Lösungsmittel leichter lösliche Säure $C_{10}H_{12}O_3$. Bei unseren Versuchen fanden wir bei Oxydation in der Wärme wohl feste Substanz im Kondensat der Destillation mit Wasserdampf, etwa 4% der angewendeten Iso-teresantalsäure, aber sie schmolz bei 142° . Nach einer zweiten Oxydation in der Kälte blieb nur eine ganz geringfügige Menge Substanz vom Schmelzpunkt 150° zurück. Wurde kalt oxydiert, so liess die Nachbehandlung des aus dem Kondensat erhaltenen Gemischs beider Säuren etwa 1% der ursprünglich angewendeten Iso-teresantalsäure als Teresantalsäure zurück.

Trotz dieses wesentlich günstigeren Befunds versuchten wir doch, den Iso-teresantalsäure-ester ganz von Teresantalsäure-ester zu befreien. Zu diesem Zweck unterwarfen wir den vorgereinigten Rohester einer sorgfältigen Fraktionierung unter Anwendung von Kolonne und Dephlegmator.

Hiebei zeigte es sich, dass der anscheinend einheitliche Iso-teresantalsäure-ester, dessen physikalische Eigenschaften von uns und von *Asahina* immer wieder fast gleich gefunden wurden, sich weiter trennen liess. Die Siedepunkts-Differenz zwischen der niedersten und der höchsten Fraktion betrug etwa 7° . Bedeutend waren die Unterschiede im Drehungsvermögen: Galt bisher für den scheinbar reinen Ester $[\alpha]_D^{20} = -104,63^\circ$, bzw. $-108,75^\circ$ für den Ester aus dem Silbersalz, so lauteten die Werte für die nach oftmaliger Destillation erhaltene niederste Fraktion $[\alpha]_D^{20} = -74^\circ$, für die höchste $[\alpha]_D^{20} = -133,5^\circ$.

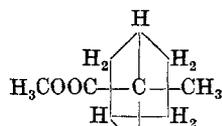
Die aus dieser höchsten Fraktion durch Verseifung erhaltene reine Iso-teresantalsäure schmolz bei 137° statt wie früher gefunden bei $141,5^\circ$ und zeigte ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -150,8^\circ$, während für das früher als rein geltende Präparat $-127,58^\circ$ angegeben ist.

Die Säure aus der erwähnten niedersten Fraktion, welche etwa 7% des destillierten Rohesters ausmacht, schmolz bei 144° und zeigte eine Drehung $[\alpha]_D^{20} = -96,41^\circ$. Mit Permanganat in der Kälte oxydiert, liess sie ca. 25% der angewandten Menge als Teresantalsäure vom Smp. 156° zurück. Man sieht daraus, dass der Gehalt des Rohesters an Teresantalsäure nicht sehr erheblich gewesen sein kann, und dass die früher von *Rupe* und *Tomii* aus wiederholt fraktioniertem Ester gewonnene Säure kaum mehr als etwa 1% Teresantalsäure mag enthalten haben.

Da die Reindarstellung des Iso-teresantalsäure-esters durch fraktionierte Destillation äusserst zeitraubend war und schliesslich nur wenig ganz reines Material nebst viel Zwischenfraktionen lieferte,

suchten wir einen Weg, die Iso-teresantalsäure mit chemischen Mitteln von den jedenfalls vorhandenen Isomeren zu trennen. Die Iso-teresantalsäure unterscheidet sich, abgesehen von der Apocamphen-säure von *Asahina*, von den anderen möglichen Erscheinungsformen der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ dadurch, dass sie eine Allylgruppe besitzt. Dies wies darauf hin, die Methode von *Balbiano*¹⁾ zu versuchen, der gefunden hatte, dass solche ungesättigte Körper mit Quecksilber-(II)acetat Acetomercuri-verbindungen liefern, während Propenyl-Verbindungen unter Abscheidung von Quecksilber(I)acetat in Dioxy- bzw. Ketokörper übergehen.

Wir erhielten durch Behandeln eines nicht bis zur völligen Reinheit destillierten Esters mit Quecksilber(II)acetat in 50-proz. Essigsäure neben wenig Quecksilber(I)acetat tatsächlich einen gut kristallisierenden Körper, dessen Formel nach den Analysenergebnissen dem von *Balbiano* angegebenen Typus entsprach. Dieser Körper vom Smp. 214° dürfte sich als 1,10-Acetomercuri-1-oxy-7-apocamphensäure-methylester bezeichnen und nach Formel XIV formulieren lassen.



Durch Zersetzen dieser Verbindung nach einer ebenfalls von *Balbiano* angegebenen Methode erhielten wir eine Iso-teresantalsäure, welche genau dieselben Eigenschaften zeigte wie die aus dem Ester mit der Drehung $[\alpha]_D^{20} = -133,5^{\circ}$ erhaltene Säure. Schmelzpunkt und optische Drehung stimmten völlig überein und die Analysenwerte waren die geforderten.

Damit war einige Sicherheit gewonnen, dass wir bei der fraktionierten Destillation tatsächlich den Iso-teresantalsäure-ester in reiner Form erhalten hatten und ausserdem durch das Auftreten des Aceto-mercuri-Körpers das Vorhandensein einer Allylgruppe und damit der Doppelbindung ausserhalb des Rings bewiesen.

Die Bildung der Quecksilberverbindung dürfte so zu erklären sein, dass zuerst Wasser an die Doppelbindung angelagert wird, und dass der so entstandene Oxyester dann mit Quecksilber(II)acetat unter Abspaltung von zwei Molekeln Essigsäure reagiert. Es wäre sonst nicht recht erklärlich, warum der eine Quecksilber(II)acetatrest direkt an das eine Kohlenstoffatom der Doppelbindung gebunden, der andere aber durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms mit dem zweiten verknüpft ist.

¹⁾ *Balbiano*, B. 35, 2994 (1902); 36, 3575 (1903); 48, 394 (1915).

Mit dieser Auffassung des Reaktionsmechanismus steht im Einklang, dass Teresantalsäure-ester, trotzdem er keine Doppelbindung enthält, doch mit Quecksilber(II)acetat reagiert. Auch in diesem Falle scheint zuerst Wasser addiert zu werden. Dass bei der Teresantalsäure eine solche Wasseranlagerung leicht eintritt, weiss man von der Bildung der Apoborneol-carbonsäure her, der Zwischenstufe zum *Semmler*-Lacton. Das Reaktionsprodukt besteht aus Quecksilber(I)acetat als einziger fester Ausscheidung und einer gelblich gefärbten Lösung, aus welcher man eine gut krystallisierte Säure $C_{12}H_{18}O_5Hg$ vom Smp. 210° und ein quecksilberhaltiges Öl isolieren kann, welches bei der Zersetzung mit Zink und Alkali eine Säure vom Smp. ca. 270° ergibt. Wir werden in einer späteren Arbeit auf diese Umsetzung zurückkommen.

Nachdem die Drehung von reinem Iso-teresantalsäure-ester zu $-135,5^{\circ}$ gefunden war und sie beim Teresantalsäure-ester $-60,79^{\circ}$ beträgt, hätte ein Ester mit $[\alpha]_D^{20} = -104,63^{\circ}$, welche Drehung *Rupe* und *Tomii* für ihr Analysenpräparat des Iso-teresantalsäure-esters fanden, grosse Mengen Teresantalsäure-ester enthalten müssen, schätzungsweise 40%. Dies ist nicht anzunehmen. Nach der kalten Oxydation der Säure aus einem solchen Ester werden nicht entfernt derart grosse Mengen Teresantalsäure gefunden, nicht einmal in Säuren aus den niedrigst drehenden (-74°) Vorläufen. Sodann nahmen Ester von der Drehung ca. -110° fast die berechnete Menge Wasserstoff auf unter Bildung von Hydroprodukten, deren Drehungsvermögen schon recht nahe bei der des Dihydro-esters aus reinstem Iso-teresantalsäure-ester lag. Teresantalsäure-ester selbst liess sich aber bis jetzt katalytisch nicht hydrieren, wie wir durch Versuche unter verschiedenen Bedingungen feststellten.

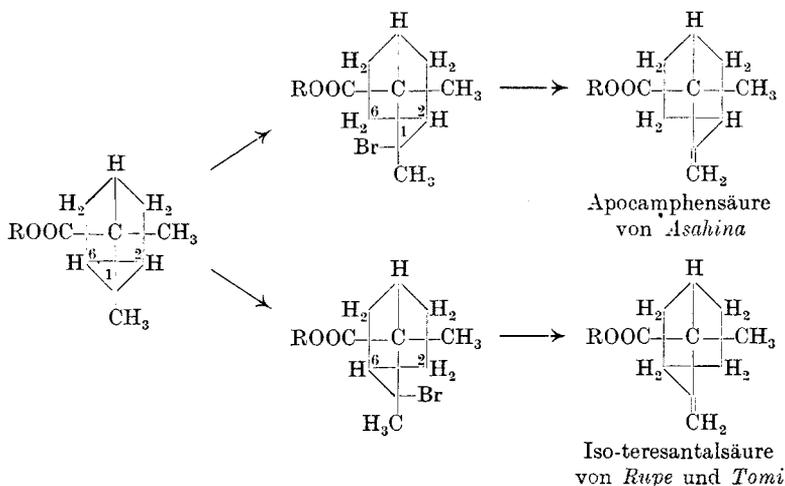
Dies alles weist darauf hin, dass der früher als rein angesehene ($[\alpha]_D^{20} = -104,63^{\circ}$) Ester und die Säure daraus mit dem Smp. $141,5^{\circ}$ und $[\alpha]_D^{20} = -127,58^{\circ}$ noch ein anderes Isomeres enthalten müssen, welches nicht Teresantalsäure ist.

Welche Verbindung liegt nun in dem zweiten Isomeren vor? Da der Ester mit dem mittleren Drehungsvermögen, wie er, ohne besondere Massnahmen destilliert, erhalten wird, sich nahezu quantitativ hydrieren lässt, so ist anzunehmen, dass das zweite Isomere auch eine Doppelbindung enthält. Schon genannte Gründe lassen das Vorliegen eines Bornylen-Körpers wenig wahrscheinlich erscheinen. Somit ist zu schliessen, dass das zweite Isomere ebenfalls Camphen-Charakter besitzt. Eine solche Säure liegt vor in der von *Asahina* erstmals dargestellten Apocamphensäure (IIb). Ihre Eigenschaften lassen es sehr wohl zu, sie als dieses zweite Isomere ins Auge zu fassen. Sie schmilzt bei 142° und zeigt $[\alpha]_D^{20} = -70,8^{\circ}$. (Eine von *Asahina* aus Apocamphen-2-amino-7-carbonsäure dar-

gestellte, mit ihr wohl identische Säure hatte sogar den Smp. 144°). Ihre Beimischung zur Iso-teresantalsäure würde den früher gefundenen höheren Schmelzpunkt und die Depression des Drehungsvermögens wohl erklären. (Hiebei ist zu bemerken, dass derartige Isomere unter sich keine Schmelzpunktserniedrigung hervorrufen, wie wir an einem Gemisch von Teresantal- und Iso-teresantalsäure erneut festgestellt haben.) Der Ester der Apocamphensäure siedet unter 9 mm Druck bei 86—87°, also sehr nahe bei unseren Vorläufen. Ausserdem zeigt die Säure von *Asahina* die gleiche langsame Oxydierbarkeit wie die Iso-teresantalsäure.

Bezüglich der Entstehung verschiedener isomerer Formen der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ aus dem Hydrobrom-teresantalsäure-ester ist folgendes zu sagen:

Die Stellung des Halogens in den beiden isomeren Hydrobromiden der Teresantalsäure, welche *Rupe* und *Tomi* erhalten haben, steht noch nicht fest. Die Tatsache jedoch, dass durch Alkalibehandlung der Hydrochlor-teresantalsäure ein β -Lacton, das sogenannte *Müller-Lacton* (Vb), entsteht, lässt darauf schliessen, dass zum mindesten ein Teil des Halogens in β -Stellung zum Carboxyl, also in Stellung 1 eintritt. Die Ausbildung einer Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und dem methyltragenden Kohlenstoffatom 10 ist dann ohne weiteres gegeben, aber auch die Entstehung von zwei isomeren Säuren, der Apocamphen-carbonsäure von *Asahina* und der Iso-teresantalsäure von *Rupe* und *Tomi*, welchen *Asahina* die nachstehenden Formeln erteilt hat:



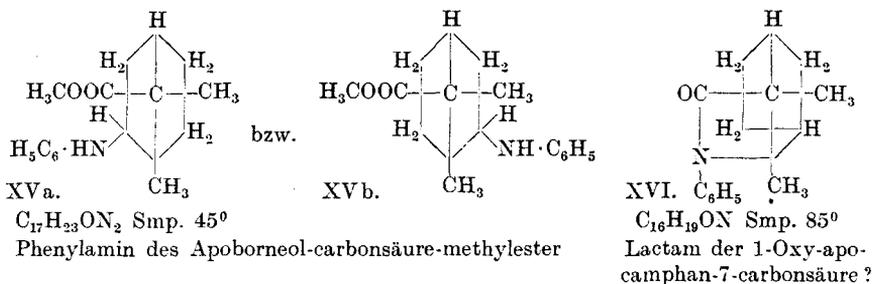
Einige Nebenprodukte, die bei der Behandlung von Hydrobrom-teresantalsäure-ester mit Anilin auftreten, weisen aber darauf hin, dass das Halogen bei der Bildung des Hydrobromids nicht nur in

1- bzw. 6-Stellung eintritt. Diese Nebenprodukte, die schon *Rupe* und *Tomii* in den Destillationsrückständen des rohen Iso-teresantal-säure-esters gefunden hatten, konnten nun von uns identifiziert werden, und zwar als zwei stickstoffhaltige Basen und das Lacton von *Semmler* und *Bartelt*.

Die eine der Basen (Smp. 45°) stellt ein Analogon zum Bornyl-anilin dar, das *Ullmann* und *Schmid*¹⁾ bei der Umsetzung von Bornylchlorid mit Anilin erhalten haben, nämlich einen Anilino-apobornyl-carbonsäure-methylester, von dem wir das Hydrochlorid, das Hydrobromid, das Acetylderivat und die freie Säure erhalten haben.

Der andere Körper (Smp. 85°) ist schwächer basisch. Er liefert kein beständiges Halogenhydrat. Der Stickstoff liess sich bisher weder mit sauren noch mit alkalischen Mitteln abspalten. Wir nehmen deshalb an, dass er ringförmig gebunden ist. Da nach *Meyer*²⁾ solche Imidinringe nur entstehen, wenn bei der Bildung der primär entstehenden Aminokörper ein tertiär gebundener Substituent durch die Aminogruppe ersetzt wurde, so ist zu vermuten, dass sich der Körper vom Smp. 85° von einer β -halogensubstituierten Teresantalsäure ableitet, während die Base vom Smp. 85° aus einem Hydrobromid des Teresantalsäure-esters mit γ -ständigem Halogen hervorgegangen ist.

Von den beiden möglichen Isomeren, mit dem Anilinrest in 2- oder in 6-Stellung, sind wahrscheinlich beide vorhanden, aber es ist erst eines isoliert und von diesem ist noch nicht entschieden, in welcher Stellung sich der Anilinrest befindet. Den Basen dürften also folgende Formeln zukommen:



Die Bildungsweise des ebenfalls in den Destillationsrückständen gefundenen Lactons von *Semmler* und *Bartelt* (IV b) ist noch nicht aufgeklärt. Jedenfalls aber weist dieses γ -Lacton auf das Vorhandensein eines γ -halogensubstituierten Teresantalsäure-esters im Hydrobromidgemisch hin.

Das erwähnte Lacton kann übrigens, wie wir gefunden haben, bequemer, reiner und in besserer Ausbeute als nach der Methode

¹⁾ *Ullmann* und *Schmid*, B. 43, 3202 (1910).

²⁾ *Meyer*, Konstitutionsbestimmung organischer Körper, S. 420.

von *Bertram-Walbaum* dargestellt werden durch Lösen von Teresantalsäure oder Iso-teresantalsäure in konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit wenig Wasser. So dargestellt, hat das Lacton den Smp. 196°, während *Semmler* für sein, wie er selbst angibt, nicht ganz reines Präparat 191° fand.

Die daraus erhaltene Apoborneol-carbonsäure schmolz bei wiederholtem Schmelzen bei 192°, 194°, 196°, worauf der Schmelzpunkt konstant blieb. Dass die Schmelzpunkte von Oxysäure und Lacton nun zusammenfallen, rührt daher, dass die Oxysäure beim Erhitzen ins Lacton übergeht, denn die Schmelze der Oxysäure löst sich nicht mehr in kalter Sodalösung.

Die Veresterung der Apoborneol-carbonsäure ergab erstmals, dass der Methylester fest ist und aus Petroläther umkrystallisiert werden kann. Smp. 40—41°.

Nach unseren bisherigen Befunden darf man sich wohl die Umwandlung der Teresantalsäure über das Hydrobromid in die ungesättigten Säuren so vorstellen, dass das Halogen sich an jedes der drei Kohlenstoffatome des Dreirings begibt, wobei Stellung 1 infolge der Nachbarschaft der positiven Methylgruppe bevorzugt wird. (Ebenso tritt ja auch beim Pinen das Halogen zuerst an das methyltragende Kohlenstoffatom.) Der Wasserstoff lagert sich dann entweder in 2- oder in 6-Stellung an unter Öffnung je der 1,2- oder der 1,6-Bindung, so dass bei der nachfolgenden Abspaltung von Bromwasserstoff zwei verschiedene Camphenderivate entstehen.

Die durch Addition des Broms in 2- oder in 6-Stellung entstehenden Hydrobromide regenerieren bei der Behandlung mit Anilin teils Teresantalsäure, teils gehen sie in die Anilinerester und das Lacton von *Semmler* und *Bartelt* über.

Bei der Annahme dieses gleichzeitigen Eintritts des Halogens in verschiedene Stellungen der Teresantalsäure-molekel wäre die Hypothese der *Wagner'schen* Umlagerung nicht erforderlich.

Wir hoffen, das Problem in einer zweiten Arbeit bald weiter klären zu können.

Versuche.

I. Darstellung des reinen Iso-teresantalsäure-methylesters.

a) Darstellung des Rohprodukts.

Der zu den vorliegenden Versuchen verwendete Iso-teresantalsäure-ester wurde durchwegs aus Teresantalsäure-ester durch Überführung ins Hydrobromid und Wiederabspalten des Bromwasserstoffs durch Erwärmen mit Anilin dargestellt. Die von *Rupe* und *Toml* angegebene Methode erfuhr einige kleine Abänderungen:

Die Umsetzung des Natriumsalzes der Teresantalsäure mit Dimethylsulfat wurde in absolutem Alkohol vorgenommen, worin das Salz genügend löslich ist. Durch die Verwendung dieses Lösungsmittels statt Wasser vermeidet man den hydrolytischen Zerfall

des Dimethylsulfats, so dass man mit einem kleineren Überschuss davon (20% und weniger) auskommt. Die Ausbeute an reinem Teresantalsäure-ester beträgt 90% und darüber.

Das durch Einleiten der berechneten Menge trockenen Bromwasserstoffs in den unverdünnten Ester bei Temperaturen unter 0° erhaltene Hydrobromid wurde ohne Reinigung in die gleiche Gewichtsmenge frisch destilliertes Anilin eingetragen und mit ihm drei Stunden auf 150—160° erwärmt. (Höheres Erhitzen ist unnötig.) Das Reaktionsprodukt wurde in die zehnfache Menge Wasser gegossen, welche etwas mehr als die zur Bindung des überschüssigen Anilins nötige Menge Schwefelsäure enthielt. Die durch Ausschütteln mit Äther erhaltene Lösung wurde nochmals mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Unterlässt man dies, so enthält der Ester Anilin, welches sich durch Braunfärbung verrät. Dass trotz Behandlung des Rohprodukts mit überschüssiger Schwefelsäure Anilin im Ester zurückbleibt, ist wohl auf eine hydrolytische Spaltung des Anilinsalzes zurückzuführen.

Der rohe Iso-teresantalsäure-ester wurde einer ersten Destillation im Vakuum unterzogen, um die hochsiedenden Nebenprodukte abzutrennen. Aus 100 g Teresantalsäure-ester erhielt man 80—90 g Destillat, das unter 10 mm bei 88—95° überging, wovon etwa 90% bei 89—92°. Der so gereinigte Ester zeigte eine optische Drehung von $\alpha_D^{20} = -108^\circ$ bis -118° (1 dm), also ungefähr den bisher für den Ester der Iso-teresantalsäure angegebenen Wert ($[\alpha]_D^{20}$ für Ester aus dem Silbersalz $-111,6^\circ$).

b) Rein-Destillation des Rohesters.

Der Ester wurde nun durch eine Kolonne mit einer 30 cm langen und 3 cm dicken Schicht *Raschig*-Ringern mit anschliessendem Dephlegmator, bestehend aus einer 10 cm hohen Glasschlange von 3 cm Durchmesser, destilliert. Der Dephlegmator wurde von warmem Wasser durchflossen, dessen Temperatur beim Ein- und Austritt gemessen wurde und einige Grade unter der Siedetemperatur des Iso-teresantalsäure-esters gehalten wurde.

175 g Rohdestillat mit $[\alpha]_D^{20} = -115^\circ$ lieferten so:

| Fraktion | Druck mm | Temperatur | | g Dest. | Drehung |
|----------|-------------|-------------------|----------|---------|----------|
| | | Dephleg- mator | Dampf | | |
| a | 10 | 85—87° | 86—89° | 20 | -93,64° |
| b | 9 | 87° | 88—88,8° | 34 | -106,24° |
| c | 9 | 87—88° | 89—90,3° | 85,2 | -119,54° |

Durch fortgesetzte Rektifikation der höheren Fraktionen wurden schliesslich 15 g Destillat erhalten, welche unter 10 mm Druck bei 91,2° übergingen. Die Polarisation dieser Fraktion im 5 cm-Rohr ergab $\alpha_D^{20} = -68,50^\circ$. Da die Dichte 1,0265 und das Molekulargewicht 180,125 beträgt, so ergibt sich

$$[\alpha]_D^{20} = -133,46^\circ \text{ und } [M]_D^{20} = -240,4^\circ.$$

Rupe und Tomi fanden:

| | | | | |
|--------------------------|------------|------------|------------|-------------------------------------|
| Ester | Sdp. 10 mm | 93,5—94,5° | d = 1,0264 | $[\alpha]_D^{20} = -104,63^{\circ}$ |
| | | | | $[M]_D^{20} = -188,3^{\circ}$ |
| Ester aus dem Silbersalz | Sdp. 10 mm | 91—92° | d = 1,0269 | $[\alpha]_D^{20} = -108,75^{\circ}$ |
| | | | | $[M]_D^{20} = -195,75$ |

Die Analyse bestätigte die Reinheit unseres Präparats:

4,825 mg Subst. gaben 12,940 mg CO₂ und 3,830 mg H₂O

C₁₁H₁₆O₂ Ber. C 73,28 H 8,95%

Gef. „ 73,14 „ 8,88%

Die wiederholte Rektifikation der Fraktionen a und b ergab ein Destillat (12 g), das unter 9 mm Druck bei 85—87° übergang und im 5 cm-Rohr $\alpha_D^{20} = -39^{\circ}$ zeigte (also $[\alpha]_D = -76^{\circ}$). Eine weitere Fraktionierung mit Kolonne erlaubte die kleine Menge nicht.

Verseifung zur Iso-teresantalsäure.

10 g des Iso-teresantalsäure-esters $[\alpha]_D^{20} = -133,46^{\circ}$ wurden mit 50 cm³ methanolischem Kali 1:3 vier Stunden gekocht, die Lösung wurde in Wasser gegossen, womit sie sich klar mischte, und zur Vorsicht noch ausgeäthert. Durch Ansäuern erhielt man 8 g Iso-teresantalsäure, welche getrocknet bei 137° schmolz und diesen Schmelzpunkt auch nach dem Destillieren im Vakuum (Sdp. 16 mm 141—143°) beibehielt.

4,580 mg Subst. gaben 12,125 mg CO₂ und 3,400 mg H₂O

C₁₀H₁₄O₂ Ber. C 72,24 H 8,49%

Gef. „ 72,20 „ 8,305%

Die Polarisation einer 5-proz. Lösung in Benzol von der Dichte $d_{20}^4 = 0,8872$ im 1 dm-Rohr ergab:

| Ä. E. | H _C | Ca | D | Hg | Cu | H _F |
|-------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|----------------|
| | 6563 | 6162 | 5893 | 5460,7 | 5106,6 | 4861 |
| α_D^{20} | - 5,23 | - 6,01 | - 6,69 | - 8,05 | - 9,55 | - 10,83 |
| $[\alpha]_D^{20}$ | -117,9 | -135,48 | -150,82 | -181,47 | -215,24 | -244,14 |
| $[M]_D^{20}$ | -195,84 | -225,51 | -250,51 | -301,44 | -357,6 | -405,54 |

c) Untersuchung der niederen Fraktionen aus dem Rohester.

5 g Vorlauf $[\alpha]_D^{20} = -76^{\circ}$, welche unter 9 mm Druck bei 85—87° übergegangen waren, wurden mit methanolischem Kali verseift und lieferten 4,4 g einer Säure vom Smp. 144° und $\alpha_D^{20} = -8,94^{\circ}$ in 10-proz. Benzollösung ($[\alpha]_D^{20} = -99,98^{\circ}$).

1,7 g dieser Säure wurden in 25 cm³ reiner Sodalösung gelöst und unter Kühlung mit Permanganatlösung (32 g/L) bis zur bleibenden Rotfärbung verrührt, wovon ca. 85 cm³ verbraucht wurden. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde mit Essigsäure versetzt und mit Wasserdampf die freigewordene Säure übergetrieben. Erhalten wurden 0,4 g Teresantalsäure entsprechend 23% der angewendeten Menge.

Ein anderer, unter 9 mm bei 83—84° übergehender Vorlauf ($[\alpha]_D^{20} = -74^\circ$) lieferte eine Säure vom Smp. 143—144° und vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -96,41^\circ$. 2 g davon verbrauchten in der Kälte 90 cm³ Permanganatlösung und lieferten bei der Destillation der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Wasserdampf 0,5 g Teresantalsäure vom Smp. 156°, entsprechend 25% der angewendeten Säure.

Man sieht daraus, dass, trotzdem das Drehvermögen der aus diesen niedern Fraktionen erhaltenen Säuren bedeutend näher bei dem der Teresantalsäure ($[\alpha]_D^{20} = -76,80^\circ$) als bei dem der reinen Iso-teresantalsäure ($[\alpha]_D^{20} = -150,82^\circ$) liegt, doch nur ein Viertel der Säure aus Teresantalsäure besteht. Es muss also neben diesen beiden Säuren noch eine andere mit niedrigem Drehvermögen vorhanden sein.

d) Untersuchung des Rückstands von der Destillation des rohen Iso-teresantalsäure-esters.

Die bei den einzelnen Destillationen des rohen Esters erhaltenen Rückstände, die etwa 10—20% desselben betragen, wurden gesammelt. Sie stellen ein dickes rotes Öl dar.

Bei der Destillation im Vakuum wurden daraus erhalten: 1) ein flüssiges Destillat, das unter 10 mm bei 95—150° übergeht, mit einem deutlichen Haltepunkt bei 125—126° und unter Abscheidung von Krystallen, sobald die Siedetemperatur etwa 110° erreicht.

Die erneute Destillation des von den Krystallen abgetrennten flüssigen Kondensats ergibt unter Wasserabspaltung und nochmaliger Krystallabscheidung eine Fraktion vom Sdp._{10 mm} 95—98°, eine zweite vom Sdp._{10 mm} 98—122° und eine dritte vom Sdp._{10 mm} 140—202°.

Die erste und die zweite Fraktion lieferten beim Verseifen die Säure vom Smp. 137° und eine höher schmelzende Säure.

Die Untersuchung dieses Gemischs von instabilen Estern, das nur einen sehr kleinen Teil des Gesamtrückstandes ausmacht, wird fortgesetzt, sobald wieder genügend Material vorhanden ist.

2) Die schon erwähnte krystallisierte Substanz. Ihre Menge beträgt etwa 10% des Gesamtrückstandes. Aus Äther oder Ligroin umkrystallisiert, schmilzt sie bei 196° und destilliert unter 11,5 mm Druck bei 133°. Unlöslich in Sodalösung lässt sie sich durch Kochen mit Natronlauge zur Apoborneol-carbonsäure verseifen. Vgl. S. 1141. Dies und ihre Zusammensetzung beweisen ihre Identität mit dem Lacton von *Semmler* und *Bartelt*.

5,139 mg Subst. gaben 13,600 mg CO₂ und 3,930 mg H₂O

| | | | | |
|---------------------|--------|-------|---|--------|
| $C_{10}H_{14}O_2$ | Ber. C | 72,24 | H | 8,49% |
| | Gef. „ | 72,18 | „ | 8,556% |
| <i>Semmler</i> fand | „ | 71,12 | „ | 8,43% |

3) Ein dickflüssiges, gelbes Öl, das unter 10 mm Druck zunächst bei 196—204° überging. Durch Redestillation konnte es in eine bei 197—198° und in eine zweite, bei 202—203° konstant siedende Fraktion aufgeteilt werden. Die letztere Fraktion scheint noch nicht einheitlich zu sein, sondern enthält wahrscheinlich noch von der unten erwähnten Substanz C₁₆H₁₈ON. Die kleine, zur Verfügung stehende Menge erlaubte bei der ausserordentlichen Viscosität der Substanz keine genauere Trennung mehr.

Durch Einleiten von Halogenwasserstoff in das bei 196—204° übergegangene, in trockenem Äther gelöste Öl erhält man Krystalle, die Stickstoff und Halogen enthalten. Aus Essigester umkrystallisiert, schmilzt die mit Chlorwasserstoff gewonnene Verbindung bei 194°, die mit Bromwasserstoff gebildete bei 203°. Beide stellen glänzende Nadeln dar, die an der Luft blau werden und auf Ton mit der Zeit völlig verschwinden. Der

Halogenwasserstoff ist nur lose gebunden. Bei längerem Kochen mit Lösungsmitteln wird er abgespalten und diese färben sich dunkel.

Chlorwasserstoff-Verbindung:

4,820 mg Subst. gaben 11,610 mg CO₂ und 3,390 mg H₂O
 3,064 mg Subst. gaben 0,125 cm³ N₂ (23°, 763 mm)
 13,667 mg Subst. gaben 6,47 mg Ag Cl
 C₁₇H₂₄O₂NCl Ber. C 65, 8 H 7,81 N 4,52 Cl 11,45%
 Gef. „ 65,69 „ 7,87 „ 4,72 „ 11,71%

Bromwasserstoff-Verbindung:

3,752 mg Subst. gaben 7,855 mg CO₂ und 2,34 mg H₂O
 6,396 mg Subst. gaben 0,232 cm³ N₂ (20,5°, 733 mm)
 C₁₇H₂₁O₂NBr Ber. C 57,61 H 6,83 N 3,96%
 Gef. „ 57,10 „ 6,98 „ 4,07%

Darstellung der freien Base.

Beim Behandeln des Chlorhydrats in alkoholischer Lösung mit Ammoniak wird die Base als Öl frei. Sie wurde ausgeäthert. Der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers erstarrte nach etwa zweiwöchigem Stehen im Vakuum-Exsikkator zu einem Krystallbrei. Durch Absaugen und Umkrystallisieren aus Petroläther erhielt man die Verbindung in langen Spiessen vom Smp. 45°.

4,880 mg Subst. gaben 13,36 mg CO₂ und 3,770 mg H₂O
 5,189 mg Subst. gaben 0,236 cm³ N₂ (23°, 746 mm)
 C₁₇H₂₃O₂N Ber. C 74,68 H 8,49 N 5,13%
 Gef. „ 74,66 „ 8,64 „ 5,15%

Darstellung der Acetylverbindung.

1 g Chlorhydrat wurde mit 3 cm³ Essigsäure-anhydrid und 1 g Kaliumacetat zehn Minuten gekocht, wobei sich Kaliumchlorid abschied. Durch Behandlung mit warmem Wasser erhielt man einen zuerst schmierigen Körper, der mit der Zeit erstarrte und aus Ligroin umkrystallisiert, schöne Nadeln vom Smp. 120° lieferte.

4,702 mg Subst. gaben 12,450 mg CO₂ und 3,350 mg H₂O
 2,913 mg Subst. gaben 0,122 cm³ N₂ (22°, 749 mm)
 C₁₉H₂₅O₃N Ber. C 72,36 H 7,996 N 4,44%
 Gef. „ 72,21 „ 7,97 „ 4,77%

Verseifung des Anilinesters.

Kocht man das Chlorhydrat mit methanolischem Kali und giesst die Lösung in Wasser, so fällt eine flockige weisse Substanz aus. Durch Ausäthern erhält man den freien Anilinester vom Smp. 45° und zwar 0,4 g aus 1 g Chlorhydrat, während die eingedampfte alkalische Lösung beim Versetzen mit Hydroxylamin-chlorhydrat eine sehr geringe Menge einer Säure abschied, welche nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin farblose Krystalle vom Smp. 134° gab.

Behandelt man in gleicher Weise das bei 203° (10 mm) siedende Öl, so fällt beim Verdünnen mit Wasser eine z. T. flockige, z. T. ölige Substanz aus. Durch Ausäthern erhält man ein dunkles Öl, welches bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure Krystalle vom Smp. 85° abscheidet, die mit dem schon von *Rupe* und *Tomé* erhaltenen Körper C₁₈H₁₉ON identisch sind. Aus der eingedampften alkalischen Lösung scheidet sich dagegen eine nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin körnige Säure vom Smp. 168° aus.

3,226 mg Subst. gaben 0,153 cm³ N₂ (24°, 750 mm)
 C₁₀H₂₁O₂N Ber. N 5,405 Gef. N 5,41%

Es dürfte hier die Anilinosäure vorliegen, welche dem zweiten isomeren Anilinester entspricht. Diese Ester scheinen schwer verseifbar zu sein, denn trotz langem Kochen blieb immer noch unveränderte Substanz übrig, wie namentlich die Verseifung des Chlorhydrats zeigt.

Den erwähnten Körper vom Smp. 85° findet man auch, wenn man die ätherische Mutterlauge nach der Abscheidung des bereits beschriebenen Chlorhydrats verdunsten lässt. Er scheidet sich dann als rotes Öl am Boden ab und erstarrt, nach Abtrennen der ätherischen Lösung, zu Krystallen, die noch dunkel gefärbt sind, durch Destillation im Vakuum aber leicht farblos erhalten werden. Unter 12 mm Druck geht der Körper bei 197—198° als farbloses Öl über, das alsbald krystallinisch erstarrt.

4,810 mg Subst. gaben 14,070 mg CO₂ und 3,390 mg H₂O

6,562 mg Subst. gaben 0,332 cm³ N₂ (18,5°, 742 mm)

C₁₈H₁₉ON Ber. C 79,62 H 7,94 N 5,81 %

Gef. „ 79,78 „ 7,89 „ 5,78 %

Die gleiche Zusammensetzung hatten schon *Rupe* und *Tomi* festgestellt. Der Körper ist beständig beim Kochen mit Alkali oder Schwefelsäure in alkoholischer Lösung.

Es sei noch erwähnt, dass die Halogenhydrate des Anilin-esters in Äther löslich werden, wenn ein Überschuss an Chlor- oder Bromwasserstoff eingeleitet wird. Auf Zusatz von viel Äther fallen sie dann wieder aus.

II. Darstellung der reinen Iso-teresantalsäure über die Aceto-mercuri- verbindung.

a) Darstellung der Aceto-mercuri-verbindung.

18 g Iso-teresantalsäure-ester ($[\alpha]_D^{20} = -123,9^\circ$) wurden in einem Gemisch von 400 g Eisessig und 400 g Wasser klar gelöst und mit 96 g Quecksilber(II)acetat versetzt, welches sich ebenfalls klar löste. Sofort schieden sich einige Krystalle aus, welche sich langsam vermehrten. Nach zehn Tagen war keine weitere Zunahme mehr zu erkennen. Durch Filtrieren des Reaktionsproduktes wurden 56 g Krystalle erhalten und durch Verdünnen des Filtrats mit Wasser weitere 26 g, im ganzen 82 g.

Die 56 g Krystalle der ersten Abscheidung wurden mit heissem Alkohol behandelt, wobei 13 g Quecksilber(I)acetat ungelöst zurückblieben. Die durch Verdünnen erhaltenen Krystalle lösten sich völlig in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fielen beim Erkalten seidenglänzende, verfilzte Nadeln aus. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, welcher kalt 1,4% löst, wiesen die Krystalle den Smp. 214° auf.

5,149; 4,790 mg Subst. gaben 4,875; 4,545 mg CO₂ und 1,310; 1,140 mg H₂O

C₁₅H₂₂O₇Hg₂ Ber. C 25,16 H 3,09%

Gef. „ 25,82; 25,88 „ 2,85; 2,66%

Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die Substanz im Bombenrohr mit konz. Salpetersäure aufgeschlossen und in der Lösung das Quecksilber elektrometrisch bestimmt¹⁾:

Für je 0,119 g Subst. wurden verbraucht 6,65; 6,65 cm³ n. Cl⁻-Lösung

C₁₅N₂₂O₇Hg₂ Ber. Hg 56,08 Gef. 55,88%

Der zu hohe C-Wert dürfte vermutlich auf das Entweichen von etwas Quecksilberdampf in die Absorptionsapparate zurückzuführen sein. Eine Umesterung kommt nicht in Frage, denn ein aus Methanol umkrystallisiertes, frisches Präparat zeigte denselben Schmelzpunkt und ähnliche Analysenwerte.

¹⁾ Die elektrometrische Bestimmung wurde in freundlicher Weise von Hrn. Dr. *Epprecht* ausgeführt.

Bedeutend rascher als bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion bei mässigem Erwärmen:

18 g Iso-teresantalsäure-ester ($[\alpha]_D^{20} = -123^\circ$) in einer Lösung von 96 g Quecksilber(II)acetat in 800 g 50-proz. Essigsäure 5 Stunden auf 60—70° erwärmt gaben nach dem Erkalten 49 g Krystalle, welche beim Umlösen aus Alkohol 12 g Quecksilber(I)acetat zurückliessen. Aus dem Filtrat der ersten Abscheidung konnten noch weitere 27,5 g Mercuriverbindung gewonnen werden, so dass die Ausbeute 64,5 g oder 90% der berechneten 71,5 g beträgt.

Ein fast reiner Ester ($[\alpha]_D^{20} = -132^\circ$) ergab Mercurikörper vom gleichen Smp. 214° und ebenfalls etwas Quecksilber(I)acetat.

Wesentlich schlechter ist die Ausbeute an Mercurikörper bei den niedrig drehenden Vorläufen des Iso-teresantalsäure-esters: 16 g eines Esters $[\alpha]_D^{20} = -78^\circ$ lieferten 25,5 g Mercurikörper und 14,5 g Quecksilber(I)acetat. Es ist also im Verhältnis zum Mercurikörper viel mehr Quecksilber(I)acetat entstanden, was auf einen Gehalt an Teresantalsäure-ester im angewandten Ester hindeutet.

Umwandlung der Aceto-mercuri-Verbindung in eine Chlor-mercuri-Verbindung:

Wie bei den Präparaten von *Balbiano* konnten auch bei unserer Verbindung die Acetylreste durch Chloratome ersetzt werden:

7,15 g des Mercurikörpers vom Smp. 214° wurden mit 1,5 g Kaliumchlorid in 100 cm³ Alkohol und 10 cm³ Wasser erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung und noch mehr beim Verdünnen fiel ein weisses, chlorhaltiges Krystallpulver aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160° zu erweichen begann.

5,005 mg Subst. gaben 3,82 mg CO₂ und 0,95 mg H₂O

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₁ H ₁₄ O ₃ Cl ₂ Hg ₂ | Ber. C 19,75 | H 2,41% |
| | Gef. „ 20,63 | „ 2,11% |

b) Rückverwandlung des Aceto-mercuri-körpers in Iso-teresantalsäure.

28 g Mercuriverbindung (Smp. 214°) wurden mit einer Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 800 cm³ Alkohol unter Zusatz von 120 g gepulvertem Zink anderthalb Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in 1200 cm³ Wasser gegossen, wobei sich kein unveränderter Rest der Quecksilberverbindung ausschied. Die vom Zink abfiltrierte Lösung wurde auf 500 cm³ eingedampft und in 500 cm³ eisgekühlte konz. Salzsäure gegossen, worauf sich 4,8 g Säure vom Smp. 137° abschieden. Sie wurde aus Petroläther umkrystallisiert und in Sodalösung gelöst; diese wurde ausgeäthert und mit reiner Salzsäure versetzt. Die so erhaltene Iso-teresantalsäure schmolz bei 136—137°. Eine Mischung mit der Säure (Smp. 137°) aus Iso-teresantalsäure-ester vom Drehvermögen $[\alpha]_D^{20} = -133,5^\circ$ zeigten den Smp. 137°.

5,482 mg Subst. gaben 14,53 mg CO₂ und 4,18 mg H₂O

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₀ H ₁₄ O ₂ | Ber. C 72,24 | H 8,49% |
| | Gef. „ 72,29 | „ 8,53% |

Polarisation: p = 10% d = 0,8950 l = 1 dm.

| | H _C | Ca | D | Hg | Cu | H _F |
|-------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|----------------|
| α_D^{20} | - 10,49 | - 12,13 | - 13,50 | - 16,26 | - 19,21 | - 21,87 |
| $[\alpha]_D^{20}$ | -117,21 | -135,55 | -150,84 | -181,68 | -214,04 | -244,35 |
| $[M]_D^{20}$ | -194,70 | -225,13 | -250,55 | -301,88 | -356,53 | -405,90 |

Oxysäure C₁₀H₁₆O₃. Aus der sauren Mutterlauge der ausgefallten Iso-teresantalsäure erhält man beim Abstumpfen der Mineralsäure eine Ausscheidung, die mit Äther extrahiert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Soda geschüttelt und aus der Sodalösung durch schwaches Ansäuern eine krystallinische Säure erhalten, die aus Ligroin umkrystallisiert bei etwa 205° schmolz.

5,229 mg Subst. gaben 12,400 mg CO₂ und 4,080 mg H₂O

C₁₀H₁₆O₃ Ber. C 65,17 H 8,75%
Gef. „ 64,67 „ 8,73%

Wahrscheinlich handelt es sich um eine Camphenhydrat-apocamphensäure, und zwar um ein Isomeres der Oxysäure, welche dem Müller-Lacton zugrunde liegt. Die geringe Menge, die wir bisher erhielten, erlaubte leider noch keine genauere Untersuchung.

Müller-Lacton. Die aus dem Mercurikörper durch alkalische Zersetzung erhaltene Rohsäure hinterlässt beim Umkrystallisieren aus Petroläther manchmal eine dunkle (Beimischung von Hg?) Substanz, welche mit Soda gekocht eine krystallisierte Substanz vom Smp. 103° gibt.

Ebenso war die aus Petroläther umkrystallisierte Säure in einigen Fällen in Sodalösung nicht klar löslich, sondern hinterliess ebenfalls den Körper vom Smp. 103°. Dieser Smp. und die Unlöslichkeit in Sodalösung weisen auf das Müller-Lacton hin und die Zusammensetzung stimmt auf diesen Körper:

5,001 mg Subst. gaben 13,200 mg CO₂ und 3,750 mg H₂O

C₁₀H₁₄O₂ Ber. C 72,24 H 8,49%
Gef. „ 71,98 „ 8,39%

c) Zersetzung des Mercurikörpers in saurer Lösung.

Behandelt man den Mercurikörper nicht mit Zink und Alkali, sondern mit Zink und Salzsäure (nach der zweiten, von *Balbiano* angegebenen Methode), so erhält man keine Iso-teresantalsäure, sondern das Lacton von *Semmler* und *Bartelt*, gemischt mit der zugehörigen Oxysäure.

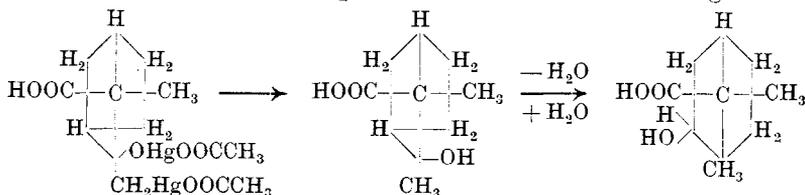
7 g Mercurikörper wurden mit 25 g Zinkpulver in einer Mischung von 150 g konz. Salzsäure und 150 g Wasser 1½ Stunden gekocht, wobei der Mercurikörper völlig in Lösung ging. Die vollkommen farb- und geruchlose Lösung schied beim Erkalten keine Spur Iso-teresantalsäure ab. Die Lösung wurde mit Soda etwas abgestumpft und ausgeäthert. Es wurden so 1,3 g Krystalle erhalten, welche z. T. wasserlöslich waren. Der nicht wasserlösliche Teil erwies sich nach Schmelzpunkt und Analyse als Lacton von *Semmler* und *Bartelt*.

4,861 mg Subst. gaben 12,845 mg CO₂ und 3,700 mg H₂O

C₁₀H₁₄O₂ Ber. C 72,24 H 8,49%
Gef. „ 72,07 „ 8,52%

Der wasserlösliche Teil schmolz bei 192° und gab mit reiner, aus *Semmler*-Lacton durch Verseifung erhaltener Oxysäure keine Schmelzpunkterniedrigung. Es zeigte sich, dass die Oxysäure in 1:1 verdünnter Salzsäure löslich ist, womit erklärt war, warum sie nicht ausfiel.

Das Auftreten der Apoborneol-carbonsäure bzw. des *Semmler-Lactons* dürfte so zu erklären sein, dass aus dem Mercurikörper zuerst die Apocamphenhydrat-carbonsäure entsteht, welche sich unter dem Einfluss der Salzsäure zur Apoborneol-carbonsäure umlagert.



Zum Vergleich haben wir auch das Verhalten von Teresantal-säure zu Quecksilber(II)acetat untersucht:

17 g Teresantalsäure-ester wurden zu einer Lösung von 90 g Quecksilber(II)acetat in 400 cm³ Eisessig und 400 g Wasser gegeben, worin sie sich beim Umschütteln klar lösten. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung von Quecksilber(I)acetat-Krystallen, die sich im Laufe einiger Wochen stark vermehrten, wobei sich die Lösung braungelb färbte. Nach Beendigung der Ausscheidung wurde das Quecksilber(I)acetat (44 g) abfiltriert. Beim Kochen mit Alkohol ging nichts in Lösung. — Die wässrige Lösung wurde mit viel Äther extrahiert, der Äther wurde vertrieben und der grösste Teil der in Lösung gegangenen Essigsäure im Vakuum abdestilliert. Der braune ölige Rückstand wurde wieder in Äther gelöst, mit Soda-lösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers blieben 9 g dickes Öl zurück.

Dieses wurde mit 30 g Kaliumhydroxyd in 200 cm³ Alkohol unter Zusatz von 40 g Zink drei Stunden gekocht und in Wasser gegossen. Die Lösung wurde eingeeengt, angesäuert und die entstehende Fällung ausgeäthert. Der Auszug hinterliess Krystalle, welche aus Soda-lösung umgefällt und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Es waren Nadeln vom Smp. 270°.

4,763 mg Subst. gaben 11,470 mg CO₂ und 3,34 mg H₂O
 C₁₀H₁₄O₃ Ber. C 65,90 H 7,75%
 Gef. „ 65,68 „ 7,84%

Vielleicht handelt es sich um die Keto-dihydro-teresantalsäure von *Hasselström*¹⁾, von *Asahina*²⁾ 1-cis-Apocampher-carbon-säure genannt.

Die Sodalösung, mit der das oben erwähnte Ätherextrakt behan-delt wurde, gab beim Ansäuern eine Fällung, die aus Sodalösung unter Abscheidung von Schmierem umgefällt und aus Alkohol wieder-holt umkrystallisiert, schöne Nadeln vom Smp. 208—210° lieferte. Diese sind schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkali.

3,552 mg Subst. gaben 4,095 mg CO₂ und 1,305 mg H₂O
 C₁₂H₁₈O₃Hg Ber. C 31,86 H 4,097%
 Gef. „ 31,44 „ 4,11%

¹⁾ *Hasselström*, C, 1931, I, 2752.

²⁾ *Asahina*, B, 41, 1373 (1908).

Wahrscheinlich haben wir die Acetomercuri-Verbindung einer Apoborneol-carbonsäure vor uns.

III. Oxydation der Iso-teresantalsäure und der Teresantalsäure.

a) Mit Kaliumpermanganat.

14 g Iso-teresantalsäure wurden in 140 cm³ 10-proz. Sodalösung gelöst und unter Eiskühlung mit 890 cm³ Kaliumpermanganatlösung (32 g/L) gerührt, bis die Oxydation beendet war. Vom Braunstein wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Dann wurde mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat, 1100 cm³, wurde ausgeäthert und das eingeeengte Extrakt mit Sodalösung geschüttelt. Durch Ansäuern der Lösung wurden 0,6 g Krystalle vom Smp. 139° erhalten. Das von der Säure befreite Ätherextrakt hinterliess 0,3 g Flüssigkeit.

Die mit Wasserdampf behandelte saure Lösung wurde fünfmal mit Äther ausgeschüttelt. Aus der getrockneten Lösung wurden nach dem Verdampfen des Äthers, zuletzt im Vakuum, 7,2 g Rückstand in Form eines Krystallbreies erhalten. Dieser wurde in warmer Bicarbonatlösung gelöst, durch mehrfaches Ausäthern der Lösung wurden 0,2 g nadelförmige Krystalle vom Smp. 220° erhalten (siehe unten).

Die Bicarbonatlösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung gab einen Rückstand von Krystallen gemischt mit einem dunkeln Syrup. Durch Auskochen mit Ligroin wurden die Krystalle isoliert (1—2 g). Nach oftmaligem Umkrystallisieren erhielt man sie als schöne Nadeln vom Smp. 203°, der sich durch Sublimation der Substanz im Vakuum nicht änderte.

4,450 mg Subst. gaben 10,015 mg CO₂ und 2,470 mg H₂O

C₁₀H₁₂O₄ Ber. C 61,20 H 6,17%
Gef. „ 61,38 „ 6,21%

Eine Reihe anderer Analysen gab ähnliche Ergebnisse.

Die Aufarbeitung des alkalischen Reaktionsproduktes kann auch in anderer Weise geschehen:

Das alkalische Reaktionsprodukt aus 20 g Iso-teresantalsäure und 1300 cm³ Permanganatlösung wurde auf 350 cm³ eingedampft und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung liess 0,5 g der neutralen Substanz vom Smp. 220° zurück. Die wässrige Lösung wurde angesäuert und mit viel Äther extrahiert. Durch Verdunsten des Äthers, zuletzt im Vakuum, blieben etwa 12 g einer braunen syrupösen Substanz zurück, welche keine Krystalle gab. Diese wurde im Vakuum destilliert. Bei 100° Badtemperatur stieg der Druck von 12 auf 17 mm und fiel dann wieder auf 14 mm, wahrscheinlich infolge Zersetzung. Bei 120° aussen ging mit einer Dampftemperatur von 60—70° ein flüssiges Kondensat über, während der Kolbenhals sich mit Krystallen bedeckte. Darauf folgte bei 180—190° aussen ein weiteres Kondensat vom Sdp. 160—170°.

Das niedrig siedende Kondensat lieferte durch Rektifikation eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 67,5° (1,8 g).

Das krystallinische und das hochsiedende Destillat wurden nochmals gemeinsam destilliert und gingen dann bei 12 mm bei 155—180° über, wobei die Krystalle zunahmen. Durch eine Glasfritte abgesaugt, liess das Gemisch 2,8 g Krystalle zurück. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Ligroin zeigten sie den Smp. 203°.

Körper vom Schmelzpunkt 203°.

Er stellt, wenn rein, schöne Nadeln dar, die sich in warmem Wasser lösen. Das Umkrystallisieren aus Benzol oder Ligroin muss sehr oft wiederholt werden, da er hartnäckig ein gelbes Öl zurückhält. Von Chromtrioxyd wird er oxydiert.

Umwandlung ins Silbersalz.

0,3 g Substanz wurden in 50 cm³ Wasser gelöst und mit 0,1-n. Lauge genau neutralisiert, wobei pro Mol etwa 2 Mol Alkali verbraucht wurden. Durch Versetzen mit Silbernitrat fiel das Salz krystallinisch aus. Es wurde mehrmals mit warmem Wasser abdekantiert, abfiltriert und ausgewaschen, wobei es sich als etwas wasserlöslich erwies. Beim Trocknen im Vakuumexsikkator färbte es sich etwas gelb. Bei 175° erfolgt Zersetzung.

4,848 mg Subst. gaben 4,945 mg CO₂, 1,360 mg H₂O und 2,42 mg Ag
 $C_{10}H_{12}O_5Ag_2$ Ber. C 28,05 H 3,30 Ag 50,43%
 Gef. „ 27,82 „ 3,14 „ 49,92%

Es liegt also sicher das Salz einer Dicarbonsäure vor, und zwar wahrscheinlich einer Oxy-dicarbonsäure, da der Körper vom Smp. 203° keine Carbonylverbindung ist.

Da der Körper $C_{10}H_{12}O_4$ vom Smp. 203° ein Mol H₂O weniger enthält als die dem Silbersalz zugrunde liegende Säure $C_{10}H_{14}O_5$, so vermuteten wir in ihm die Anhydroform dieser Säure, also eine Lactoncarbonsäure oder ein Oxy-anhydrid.

Um zwischen diesen zu entscheiden, behandelten wir die Substanz mit Diazomethan, erhielten aber nicht den Monomethylester der Lactoncarbonsäure, sondern einen Diester :

1 g Körper vom Smp. 203° wurde in eine ätherische Lösung von Diazomethan aus 5 g Nitroso-methyl-urethan eingetragen, wobei kräftige Stickstoffentwicklung stattfand. Durch Destillation des Ätherrückstands erhielten wir ein dickflüssiges, farbloses Öl vom Sdp. (10 mm) 153°. Beim Abkühlen mit Kältemischung erstarrte es zu Krystallen vom Smp. 42°, umkrystallisierbar aus Petroläther zu Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Beim Impfen tritt Krystallisation auch bei gewöhnlicher Temperatur ein.

4,078 mg Subst. gaben 8,905 mg CO₂ und 2,730 mg H₂O
 $C_{12}H_{18}O_5$ Ber. C 59,47 H 7,49%
 Gef. „ 59,55 „ 7,62%

Die Substanz ist wasser- und sodaunlöslich, stellt also jedenfalls den Dimethylester der Säure $C_{10}H_{14}O_5$ dar, welcher sich aus dem Silbersalz ergab. Seine Entstehung aus dem Körper $C_{10}H_{12}O_4$, welche den Eintritt eines Mols Wasser voraussetzt, ist bei der angewandten Methylierungsmethode unverständlich. Die Konstitution des Körpers vom Smp. 203° ist deshalb noch ungeklärt.

Darstellung des Esters $C_{12}H_{18}O_5$ mit Dimethylsulfat.

Denselben Ester erhielten wir auch auf folgende Weise: Die rohe syrupöse Säure aus 50 g mit Permanganat oxydierter Iso-teresantalsäure wurde mit überschüssiger Sodalösung zur Trockne eingedampft, das Salz in Wasser gelöst und mit 100 g Dimethylsulfat behandelt. Der dabei entstandene Ester (ca. 12 g) destillierte unter 13 mm Druck bei 80—145° (3,4 g) und bei 148—159° (8,7 g).

Nach wiederholter Rektifikation wurden 2 g Ester erhalten, welche unter 12 mm bei 157—158° übergangen.

3,682 mg Subst. gaben 8,075 mg CO_2 und 2,545 mg H_2O
 Gef. C 59,81 H 7,73%

Körper vom Smp. 220°.

Dieser Körper wurde, wie schon erwähnt, durch Ausäthern aus alkalischer Lösung gewonnen, einmal aus dem Filtrat vom Braunstein, oder aus der Lösung der Rohsäure in Bicarbonat, aber immer nur in sehr geringen Mengen, einige Prozent der oxydierten Iso-teresantalsäure.

5,016 mg Subst. gaben 12,08 mg CO_2 und 3,45 mg H_2O
 $C_{10}H_{14}O_3$ Ber. C 65,90 H 7,75%
 Gef. „ 65,68 „ 7,70%

Wahrscheinlich handelt es sich um ein Lacton einer Apocamphenhydrat-carbonsäure.

Körper vom Sdp. 11 mm 67,5°.

Das bei der Destillation des angesäuerten Reaktionsproduktes mit Wasserdampf erhaltene Öl wurde gesammelt und konnte durch Destillation im Vakuum rein erhalten werden. Es stellt eine wasserklare Flüssigkeit vom Sdp. 11 mm 67,5° und angenehm terpenartigem Geruch dar.

3,463 mg Subst. gaben 9,66 mg CO_2 und 3,385 mg H_2O
 $C_8H_{14}O$ Ber. C 76,12 H 11,19%
 Gef. „ 76,08 „ 10,93%

Es dürfte ein durch Abspaltung von zwei Molekeln Kohlendioxyd aus der Oxydicarbonsäure entstandener Alkohol sein.

Prüfung der Iso-teresantalsäure Smp. 141,5° auf Teresantalsäure.

Da für die Gewinnung der sauern Reaktionsprodukte die Verwendung von Essigsäure zum Ansäuern der alkalischen Lösung störend wirkt, haben wir Mineralsäure benutzt. Zur Nachprüfung des Befundes von *Asahina*, dass die Iso-teresantalsäure vom Smp. 141,5° wesentliche Mengen von Teresantalsäure enthalte, haben wir bei einem Versuch, wie dies *Asahina* getan hat, mit Essigsäure angesäuert und dann mit Wasserdampf destilliert.

3,3 g Iso-teresantalsäure (Smp. 141,5°) wurden in der Kälte mit 210 cm³ Permanganatlösung (32 g/L) oxydiert, das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat vom Braunstein wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging nur sehr wenig feste Substanz über. Das gesamte Kondensat wurde alkalisch eingedampft, der Rückstand schwach mineralisauer gemacht und ausgeäthert. Daraus konnten 0,14 g Säure vom Smp. 142° erhalten werden, entsprechend 4,2% der angewandten Iso-teresantalsäure. Bei der Nachbehandlung mit Permanganat wurde alles bis auf einen geringfügigen Rest, der bei 150° schmolz, zerstört. Die Menge der isolierten Teresantalsäure war also sehr unbedeutend, weniger als 1% der Iso-teresantalsäure.

Die verwendete Iso-teresantalsäure stammte aus einem Ester, der ohne Kolonne destilliert war, aber wegen seiner grösseren Menge immerhin eine bessere Fraktionierung

erlaubte, als dies bei der geringen, den japanischen Forschern zur Verfügung stehenden Menge möglich war. Dies erklärt wohl, dass wir bei unserem Versuch keine nennenswerte Menge Teresantalsäure erhielten.

Oxydation der Teresantalsäure.

16,6 g Teresantalsäure in soda-alkalischer Lösung wurden mit Permanganatlösung (32 g/L) auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Es schied sich sehr bald Braunstein aus. Nach Verbrauch von ca. 1600 cm³ war die Oxydation, die etwa 2 Stunden dauerte, beendet. Die vom Braunstein abgetrennte Lösung wurde nach dem Ansäuern mit viel Äther extrahiert. Aus der eingeengten Lösung fiel ein krystalinisches Pulver aus, während aus der Mutterlauge sich an den Rändern grössere Krystalle bildeten.

Das krystalinische Pulver (2,3 g) zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Smp. 248^o.

4,201 mg Subst. gaben 9,420 mg CO₂ und 2,355 mg H₂O

C₁₀H₁₂O₂ Ber. C 61,19 H 6,17%
Gef. „ 61,03 „ 6,25%

0,1694 g Substanz verbrauchten 17,0 cm³ 0,1-n. NaOH, ber. 17,23 cm³.

Mit Diazomethan erhielten wir daraus einen dickflüssigen Ester vom Sdp._{10 mm} 135^o. Mit Ammoniak eingedunstet liefert die Substanz ein bei 208^o sich zersetzendes Ammoniumsalz.

Analyse und Laugeverbrauch lassen die Substanz als Dicarbonsäure erscheinen. Welche von den beiden Methylgruppen oxydiert ist, wird die im Gang befindliche weitere Untersuchung zeigen.

Die in Äther leichter lösliche Substanz ergab aus Alkohol umkrystallisiert bei 189^o schmelzende Krystalle.

5,180 mg Subst. gaben 12,65 mg CO₂ und 6,76 mg H₂O

C₁₀H₁₂O₃ Ber. C 66,66 H 6,72%
Gef. „ 66,60 „ 6,76%

Die Konstitution ist noch nicht festgestellt.

b) Ozonisation der Iso-teresantalsäure.

10 g Iso-teresantalsäure wurden, in 100 cm³ trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, unter Kühlung 8 Stunden lang ozonisiert. Nach einiger Zeit schied sich gallertartiges Ozonid aus. Es wurde durch Schütteln mit warmer Sodalösung zersetzt, die alkalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand bestand aus 7 g gelbem Syrup.

Veresterung der erhaltenen Säure mit Dimethylsulfat.

Das Rohprodukt von mehreren Ozonisationen wurde, in Sodalösung gelöst, mit Dimethylsulfat behandelt. Der Rohester lieferte unter 12 mm Druck drei Fraktionen, welche bei 120—130^o, 130—137^o und 140—175^o übergingen, die letzte unter Zersetzung und Abscheidung von Krystallen in der Vorlage. Diese erwiesen sich als

Säure; es ist also wahrscheinlich partielle Wasserabspaltung und dadurch teilweise Verseifung des Esters eingetreten.

Durch mehrmalige Rektifikation der erhaltenen Fraktionen wurde schliesslich ein unter 12 mm konstant bei 128,2° übergehendes Destillat erhalten.

Die Verseifung dieser Fraktion ergab ein krystallinisches Rohprodukt vom Smp. 100—110°, aus welchem durch Umkrystallisieren aus Benzol eine Säure vom Smp. 123—124° und eine darin schwerer lösliche vom Smp. 155° isoliert werden konnten.

Säure Smp. 123—124° 4,963 mg Subst. gaben 10,565 mg CO₂ und 3,350 mg H₂O
 $C_9H_{14}O_4$ Ber. C 58,03 H 7,58%
 Gef. „ 58,05 „ 7,55%

Dieselbe Zusammensetzung hatte die vielleicht noch nicht ganz reine, höher schmelzende Säure, die nur in geringen Mengen erhalten wurde.

Die nieder schmelzende Säure liess sich mit Permanganat zu einer krystallisierten Substanz vom Smp. 137—138° oxydieren, die ein bei 257° unter Zersetzung schmelzendes Semicarbazon lieferte.

Wahrscheinlich liegt eine Di-apo-camphenglykol-7-monocarbonsäure vor. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

c) Oxydation mit Salpetersäure.

20 g Iso-teresantalsäure wurden mit 200 cm³ konz. Salpetersäure (d = 1,48) erwärmt. Bei etwa 50° trat glatte Lösung und bei ca. 100° stürmische Entwicklung von nitrosen Gasen ein. Die Lösung wurde weiter erwärmt bis zum Verschwinden der nitrosen Gase und dann in 1 Liter Wasser gegossen, wobei Trübung auftrat. Das Reaktionsprodukt wurde deshalb ausgeäthert. Der Äther-Auszug wurde mit Sodälösung und verdünnter Natronlauge geschüttelt, bis sich diese nicht mehr gelb färbte, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es blieb eine geringe Menge Krystalle zurück, welche umkrystallisiert bei 196° schmolzen und durch Verseifung zur Apoborneol-carbonsäure als Lacton von *Semmler* und *Bartelt* identifiziert wurden.

Die Alkalilösung, mit welcher der Äther-Auszug behandelt worden war, wurde eingedampft, angesäuert und wieder ausgeäthert. Diese Ätherlösung liess eine beträchtliche Menge eines dunkelroten Öles zurück. Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

Die ausgeätherte salpetersaure Lösung wurde durch wiederholtes Eindampfen von Salpetersäure befreit und schliesslich zur Trockne verdampft, wobei einige g einer krystallinischen Substanz zurückblieben. Durch Umkrystallisieren aus Benzol und zuletzt aus wenig Wasser wurden weisse Krystalle vom Smp. 150° erhalten.

5,205; 4,248 mg Subst. gaben 10,825; 8,850 mg CO₂ und 2,715; 2,255 mg H₂O
 $C_{10}H_{12}O_5$ Ber. C 56,58 H 5,70%
 $C_8H_{10}O_4$ Ber. „ 56,44 „ 5,93%
 Gef. „ 56,72; 56,82 „ 5,84; 5,94%

Die gleiche Säure vom Smp. 150° erhält man auch durch Oxydation von Teresantalsäure und von *Semmler*-Lacton mit konz. Salpetersäure.

Säure aus Lacton:

4,009 mg Subst. gaben 8,26 mg CO₂ und 2,200 mg H₂O
 Gef. C 56,19 H 6,14%

Die Oxydation mit Salpetersäure führt also jedenfalls über die Apoborneol-carbonsäure zu einer Dicarbonsäure. Die Säure liefert nämlich ein Silbersalz mit 2 Atomen Silber.

IV. *Hydratation der Iso-teresantalsäure und der Teresantalsäure.*

a) Darstellung des Lactons von *Semmler* und *Bartelt*.

10 g Iso-teresantalsäure wurden in 10 g konz. reine Schwefelsäure eingetragen, worin sie sich sofort unter Selbsterwärmung und geringer Braunfärbung lösten. Die Lösung wurde in 100 cm³ Wasser gegossen, wobei sich das Lacton sofort weiss ausschied. Es wurde ausgeäthert, die Lösung mit Soda geschüttelt, und der Äther wurde verdampft, zuletzt im Vakuum. Der Rückstand, 9 g, wurde aus Essigester umkrystallisiert und zeigte dann den Smp. 196°. Nach *Bertram* und *Walbaum* erhielt *Semmler* und auch *Asahina* ein nicht ganz reines Präparat vom Smp. 191°.

2,732 mg Subst. gaben 7,205 mg CO₂ und 2,11 mg H₂O

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₀ H ₁₄ O ₂ | Ber. C 72,24 | H 8,49% |
| | Gef. „ 72,11 | „ 8,66% |
| <i>Semmler</i> fand | „ 71,12 | „ 8,45% |

Die Iso-teresantalsäure kann auch mit verdünnter Schwefelsäure ins Lacton verwandelt werden. Die Umsetzung dauert aber bedeutend länger, und es bleibt ein beträchtlicher Teil der Substanz als Oxyssäure in Lösung, woraus sie allerdings durch Ausäthern gewonnen werden kann.

20 g Iso-teresantalsäure wurden mit einer Mischung von 225 cm³ konz. Schwefelsäure und 300 cm³ Wasser 8 Stunden lang geschüttelt, worauf bis auf Spuren alle Substanz in Lösung gegangen war. Auf Zusatz von 100 cm³ Wasser fiel das Lacton schnee-weiss aus. Es wurde abfiltriert, in ätherischer Lösung mit Soda behandelt und durch Verdunsten des Äthers zurückgewonnen: 10,2 g vom Smp. 196°.

Die schwefelsaure Lösung wurde ausgeäthert; aus der ätherischen Lösung wurde mit Sodalösung die Oxyssäure ausgeschüttelt und daraus durch Ansäuern wieder ausgefällt. Erhalten: 6,8 g.

2 g Teresantalsäure wurden in 5 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Unter starker Selbsterwärmung trat sofort Lösung ein. Auf Zusatz von 10 cm³ Wasser fiel das Lacton weiss aus. Durch Ausäthern wurden 1,9 g Substanz erhalten, welche im Vakuum sublimiert bei 196° schmolzen.

Darstellung der Apoborneol-carbonsäure.

5 g Lacton (Smp. 196°), aus Rückständen des Iso-teresantalsäure-esters gewonnen, wurden mit 5 g NaOH in 15 cm³ Wasser erwärmt, wobei innerhalb einer halben Stunde alles gelöst wurde. Beim Erkalten schied sich eine grosse Menge Natriumsalz der Oxyssäure ab.

5 g dieses Salzes wurden in 50 cm³ Wasser gelöst und mit soviel verdünnter Phosphorsäure versetzt, dass Kongopapier gerade noch nicht gebläut wurde. Die Oxyssäure fiel in schönen Nadeln aus, welche sich in Wasser klar lösten. Die Substanz schmolz bei 192°, die erstarrte Schmelze bei 194°, die wieder erstarrte Schmelze bei 196°, worauf der Schmelzpunkt konstant blieb. Dieselben Schmelzpunkte zeigte die durch Ausäthern aus der Mutterlauge erhaltene Oxyssäure.

Die wiederholt geschmolzene Substanz war nicht mehr wasserlöslich. Dieselbe Eigenschaft zeigte eine grössere, auf etwa 200° erhitzte Probe der Oxysäure.

3,601; 5,328 mg Subst. gaben 8,625; 12,72 mg CO₂ und 2,85; 4,23 mg H₂O

| | | |
|--|------------------------------|---------------|
| C ₁₀ H ₁₆ O ₃ | Ber. C 65,17 | H 8,76% |
| | Gef. „ 65,32; 65,11 | „ 8,86; 8,88% |
| | <i>Semmler</i> fand: „ 66,15 | „ 8,75% |

Ebenso verlief die Darstellung der Oxysäure aus Lacton, das aus Teresantal- oder Iso-teresantalsäure gewonnen war.

Darstellung des Methylesters der Apoborneol-carbonsäure.

4 g Oxysäure, dargestellt aus Lacton aus Teresantalsäure, wurden in die ätherische Lösung von Diazomethan aus 10 g Nitroso-methyl-urethan eingetragen, wobei lebhaft Stickstoff entwickelt wurde. Nach dem Stehen über Nacht wurde der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Unter 10 mm Druck ging bei 124° ein farbloses Öl über, das zu 3,8 g Krystallen vom Smp. 40—41° erstarrte. Sie konnten aus Petroläther unkrystallisiert werden.

3,252 mg Subst. gaben 7,955 mg CO₂ und 2,74 mg H₂O

| | | |
|--|------------------------------|---------|
| C ₁₁ H ₁₈ O ₃ | Ber. C 66,62 | H 9,16% |
| | Gef. „ 66,71 | „ 9,43% |
| | <i>Semmler</i> fand: „ 67,09 | „ 9,07% |

Durch Verseifen wurde die Oxysäure regeneriert.

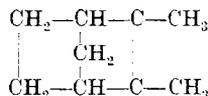
Unseres Wissens ist dieser Ester damit zum ersten Mal krystallisiert erhalten worden. *Semmler* beschreibt ihn jedenfalls nur als Flüssigkeit.

Umwandlung der Iso-teresantalsäure mit Wasser.

(Vorläufige Mitteilung.)

15 g Iso-teresantalsäure (Smp. 138—139° aus Ester $\alpha_D^{20} = -115,9^\circ$) wurden mit 300 cm³ Wasser unter Rückfluss eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Fünf Minuten nach Beginn des Kochens waren alle Krystalle verschwunden und auf der Oberfläche des Wassers sowie im Kühler bemerkte man eine ölige Flüssigkeit. In einer Flasche mit Barytwasser, die mit dem Kühler in Verbindung stand, fielen grosse Mengen Carbonat aus.

Das Reaktionsprodukt wurde soda-alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Auszug liess nach dem Verdampfen des Äthers 3,5 g einer wasserhellen Flüssigkeit zurück, welche bei 138—139° destillierte. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C₉H₁₄. Mit Chromsäure in Eisessig erwärmt, wurde die Substanz zu einer Carbonylverbindung oxydiert, die mit Semicarbazid ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt des Santenon-semicarbazons gab. All dies lässt die Flüssigkeit als Santen



erscheinen.

Die ausgeätherte alkalische Lösung wurde schwach mineralsauer gemacht. Durch Ausäthern wurden nur noch 7,7 g Krystalle vom Smp. 141° erhalten.

5 g der zurückerhaltenen Säure wurden nochmals eine Stunde mit Wasser gekocht und das Reaktionsprodukt in der gleichen Weise aufgearbeitet: es wurden ca. 0,1 g Öl und 1,5 g Säure vom Smp. 141° erhalten. Diese löste sich nicht klar in Sodalösung. Nach Ausäthern der Trübung wurde 1 g Säure vom Smp. 142—143° erhalten. Die Polarisation ergab für eine 10-proz. Benzollösung $\alpha = -7,35^\circ$, also $[\alpha]_D^{20} = -82^\circ$. Das Drehvermögen der übrig gebliebenen Säure liegt viel näher bei Teresantalsäure $[\alpha]_D^{20} = -60,84^\circ$ und bei

dem der Säure von *Asahina* $[\alpha]_D^{20} = -70,8^\circ$ als bei dem der Iso-teresantalsäure $[\alpha]_D^{20} = -150,82^\circ$.

Da die Säure in der Kälte die erfahrungsgemäss für Iso-teresantalsäure nötige Menge Permanganat reduzierte, so liegt wahrscheinlich die Säure von *Asahina* vor mit einer kleinen Beimischung von Iso-teresantalsäure.

Da das erhaltene Santen nur etwa 4 g Iso-teresantalsäure entspricht, so ist noch aufzuklären, was aus der übrigen grossen Menge Iso-teresantalsäure geworden ist, die verschwunden ist. Vielleicht ist ein Teil des Santens mit dem Äther übergegangen.

V. Katalytische Hydrierung der Iso-teresantalsäure zur Dihydro-iso-teresantalsäure.

a) Hydrierung des reinen Iso-teresantalsäure-esters.

18 g durch Kolonnendestillation rein erhaltener Ester wurden in einem Gemisch von 330 cm³ Alkohol und 110 cm³ Wasser gelöst, 50 g Nickelkatalyt (nach *Rupe*) zugesetzt und das Gemisch bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. In 6½ Stunden wurden 1975 cm³ = 82% der berechneten Menge aufgenommen und während der Nacht ohne Schütteln noch 100 cm³. Nach Zusatz von 30 g frischem Katalyt absorbierte die Substanz in 4½ Stunden noch 135 cm³, worauf in zwei weiteren Stunden keine Aufnahme mehr festzustellen war. Im ganzen wurden also 2210 cm³ Wasserstoff aufgenommen, entsprechend 92% der nötigen Menge. (Eine gewisse Menge wird bei unserer Hydriermethode erfahrungsgemäss schon während des Spülens des Schüttelgefässes mit Wasserstoff absorbiert.)

Die vom Katalyten abfiltrierte Lösung wurde in Wasser gegossen; der abgeschiedene Ester wurde ausgeäthert und die Lösung wurde zusammen mit den Ätherauszügen des Katalyten getrocknet. Der Rohester destillierte unter 10 mm Druck bei 90,5—91°. Bei der Rektifikation ging er unter dem gleichen Druck vollkommen konstant bei 90,5° über. Der Dihydro-iso-teresantalsäure-ester ist eine farblose Flüssigkeit von etwas dumpferem Geruch als der nicht hydrierte Ester. $d_{20} = 1,0148$.

4,483 mg Subst. gaben 11,880 mg CO₂ und 4,030 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₂ Ber. C 72,46 H 9,96%
Gef. „ 72,27 „ 10,05%

Die Polarisation in unverdünntem Zustand im 5 cm-Rohr ergab:

| Ä | H _C | Ca | D | Hg | Cu | H _F |
|-------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|----------------|
| | 6563 | 6162 | 5893 | 5460,7 | 5105,6 | 4861 |
| α_D^{20} | + 3,15 | + 3,67 | + 4,07 | + 4,87 | + 5,70 | + 6,64 |
| $[\alpha]_D^{20}$ | + 6,21 | + 7,23 | + 8,02 | + 9,59 | + 11,23 | + 12,69 |
| $[M]_D^{20}$ | + 11,31 | + 13,18 | + 14,61 | + 17,48 | + 20,46 | + 23,12 |

Verseifung des hydrierten Esters zur Dihydro-iso-teresantalsäure.

5 g des so erhaltenen Esters wurden mit 8 g Kaliumhydroxyd in 25 cm³ Methanol gekocht und dann mit Wasser versetzt. Nach dem Vertreiben des Alkohols durch Eindampfen wurde die Säure ausgefällt und gut ausgewaschen. Der Smp. lag bei 120—121°, desgleichen nach der Sublimation im Vakuum. Die Säure ist ausserordentlich leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser in Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist. Sie erwies sich als beständig gegen kalte Permanganatlösung.

5,277 mg Subst. gaben 13,840 mg CO₂ und 4,510 mg H₂O

C₁₀H₁₆O₂ Ber. C 71,37 H 9,59%
 Gef. „ 71,53 „ 9,56%

Polarisation.

p = 10% d = 0,8951 l = 1 dm

| | H _C | D | Cu |
|-------------------|----------------|---------|--------|
| α_D^{20} | +0,46 | + 0,63 | + 0,88 |
| $[\alpha]_D^{20}$ | +5,14 | + 7,03 | + 9,83 |
| $[M]_D^{20}$ | +8,64 | +11,835 | +16,53 |

b) Hydrierung der Iso-teresantalsäure als Natriumsalz.

5 g Iso-teresantalsäure vom Smp. 137° wurden in schwach alkalischer Lösung unter Zusatz von 50 g Nickelkatalyt bei Zimmer-temperatur mit Wasserstoff geschüttelt. In 4 ½ Stunden war Sättigung erreicht. Aus der vom Katalyten abfiltrierten Lösung wurde die Dihydro-iso-teresantalsäure in Krystallen vom Smp. 106—107° erhalten. 2,5 g des Rohproduktes wurden in Sodalösung unter Eiskühlung mit Permanganatlösung versetzt. 0,1 cm³ entfärbte sich erst nach 20 Minuten. Es wurden dann noch 0,9 cm³ zugesetzt, welche nach 1 ½ Stunden nicht entfärbt waren. Das überschüssige Permanganat wurde mit Alkohol zerstört, die Lösung filtriert und angesäuert. Die ausgefällte Säure zeigte den Smp. 106°, desgleichen nach Sublimation im Vakuum. Ein Teil wurde noch aus Methanol umkrystallisiert. Smp. 106—107°.

4,778 mg Subst. gaben 12,520 mg CO₂ und 4,020 mg H₂O

4,760 mg Subst. aus Methanol gaben 12,440 mg CO₂ und 4,110 mg H₂O

C₁₀H₁₆O₂ Ber. C 71,37 H 9,59%
 Gef. „ 71,46 „ 9,41%
 Gef. „ 71,27 „ 9,66% (Subst. aus Methanol)

Polarisation der nicht umkrystallisierten Substanz:

p = 9,926% d = 0,8941 l = 1 dm

| | D | Hg | Cu |
|-------------------|--------|--------|--------|
| α_D^{20} | - 2,22 | - 2,61 | - 3,01 |
| $[\alpha]_D^{20}$ | -25,01 | -29,41 | -33,92 |
| $[M]_D^{20}$ | -42,05 | -49,44 | -57,02 |

c) Hydrierung der Iso-teresantalsäure als Natriumsalz mit Palladium.

2 g Iso-teresantalsäure $[\alpha]_D^{20} = -150,84^{\circ}$ wurden in einer Lösung von 1,3 g Soda in 60 cm³ Wasser gelöst und mit 0,6 g Palladiumschwarz in Wasserstoff geschüttelt. Nach Aufnahme der nötigen Menge H₂ wurde die Dihydrosäure ausgefällt, gut ausgewaschen und getrocknet. Sie zeigte den Smp. 117^o. Beim Behandeln mit Permanganat erwies sie sich völlig beständig. Die wieder ausgefällte Säure schmolz bei 118^o und zeigte in 10-proz. Benzollösung $\alpha_D^{20} = +2,10$, also $[\alpha]_D^{20} = +23,47^{\circ}$.

Wie man aus nachstehender Übersicht erkennt, erhält man aus reiner Iso-teresantalsäure bzw. ihrem Ester je nach der Hydrierungsart Produkte, die erhebliche Unterschiede im Schmelzpunkt und im Drehvermögen aufweisen:

| | Smp. | Spez. Drehung |
|--|--------------------|----------------------|
| Reiner Iso-teresantalsäure-ester mit Nickel hydriert | | + 8,02 ^o |
| Di-hydrosäure daraus | 121—2 ^o | + 7,03 ^o |
| Reine Iso-teresantalsäure als Na-salz mit Nickel hydriert | 106—7 ^o | - 25,01 ^o |
| Reine Iso-teresantalsäure als Na-salz mit Palladium hydriert | 117—8 ^o | + 23,47 ^o |
| Reine Iso-teresantalsäure selbst | 137 ^o | -150,84 ^o |

Die Schmelzpunkte der verschiedenen Produkte liegen zwischen 106—107^o und 121—122^o, die spez. Drehungen zwischen -25,01^o und +23,47^o.

Bei der Hydrierung entsteht ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die gesättigte Säure kann also in zwei diastereo-isomeren Formen auftreten. Es scheint so, als ob sich hier z. T. Mischformen gebildet hätten. In den beiden Säuren -25,01^o und +23,47^o liegen vielleicht die beiden extremen Fälle vor, wo einmal fast ausschliesslich die *l*-Form, im anderen die *d*-Form entstand.

d) Hydrierung eines Iso-teresantalsäure-esters $\alpha_D^{20} = -110,4^\circ$.

Zum Vergleich wurde ein nicht mit der Kolonne destillierter Ester hydriert, der ungefähr ein Drehvermögen aufwies, wie es *Rupe* und *Tomí* für den Ester aus dem Silbersalz angeben.

36 g Ester in alkoholischer Lösung mit 90 g Nickelkatalyt in Wasserstoff geschüttelt, nahmen in etwa 6 Stunden 4,5 Liter davon auf, entsprechend 94% der berechneten Menge.

Die Destillation des Rohesters unter 11 mm Druck ergab 24 g Destillat vom Sdp. 92—94° und 11 g vom Sdp. 94—97°. Von dieser Fraktion gingen bei der Redestillation 3,6 g bei 92—95°, der Rest bei 96° über. Die Polarisation ergab:

| | | | |
|-----------------|------------|---------|-------------------------------|
| I Hauptfraktion | Sdp. 11 mm | 92—94° | $\alpha_D^{20} = -4,08^\circ$ |
| II | „ | „ 11 mm | 94—97° |
| Rektifikat | 92—95° | | + 0,44° |
| „ | 96° | | + 0,16° |

Die Verseifung der Fraktion $\alpha_D^{20} = +0,44^\circ$ ergab eine Säure vom Smp. 120—122°.

22 g der ersten Hauptfraktion wurden einer Nachhydrierung mit 50 g Nickelkatalyt und unter 85 Atmosphären Wasserstoffdruck unterworfen. Eine Druckabnahme konnte nicht festgestellt werden.

Bei der Destillation unter 11 mm Druck wurden erhalten:

3,5 g bei 90,5—91° und 14 g bei 92—95°.

Die zweite Fraktion liess sich noch teilen in:

2,6 g bei 91° ($\alpha_D^{20} = -7,88^\circ$) und 8,3 g bei 92° — 93°, ($\alpha_D^{20} = -3,84^\circ$).

Die Zahlen geben ein recht unübersichtliches Bild. Immerhin lässt sich klar erkennen, dass die Hydrierung nahezu quantitativ verlaufen ist, dass also wesentliche Mengen Teresantalsäure-ester im angewandten Ester nicht vorhanden sein konnten, denn dieser wird unter diesen Bedingungen nicht hydriert. Sodann ergibt sich als wichtiger Unterschied gegenüber der Hydrierung von reinem Ester, dass kein konstant siedendes Hydroprodukt entstand, sondern offenbar ein ziemlich kompliziertes Gemisch von Isomeren. Die Siedepunkte und die Drehungen kommen allerdings den beim reinen Ester erhaltenen Produkt ziemlich nahe, insbesondere wurde kein Destillat unter 90° Sdp. erhalten, welches auf Teresantalsäure-ester hätte schliessen lassen.

Zu einer genaueren Beurteilung der bei diesem Versuch erhaltenen Produkte muss die Kenntnis der hydrierten Apocamphencarbonsäure von *Asahina* abgewartet werden.

Frl. Dr. *M. Schaerer* sei bestens für die Ausführung der Polarisationen gedankt.

Basel, Anstalt für organische Chemie.