

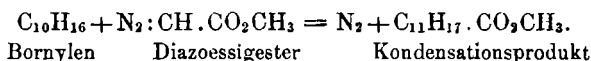
269. Eduard Buchner und Wilhelm Weigand: Bornylen und Diazoessigester. [Nebst einer Nomenklatur tricyclischer Kohlenstoff-Ringsysteme nach Adolf von Baeyer].

[Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Würzburg.]

(Eingegangen am 26. Mai 1913.)

Vor kurzem konnten wir zeigen¹⁾, daß sich ein rein chemischer Beweis für das Vorhandensein einer semicyclischen Doppelbindung im Camphen mit Hilfe von Diazoessigester erbringen läßt. Bei der Kondensation mit diesem Körper entsteht unter Stickstoffabspaltung ein Spiran-Abkömmling, welcher nach durchgreifender Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung schließlich die leicht zu identifizierende 1.1.2-Cyclopropan-tricarbonsäure liefert. Ein Terpen mit endocyclischer Bindung müßte dagegen bei der gleichen Behandlung zu einem tricyclischen Gebilde führen, das bei der Oxydation eine 1.2.3-Cyclopropan-tricarbonsäure ergeben würde, so folgerten wir damals.

Zur Prüfung dieser Annahme wurde nun die Einwirkung der Diazoverbindung auf Bornylen untersucht, welchem nach den Arbeiten von Georg Wagner und W. Brykner²⁾ und den neuesten Ergebnissen von L. Tschugaeff und W. Budrick³⁾ eine Konstitution mit endocyclischer Doppelbindung zugeteilt wird (siehe unten Formel I). Es gelang in der Tat durch Eintropfen von Diazo-essigsäuremethylester in überschüssiges Bornylen bei 150° unter Zusatz von Kupferpulver nach A. Loose⁴⁾ eine Reaktion gemäß der Gleichung durchzuführen:



Die Ausbeute an zweimal fraktioniertem Kondensationsprodukt beträgt allerdings nur 11.4% der Theorie, berechnet auf die Diazoverbindung, weil sehr erhebliche Mengen der letzteren sich in anderer Richtung zersetzen. Die Einwirkung des Diazokörpers verläuft demnach hier viel schwieriger als im Falle des Camphens, bei dem 63.5% Ausbeute erzielt wurden⁵⁾. Die Doppelbindung im Bornylen erweist sich auch gegen Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure als weniger reaktionsfähig als die im Camphen. Letzteres wird durch die genannten Agenzien beim Erwärmen sehr leicht in Iso-bornylacetat über-

¹⁾ B. 46, 759 [1913]. ²⁾ B. 33, 2121 [1900]. ³⁾ A. 388, 280 [1912].

⁴⁾ J. pr. [2] 79, 505 [1900].

⁵⁾ B. 46, 761 [1913]. Die dortige Angabe einer Ausbeute von 73% ist irrtümlich.

geführt¹⁾), während ersteres Terpen ebenso behandelt kein Bornylacetat liefert.

Die zur Entscheidung der Konstitution des Kondensationsproduktes angestellte Oxydation führte zu einem öligen Produkt. Zunächst wurde ein Teil im Metallbad unter denselben Bedingungen erhitzt, unter welchen die 1.1.2-Cyclopropan-tricarbonsäure Kohlendioxyd abspaltet. Kohlendioxydentwicklung trat nicht ein, auch nicht bei 280°; vorgelegtes Barytwasser blieb klar. Es kann sich demnach um kein Malonsäure-Derivat handeln.

Zur weiteren Charakterisierung der öligen Säure, die auch nach vielwöchentlichem Stehen nur wenige Krystallaggregate ausschied, wurde in die getrocknete Ätherlösung Ammoniak eingeleitet und das in Nadeln ausfallende Ammoniumsalz in das Silbersalz übergeführt, dessen vollständige Analyse der Formel $C_3H_3(CO_2Ag)_3$ entsprach. Ein Teil des Ammoniumsalzes wurde ferner in wäßriger Lösung mit Calciumchlorid versetzt; nach dreitägigem Stehen schieden sich farblose Krystalle des normalen Calciumsalzes mit 8 Molekülen Krystallwasser aus, welche bei 200° getrocknet bei der vollständigen Analyse zur Formel $[C_3H_3(CO_2)_3]_2Ca_8$ führten. Genau so verhält sich das Calciumsalz der *trans*-1.2.3-Cyclopropan-tricarbonsäure²⁾. Endlich wurde ein weiterer Teil des Oxydationsproduktes in den Trimethylester verwandelt. Die feinen farblosen Nadeln desselben zeigten den Schmp. 56—57°, der sich auf Zumischen von synthetischem Material³⁾ nicht änderte.

Alle diese Ergebnisse stimmen also auf *trans*-1.2.3-Cyclopropan-tricarbonsäure. Noch bleibt zu erklären, warum diese aus konzentrierter Ätherlösung sich krystallinisch abscheidende, bei 220° schmelzende Substanz im vorliegenden Fall nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Wahrscheinlich dürfte es sich um Beimengung eines bei der Oxydation nicht völlig zu Kohlendioxyd abgebauten Restes handeln.

Wir vermuteten anfangs als Ursache die Anwesenheit geringer Mengen der *cis*-1.2.3-Cyclopropan-tricarbonsäure vom Schmp. 150—154°, welche nach W. H. Perkin jun.⁴⁾ nur schwer krystallisiert. Theoretisch können bei der Synthese je nach Herantreten des Diazoessigester-Restes zwei *cis-trans*-isomere Kondensationsprodukte entstehen, welche sich dann zu den beiden isomeren

¹⁾ J. Bertram und H. Walbaum, J. pr. [2] 49, 1 [1894].

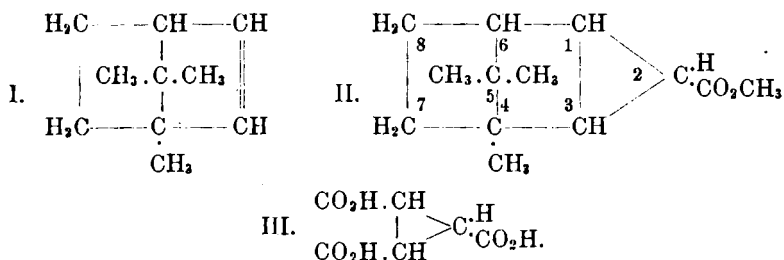
²⁾ Buchner und Witter, A. 284, 221 [1895].

³⁾ Buchner und Witter, A. 284, 220 [1895]; Buchner und Braren, B. 34, 996 [1901].

⁴⁾ B. 21, 2641 [1888]; vergl. A. Kötz und Stalman, J. pr. [2] 68, 166 [1903].

1.2.3-Cyclopropau-tricarbonsäuren abbauen lassen müßten. Da wir aber bei der Oxydation von einer einheitlichen, scharf schmelzenden Säure, offenbar dem *trans*-Isomeren, ausgingen, muß jene Annahme verworfen werden.

Jedenfalls ist das vorliegende Kondensationsprodukt kein Spiran-Abkömmling. Somit besitzt das Bornylen eine endocyclische Doppelbindung (Formel I); sein Kondensationsprodukt muß dann ein tricyclisches Gebilde (Formel II) darstellen, denn nur ein solches kann bei durchgreifender Oxydation 1.2.3-Cyclopropan-tricarbonsäure (Formel III) liefern:



Mit einer derartigen Konstitution stimmt die Moldispersion des Körpers überein, wenn man als Exaltation für den Dreiring auch in dem tricyclischen System die Zahl 0.7 in Rechnung setzt¹⁾.

Das Kondensationsprodukt (Formel II) soll nach einer unten erörterten Nomenklatur als 4,5,5-Trimethyl-tricyclo-[0, 1, 3^{4,6}, 2]-octan-2-carbonsäureester bezeichnet werden.

Bemerkt sei noch, daß eine Umlagerung des Bornylens während der Reaktion nicht zu befürchten ist, weil sich dieses Terpen unzer setzt über Natrium destillieren läßt. Ebenso wenig kann an eine Bildung des Kohlenstoff-Dreiringes erst nachträglich, im Laufe der Oxydation, gedacht werden. Diazoessigester erscheint somit als brauchbares Reagens zur Unterscheidung zwischen semi- und endo-cyclischen Doppelbindungen in Terpenen.

Nomenklatur tricyclischer Kohlenstoff-Ringsysteme²⁾ nach Adolf von Baeyer.

Die Vorschläge zur Benennung tricyclischer Ringsysteme von W. Borsche³⁾ führen zu Namen, die wenig übersichtlich sind; sie verlangen, daß man sich die Bezeichnungsart genau einprägt, selbst nur um annähernd zu wissen,

¹⁾ W. A. Roth und Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch, Leipzig 1911. Vergl. auch K. von Auwers, A. 387, 247 [1912].

²⁾ Mit Ausschluß der »Biscyclane« und »Spirocyclane«: vergl. B. 33, 3771 [1900] Nr. 1 und Nr. 2.

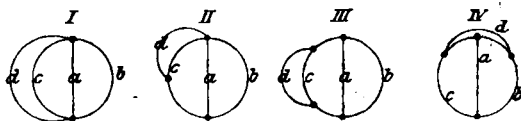
³⁾ A. 377, 71 [1910].

welche Körper gemeint sind. Die Vorschläge von V. Grignard¹⁾ und von A. Béhal²⁾ ergeben nachteiliger Weise Namen, welche denen ähnlich klingen, die nach dem Prinzip A. v. Baeyers gebildet wurden; dieselben besitzen aber eine andere Bedeutung und würden daher leicht Verwirrung anrichten.

Die bisher veröffentlichten Vorschläge A. von Baeyers³⁾ beziehen sich nur auf bicyclische Systeme. Auf meine Bitte hat Exzellenz von Baeyer nunmehr die Mitteilung folgenden, schon früher ausgearbeiteten Entwurfes gestattet.

Jedes tricyclische System weist zwei in den Ringen quartär oder tertiär gebundene Kohlenstoffatome auf, welche entweder direkt oder durch kürzere oder längere Kohlenstoffketten mit einander verbunden sind. Letztere werden »Brücken« genannt und durch Zahlen, die ihre Gliederzahl angeben, bezeichnet. In jedem tricyclischen System sind 4 solche Brücken vorhanden. Durch Aneinanderreihen der 4 diesen entsprechenden Zahlen, eingeschlossen in eine eckige Klammer, erhält man die für die Namenbildung verwendbare »Charakteristik«. Da aber meistens nicht sämtliche Brücken von denselben zwei quartären oder tertiären Kohlenstoffatomen ausgehen, muß deren Ausgangs- bzw. Endpunkt durch die Ziffer angedeutet werden, welche den Kohlenstoffatomen, wo die Abzweigung stattfindet, bei der Numerierung zukommt. Diese Ziffern werden der Zahl der Brücke, an der die Abzweigung erfolgt, als oberer Exponent beigegeben.

Wie ein einfacher Ring durch eine Zahl, ein doppelter durch drei Zahlen, so kann ein dreifacher Ring durch höchstens sechs Zahlen ausgedrückt werden, was sofort erhellt, wenn man die in einem tricyclischen System möglichen 4 Fälle ins Auge faßt.



I. Fall. Die 4 Brücken verbinden zwei in den Ringen quartär gebundene Kohlenstoffatome, die Charakteristik ist also einfach

$[a, b, c, d]$.

II. Fall. Die Brücke d geht vom Anfangspunkt aus und endet auf der Brücke c am Kohlenstoffatom a . a bedeutet die Nummer, welche bei der Numerierung dem C -Atom zukommt. Diese Nummer wird als oberer Exponent der betreffenden Brücke zugesetzt. Hier sind nur 1 ring-quartäres und 2 ring-tertiäre C -Atome vorhanden, abgesehen von sekundär gebundenen. Die Charakteristik:

$[a, b, c^a, d]$

¹⁾ Bl. [4] 11, 124 [1912].

²⁾ Bl. [4] 11, 269 [1912].

³⁾ B. 33, 3775 [1900].

sagt also aus, daß die Brücke *d* vom Anfangspunkt bis zum Atom α auf der Brücke *c* geschlagen ist.

III. Fall. Die Brücke *d* geht vom Atom α zum Atom β auf der Brücke *c*. Es sind 4 ring-tertiäre C-Atome vorhanden. Die Charakteristik ist:

$$[a, b, c^{\alpha, \beta}, d].$$

IV. Fall. Die Brücke *d* geht vom Atom α auf der Brücke *b* zum Atom β auf der Brücke *c*. Auch hier sind 4 in den Ringen tertiär gebundene C-Atome vorhanden. Charakteristik:

$$[a, b^{\alpha}, c^{\beta}, d].$$

Ein gezeichnetes Schema wird selbstverständlich immer deutlicher sein, als jede derartige Formulierung. Zum Zwecke des Registrierens ist aber letztere allein brauchbar. Nur muß verhindert werden, daß je nach der Wahl der Brücken und der Art der Numerierung verschiedene Charakteristiken entstehen. Dies scheint sich für die oben erwähnten Fälle durch folgende Vorschriften erreichen zu lassen:

1. Als Hauptbrücke *a*, deren Gliederzahl die erste Ziffer der Charakteristik liefert, wird eine Brücke mit möglichst geringer Gliederzahl gewählt, welche zwei in den Ringsystemen quartär gebundene oder, wenn solche nicht vorhanden sind, ein quartär und ein tertiär gebundenes, oder endlich mindestens zwei ring-tertiäre Kohlenstoffatome verbindet. Sind zwei Brücken vorhanden, welche diesen Anforderungen gleichmäßig entsprechen, so ist die in der Zeichnung weiter rechts stehende die Hauptbrücke.

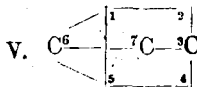
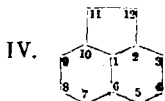
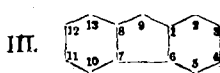
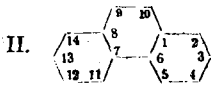
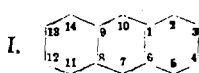
2. Zur Bildung der 2. und 3. Ziffer der Charakteristik werden möglichst diejenigen Brücken benutzt, welche mit der Hauptbrücke einen einfachen, monocyclischen Ring einschließen. Den Vortritt hat die Charakteristik jener Brücke, an welche kein weiteres Ringsystem angehängt ist, sonst die längere, welche zugleich im gezeichneten Schema am weitesten rechts gesetzt wird.

3. Eine allgemeine Regel für die Numerierung der Kohlenstoffatome tricyclischer Systeme aufzustellen, ist außerordentlich schwierig¹⁾. Folgender Vorschlag schließt sich nach Möglichkeit an die Numerierung bicyclischer Systeme an. Nummer 1 erhält ein ring-quartäres oder, wenn kein solches vorhanden, ein ring-tertiäres Kohlenstoffatom, und zwar das in der Zeichnung obenstehende Endkohlenstoffatom der

¹⁾ Die in aromatischen Ringsystemen zur Ortsbezeichnung übliche Numerierung der Kohlenstoffatome ist leider nicht verwendbar, da die ring-tertiären Kohlenstoffatome dabei keine Ziffer führen (vergl. z. B. M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl. I, 20, 22 [1910]).

Hauptbrücke *a*. Die Zählung durchläuft nun zuerst Brücke *b*, nimmt dann die von Brücke *a* noch übrig gebliebenen Kohlenstoffatome mit, folgt hierauf Brücke *c* vollständig und erst zum Schlusse der Brücke *d*, immer streng im Sinne des Uhrzeigers.

Beispiele.



- | | | |
|-----------|---------------------------|--|
| | I. Perhydro-anthracen: | Tricyclo-[0, 4, 4 ^{8,9} , 4]-tetradecan, |
| III. Fall | II. Perhydro-phenanthren: | » [0, 4, 4 ^{7,8} , 4]-tetradecan, |
| | III. Perhydro-fluoren: | » [0, 4, 3 ^{7,8} , 4]-tridecan, |
| IV. Fall | IV. Perhydro-acenaphthen: | » [0, 4 ² , 4 ¹⁰ , 2]-dodecan, |
| | V. Tricyclen: | » [0, 3 ³ , 1 ⁶ , 1]-heptan. |

Experimentelles.

Kondensation von Bornylen mit Diazoessigester.

Zur Darstellung des Bornylens wurde *l*-Borneol von Schimmel & Co. in Leipzig genau nach den Angaben von L. Tschugaeff¹⁾ und Tschugaeff und Budrick²⁾ in den Xanthogensäure-methylester verwandelt und aus diesem durch Erhitzen Kohlenoxysulfid und Methylmercaptan abgespalten. Nur erwies es sich als zweckmäßig, die Darstellung des Natrium-borneolats nicht in Xylol- oder Toluollösung, sondern nach Bamberger und Lodter³⁾ in absolut ätherischer Lösung auszuführen, weil dann die Natriumverbindung fast vollständig in Lösung bleibt und sich leicht von dem überschüssigen Metall abgießen läßt. Die Ausbeuten betrugen aus 50 g Borneol durchschnittlich 74 g Xanthogensäure-methylester und daraus 24–30 g Bornylen, letzteres in Übereinstimmung mit den Angaben von Tschugaeff.

Drehvermögen: 3.0967 g Subst. in Toluol zu 25 cm gelöst. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht: + 1.90°. Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{20} = + 15.34^\circ$.

Beim Übergang des Borneols in Bornylen findet eine Umkehrung der Drehungsrichtung statt. Das für die optische Untersuchung von uns verwendete Bornylen war mehrmals über Natrium destilliert, sowie aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt worden und zeigte den Sdp. 146° und den Schmp. 104–105°. Für Bornylen geben Tschugaeff und Budrick⁴⁾ eine spezifische Drehung in Toluollösung von + 14.13°, + 15.06°, sowie Sdp. 147° und

¹⁾ B. 32, 3332 [1899]. ²⁾ A. 388, 286 [1912]. ³⁾ B. 23, 213 [1890].

⁴⁾ A. 388, 287, 289 [1912].

Schmp. 103—106° und nach nochmaliger Reinigung $[\alpha]_D = +19.30^\circ$, ferner Sdp. 146° und Schmp. 109—110° an, während Bredt¹⁾ auf anderem Wege reinstes *l*-Bornylen erhielt, das in Toluollösung $[\alpha]_D = -21.69^\circ$, sowie den Sdp. 146° und den Schmp. 113° zeigte. Die verminderte optische Aktivität und der niedere Schmelzpunkt unseres Präparates sind auf Verunreinigungen zurückzuführen. In dem Rohbornylen findet sich nach Tschugaeff und Budrick²⁾ höchstwahrscheinlich kein Camphen und wohl auch kein anderes oxydables Terpen in nennenswerter Menge, dagegen zu 5% Tricylen (auch Cyclen genannt) beigemischt, ein gesättigter, tricyclischer Kohlenwasserstoff, was für unsere Arbeiten ohne Bedenken war, da die Diazoverbindung auf derartige Körper erfahrungsgemäß nicht einwirkt³⁾. Außerdem mag unserem *d*-Bornylen vielleicht vom inaktiven racemischen Isomeren beigemischt gewesen sein, herstammend aus racemischem Borneol im *l*-Borneol des Handels, das in unserem Falle auch nur die spezifische Drehung -35.76° zeigte, statt -37.74° nach E. Beckman⁴⁾.

Zur Kondensation wurden 30 g Bornylen und 1 g Kupferpulver im Paraffinbad auf 150° erhitzt und allmählich eine Lösung von 2 g Bornylen in 5 g Diazoessigsäure-methylester (mehr von dem Terpen löst sich nicht auf) zutropfen lassen. Der Vorgang verläuft ganz ähnlich wie bei Camphen innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden, doch ist die Stickstoffentwicklung erheblich geringer, d. h. eine große Menge der Diazoverbindung zersetzt sich, ohne mit dem Terpen zu reagieren, unter Bildung stickstoffhaltiger Produkte. Das überschüssige Bornylen wurde bei gewöhnlichem Druck abdestilliert, da seine außerordentliche Flüchtigkeit das Arbeiten im Vakuum erschwert. Es wurden dann mehrere Partien des Rohprodukts vereinigt und zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Ausbeute betrug aus 100 g Diazoessigsäure-methylester nur 23.7 g reines Kondensationsprodukt vom Sdp. 135—138° (bei 22 mm Druck). Bei der ersten Fraktionierung hinterblieben große Mengen eines braunschwarzen Rückstandes, der unter anderem auch das Kupferpulver enthält. In den Vorläufen schieden sich manchmal farblose, prismatische Krystalle ab, welche durch den Schmp. 102° und durch ihre Unbeständigkeit gegen sodaalkalische Permanganatlösung als Fumarsäure-dimethylester identifiziert werden konnten⁵⁾.

Ganz analog verläuft die Darstellung des Äthylester-Kondensationsprodukts, das, zweimal fraktioniert, bei 145—152° (16 mm Druck) siedet⁶⁾.

¹⁾ A. 366, 52 [1909]. ²⁾ A. 388, 283 [1912].

³⁾ B. 46, 760 [1913]. ⁴⁾ J. pr. [2] 55, 33 [1897].

⁵⁾ Vergl. Buchner u. Weigand, B. 46, 762, Anm. 2.

⁶⁾ Näheres s. W. Weigand, Inaugural-Dissertation, Würzburg 1913.

4.5.5-Trimethyl-tricyclo-[0.1.3^{4.6.2}]-octan-2-carbonsäure-methylester, $C_{11}H_{17}.CO_2CH_3$ (Formel II).

Der Ester, wie eben beschrieben dargestellt, bildet ein farbloses Öl vom Sdp. 136—137° (22 mm Druck) und an Bornylen erinnerndem Geruch. Er erwies sich gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung nicht völlig beständig, was auf Verunreinigung mit etwas Fumarsäureester zurückzuführen sein dürfte.

0.1426 g Sbst.: 0.3906 g CO_2 , 0.1217 g H_2O . — 0.1287 g Sbst.: 0.3386 g CO_2 , 0.1060 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 74.93, H 9.70.
Gef. » 74.70, 74.65, » 9.57, 9.59.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Landsberger.

0.9752 g Sbst. in 25.72 g Benzol: 0.49° Siedepunktserhöhung. — 0.9521 g Sbst. in 26.55 g Benzol: 0.46° Siedepunktserhöhung.

$C_{13}H_{20}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 208. Gef. 207, 208.

Drehvermögen. Im 1-dcm-Rohr bei 21.5° und Natriumlicht beobachtet: -9.0° . Spez. Drehung: $[\alpha]_D^{21.5} = -8.72^\circ$.

Moldispersion. Sdp. 22 mm = 136°. $d_4^{20} = 1.0283$. $n_\alpha = 1.48042$; $n_D = 1.48337$; $n_\beta = 1.49003$.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber.¹⁾ M_α 57.75, M_D 57.99, M_β 58.59.
Gef. » 57.56, » 57.86, » 58.54.

Moldispers. Ber. $M_\beta - M_\alpha = 0.84$. Gef. $M_\beta - M_\alpha = 0.98$.

4.5.5-Trimethyl-tricyclo-[0.1.3^{4.6.2}]-octan-2-carbonsäure,
 $C_{11}H_{17}.CO_2H$ (Formel II).

Zur Verseifung werden 5 g Kondensationsprodukt mit 50 ccm. methylalkoholischer Kalilauge von 25 % 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann der überschüssige Alkohol verjagt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Da die Säure nur halbfest ausfällt, wird mit Äther aufgenommen; nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt eine ölige Masse, die allmählich krystallisiert und von den letzten Spuren von Öl durch Auftragen auf Ton befreit wird. Nunmehr krystallisiert die Säure aus einem siedenden Gemisch von 1 Tl. Äthylalkohol und 3 Tln. Wasser in schimmernden, farblosen Blättchen und zeigt nach dreimaligem Umkrystallisieren den Schmp. 137°. Sie ist unlöslich in Ligroin und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung in der Kälte nicht.

¹⁾ Vergl. W. A. Roth u. Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch, Leipzig 1911.

0.1534 g Sbst.: 0.4168 g CO₂, 0.1268 g H₂O. — 0.1613 g Sbst.: 0.4390 g CO₂, 0.1341 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.16, H 9.36.
Gef. » 74.10, 74.23, » 9.27, 9.32.

Salze. Calcium-, Barium-, Blei- und Silbersalz sind farblose, unlösliche Niederschläge. Das letztgenannte zeigte nach dem Trocknen im Vakuum den richtigen Metallgehalt.

0.1548 g Sbst.: 0.0554 g Ag.

C₁₂H₁₇O₂Ag. Ber. Ag 35.85. Gef. Ag 35.79.

Amid. Die Darstellung erfolgte durch Eintragen des Chlorids in bei 0° gesättigtes Ammoniakwasser; zur Reinigung wurde zweimal aus 30-prozentigem Alkohol und dann noch aus Ligroin umkrystallisiert. Glänzende Nadelchen vom Schmp. 174°.

0.1619 g Sbst.: 0.4427 g CO₂, 0.1423 g H₂O. — 0.1113 g Sbst.: 0.3040 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.3133 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 743 mm).

C₁₂H₁₉ON. Ber. C 74.52, H 9.93, N 7.27.
Gef. » 74.58, 74.49, » 9.85, 9.85, » 7.20.

Oxydativer Abbau der Trimethyl-tricyclo-octan-carbonsäure.

10 g Säure wurden, in Wasser aufgeschlämmt, mit einer 4-prozentigen Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Nachdem innerhalb einiger Tage 100 g Oxydationsmittel unter Zusatz von 500 ccm Schwefelsäure von 8.8 % reduziert waren, wurde der Vorgang unterbrochen, trotzdem noch weiteres Permanganat entfärbt worden wäre. Die vom Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit wurde eingeeengt, vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abgesaugt und nach dem Übersättigen mit Ammonsulfat 15-mal mit Äther ausgeschüttelt. Der Auszug, über Natriumsulfat getrocknet, hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 0.8 g eines gelblichen Öls, das auch nach vielwöchentlichem Stehen nur einige winzig kleine Krystallkörnchen abschied. Die Hauptmasse konnte jedoch durch nachfolgend beschriebene Derivate als *trans*-1.2.3-Cyclopropan-tricarbonsäure charakterisiert werden.

Silbersalz. Die ölige Säure wurde in absolutem Äther gelöst und trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Das Ammoniumsalz fiel in Nadeln, welche abgesaugt und nach dem Verjagen des Äthers in Wasser gelöst wurden; auf Zusatz von Silbernitratlösung scheidet sich ein weißer, lichtempfindlicher Niederschlag aus, der, bei 120° getrocknet, die richtigen Analysenzahlen gab.

0.3291 g Sbst.: 0.1787 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 0.4198 g Sbst.: 0.2266 g CO₂, 0.0319 g H₂O. — 0.0962 g Sbst.: 0.0628 g Ag.

C₆H₃O₆Ag₃. Ber. C 14.55, H 0.61, Ag 65.43.
Gef. » 14.81, 14.72, » 0.97, 0.85, » 65.28.

Calciumsalz. Wird die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes mit einer konzentrierten Calciumchloridlösung versetzt, so tritt zunächst keine Trübung ein, was die Abwesenheit von Oxalsäure beweist. Erst nach drei Tagen hatte sich ein krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, der, lufttrocken in den Exsiccator gebracht, dort bereits an Gewicht verliert, beim darauffolgenden Stehen an der Luft aber seinen Wassergehalt wieder auf den ursprünglichen Wert (8 Moleküle) ergänzt. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 200°.

0.3280 g Sbst. (lufttrocken) gaben bei 200° getrocknet 0.0772 g H₂O. — 0.3098 g Sbst. gaben ebenso 0.0732 g H₂O.

C₁₂H₆O₁₂Ca₃ + 8H₂O. Ber. H₂O 23.77. Gef. H₂O 23.54, 23.63.

0.2361 g Sbst. (bei 200° entwässert): 0.2708 g CO₂, 0.0344 g H₂O. — 0.2508 g Sbst.: 0.0901 g CaO.

C₁₂H₆O₁₂Ca₃. Ber. C 31.15, H 1.31, Ca 26.00.

Gef. » 31.28, » 1.63, » 25.67.

Trimethylester. Eine Partie des Oxydationsprodukts wurde mittels Methylalkohol und Salzsäuregas esterifiziert und das in der üblichen Weise gereinigte Produkt schließlich aus Wasser und nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadelchen schmolzen bei 56–57°; eine Mischprobe mit synthetischem *trans*-1.2.3-Cyclopropan-tricarbonsäuremethylester zeigte denselben Schmelzpunkt, was die Identität bestätigte.

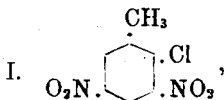
270. W. Borsche und Anna Fiedler:

Über Dinitro-chlor-toluole mit reaktionsfähigem Chlor.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Juni 1913.)

Vor einiger Zeit haben wir an dieser Stelle kurz über das Dinitro-*o*-chlortoluol mit reaktionsfähigem Chlor, die bis dahin in reinem Zustande noch unbekannte 3.5-Dinitroverbindung (I),



berichtet¹⁾ und uns dabei die erneute Untersuchung der entsprechenden Derivate des *p*- und *m*-Chlor-toluols vorbehalten. Diese ist zwar schon seit beinahe Jahresfrist abgeschlossen. Durch anderweitige berufliche Verpflichtungen weitestgehend in Anspruch genommen, sind wir jedoch erst heute in der Lage, Näheres darüber mitzuteilen.

¹⁾ B. 45, 270 [1912].