

110° werden die Krystalle matt). Seine Lösung in Aceton oder Alkohol ist von der des Viridins kaum zu unterscheiden.

Das Pikrat wird aus dem rohen Chlorid dargestellt und fällt zuerst ölig, wird aber beim Reiben oder beim Behandeln mit Aceton fest und krystallinisch. Es krystallisiert aus Aceton in deutlich kubischen Krystallen, die auf den verschiedenen Flächen gelben, blauen und roten Metallglanz zeigen; auch Äthylenbromid ist zum Umkrystallisieren geeignet. Schmp. 224° (bei 215° beginnt Sintern). Ausbeute an Rohprodukt: ca. 50% (auf Carbinol bezogen).

0.1297 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₄₅H₃₁N₅O₇. Ber. C 71.71, H 4.12.

Gef. » 71.41, » 4.45.

Iminbase: Bei ihrer Darstellung muß die Benzollösung tunlichst rasch von der alkalischen Lauge abgetrennt und getrocknet werden, da eine teilweise Umwandlung in das Carbinol sehr rasch erfolgt. Fällt die Base zunächst ölig, so kann sie durch Erwärmen mit wenig Äther zum Erstarren gebracht werden. Schmp. 147°.

0.1321 g Sbst.: 0.4345 g CO₂, 0.0674 g H₂O.

C₃₉H₂₈N₂. Ber. C 89.31, H 5.34.

Gef. » 89.71, » 5.70.

Carbinol und Leukoverbindung krystallisierten nicht.

295. J. Houben und Ernst Willfroth: Über Camphen-carbonsäuren und die Konstitution des Camphens.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juni 1913.)

Dem Camphen wird von den meisten Forschern die Wagnersche Formel¹⁾ beigelegt. Immerhin sind, wie auch kürzlich Buchner und Weigand²⁾ hervorgehoben haben, die Ansichten darüber noch geteilt und der von Wagner angenommene Übergang des Bornylchlorids in Camphen, bei welchem eine durchgreifende Änderung des ganzen Kohlenstoff-Gerüsts eintritt, kein so alltäglicher, daß nicht ein einwandfreier Nachweis seiner Richtigkeit am Platze wäre.

Daß das Camphen-hydrochlorid nicht etwa sterisch, sondern chemisch verschieden von Bornyl- und Isobornylchlorid ist, geht am augenfälligsten aus seiner von O. Aschan³⁾ gezeigten Überführbarkeit

¹⁾ M. 31, 680 [1899]. ²⁾ B. 46, 759 [1913]. ³⁾ B. 41, 1092 [1908].

in einen tertiären Alkohol, das Camphen-hydrat, hervor. Der Umstand, daß es nach Semmler¹⁾ bei der Reduktion einen Kohlenwasserstoff vom Campher-Typus, das Camphan, liefert, kommt für den Konstitutionsbeweis nicht in Betracht. Denn hier muß nach den sonst in der Campher-Reihe gesammelten Beobachtungen mit einer Änderung des Kohlenstoff-Skeletts gerechnet werden.

Für das Camphen selbst ist von Auwers²⁾ spektrochemisch die der Wagnerschen Formel entsprechende semicyclische Doppelbindung und damit der charakteristische Unterschied gegenüber der Bornylen-Formel festgestellt worden. Auf chemischem Wege haben kürzlich Buchner und Weigand³⁾ den Nachweis geführt, indem sie in ebenso einfacher wie interessanter Weise Camphen mit Diazoessigester kondensierten und das Kondensationsprodukt zu 1.1.2-Cyclopropan-tricarbonsäure oxydierten.

Schon vor längerer Zeit sind wir der Lösung der Camphenfrage von dem Gedanken aus nähergetreten, statt des Bornylchlorids dessen Carboxyl-Derivat, d. h. also eine α -Chlor-bornyl-carbonsäure, der Chlorwasserstoffentziehung und das entstehende Produkt dem oxydativen Abbau zu unterwerfen⁴⁾. Zur Darstellung der chlorierten Säure sollte die bereits beschriebene — aus Hydropinen-magnesiumchlorid und Kohlendioxyd leicht erhältliche — Hydropinen-carbonsäure⁵⁾ dienen.

Für die letztgenannte Säure hat Bredt⁶⁾ den Namen *allo-Camphan-carbonsäure* in Vorschlag gebracht. Wir werden uns dieser Benennung neben der alten bedienen, welche uns zur Bezeichnung der Herkunft der Säure und Unterscheidung von den — inzwischen von uns dargestellten — Säuren aus Camphen-hydrochlorid und Iso-bornylchlorid noch unentbehrlich scheint.

Während bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Bornylchlorid nur ein einheitliches Camphen auftreten kann, sofern die Wagnersche Anschauung zutreffend ist, muß ein analoger Vorgang bei der α -Chlor-bornyl-carbonsäure zu zwei verschiedenen Camphen-carbonsäuren, einer β,γ - und einer γ,δ -ungesättigten Säure, führen können. Daneben kommt noch die Bildung einer *allo*-Bornylen-carbonsäure für den

¹⁾ B. **33**, 3420 [1900]; **35**, 1016 [1902]. — S. a. F. W. Semmler, Die ätherischen Öle, Band II, S. 109, 110 (Leipzig, Veit & Co.).

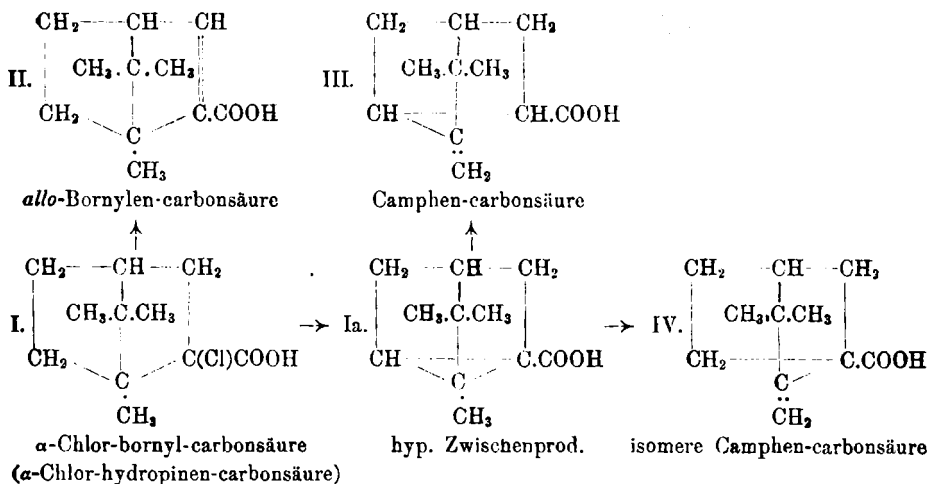
²⁾ A. **387**, 248, 251 [1912]. ³⁾ loc. cit.

⁴⁾ J. Houben und H. Doescher, B. **43**, 3442 [1910].

⁵⁾ J. Houben und L. Kesselkaul, B. **35**, 3696 [1902]; Houben, B. **38**, 3799 [1905]; Houben und Doescher, B. **43**, 3435 [1910].

⁶⁾ A. **366**, 60 [1909].

Fall in Betracht, daß die Chlorwasserstoffabspaltung in normaler Weise stattfinden sollte:



In jedem Falle sind Produkte zu erwarten, die vor dem Camphen die Löslichkeit in wäßrigem Alkali voraus haben und also der Oxydation mit Permanganatlösung leicht zugänglich sein müssen.

Es wurde nun gefunden, daß das aus Hydropinen-carbonsäure leicht erhältliche Chlorid bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid ein Chloratom in den Kern aufnimmt und in fast quantitativer Ausbeute eine Verbindung liefert, die äußerlich einen recht einheitlichen Eindruck macht. Nach der Auwers-Bernhardischen Regel muß sich das Chlor in α -Stellung zur COCl-Gruppe befinden. Ein definitiver Beweis steht freilich noch aus, da die von uns begonnenen Versuche zur Überführung des gechlorten Chlorids in ein Keten noch nicht beendet sind.

Das im Kern sitzende Chloratom des gechlorten Chlorids ist verhältnismäßig recht beweglich. Schon beim Kochen mit Methylalkohol findet neben einer Ester-Bildung anscheinend teilweise schon eine Eliminierung von Chlor aus dem Kern statt. Das spricht vielleicht dafür, daß in dem gechlorten Chlorid zwei sterisch verschiedene Chloride vorhanden sind, die etwa im Verhältnis von Endo- und Exo-Form stehen. Auch bei der Sublimation des gechlorten Chlorids im Vakuum oder zwischen Uhrgläsern findet eine partielle Abspaltung von Chlorwasserstoff statt.

Destilliert man das durch Kochen des gechlorten Chlorids mit Methylalkohol entstehende Produkt im Vakuum, so kann man erst durch wiederholte Fraktionierung ein konstant siedendes Öl von der

Zusammensetzung des Chlor-hydropinen-carbonsäure-methyl-esters isolieren. Daneben aber erhält man namhafte Fraktionen von niedrigerem Siedepunkt, deren Chlorgehalt nur etwa ein Drittel derjenigen der höhersiedenden Fraktion ausmacht. Auch dies Verhalten spricht für das Vorhandensein einer labilen und einer stabilen Form des gechlorten Chlorids.

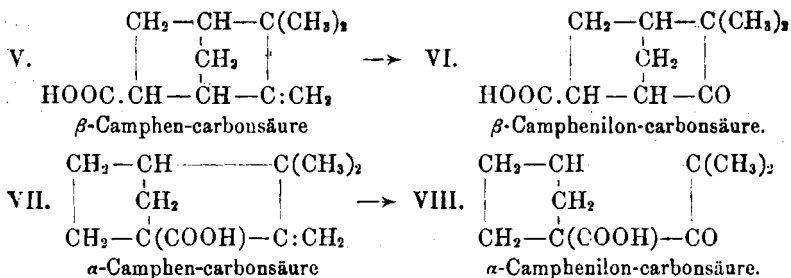
Längeres Kochen mit methylalkoholischem Kali entzieht sowohl dem undestillierten wie dem sorgfältig fraktionierten, analysenreinen, gechlorten Ester das gesamte Halogen unter gleichzeitiger Verseifung. Das Produkt siedet unter 13 mm bei 155–156°, also recht scharf. Es stellt einen zähen, farblosen Sirup vor, der erst nach mehrtägigem Stehen erstarrt und den Eindruck eines Gemisches macht. Er enthält ansehnliche Mengen ungesättigter, Permanganat-Lösung sofort entfärbender Säuren, die mit einander isomer sind und denen nach den Ergebnissen der Oxydation die Konstitution von Camphen-carbonsäuren zukommt. Es gelang auch, eine dieser Säuren zu isolieren. Wir bezeichnen diese bei 105° schmelzende Verbindung vorläufig als α -Camphen-carbonsäure, ihr noch nicht rein dargestelltes Isomeres als β -Camphen-carbonsäure. Die Oxydation konnte freilich vorerst nur mit dem sirupösen Gemisch vorgenommen werden, wie es direkt durch Behandlung des gechlorten Methyl-esters mit methylalkoholischem Kali gewonnen wird. Sie zeigte indessen unzweifelhaft, daß bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung und Verseifung keine *allo*-Bornylen-carbonsäure gebildet wird. Sonst hätte sich unter den Oxydationsprodukten Camphersäure finden müssen, die in keinem Falle beobachtet wurde.

Die α -Chlor-*allo*-camphan-carbonsäure verhält sich also bei der Chlorwasserstoff-Entziehung ganz anders als die von Bredt und Sandkuhl¹⁾ untersuchte α -Chlor-*ortho*-camphan-carbonsäure. Denn diese aus der Campho-carbonsäure über die Borneol-carbonsäuren dargestellte Säure spaltet ganz normal Chlorwasserstoff ab unter Bildung von Bornylen-carbonsäure. Im übrigen entspricht die Entstehung zweier verschiedener Camphen-carbonsäuren aus α -Chlor-*allo*-camphan-carbonsäure durchaus der oben gemachten theoretischen Voraussetzung.

Auf das Entstehen der beiden Camphen-carbonsäuren konnte, wie oben erwähnt, aus den Oxydations-Ergebnissen geschlossen werden. Es wurden nämlich mit Permanganat zwei isomere Säuren von der prozentischen Zusammensetzung von Camphenilol-carbonsäuren erhalten. Eine von ihnen ist vielleicht, die andre mit Sicherheit als

¹⁾ A. 366, 36 [1909].

Ketosäure aufzufassen. Da beide ein Kohlenstoffatom weniger enthalten als die Camphen-carbonsäuren, so muß man wohl annehmen, daß das der Oxydation unterworfen Material zwei Säuren mit semi-cyclischer Doppelbindung enthielt. Die Aboxydation des Methylens mußte dann zur Bildung der Ketogruppe führen:



(Formeln V und VII sind identisch mit den Formeln III und IV und nur anders geschrieben.)

Versuche, durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus den beiden Säuren zum Camphenilon zu gelangen, sind noch nicht beendet. Namentlich eine α -Camphenilon-carbonsäure sollte als β -Keton-säure leicht hierzu befähigt sein. Es scheint aber, als ob eine im Ring liegende β -Ketogruppe nicht immer die gleiche Labilität des Carboxyls veranlasse wie in offener Kette. Denn beide Säuren erwiesen sich bis jetzt recht stabil und lassen sich, ohne Zersetzung zu erleiden, sogar destillieren. Freilich steht dieses Verhalten doch sehr im Gegensatz zu demjenigen der Campho-carbonsäure beispielsweise, die schon beim Schmelzen Kohlendioxyd verliert. Eine eingehende Untersuchung erscheint daher geboten.

Das eigentümliche Verhalten der beiden Ketosäuren ist jedoch nicht das einzige Rätsel, das bei der Oxydation auftaucht. Noch viel überraschender war uns die Feststellung, daß sich unter den Oxydationsprodukten eine ansehnliche Menge von Hydropinen-carbonsäure befand, einer Säure also, die nur bei Reduktion zu erwarten gewesen wäre. Mit Sicherheit das Auftreten dieser Säure zu erklären, ist uns bis jetzt noch nicht möglich.

Am naheliegendsten ist natürlich die Annahme, daß sie schon vor der Oxydation in dem Gemisch der ungesättigten Säuren vorhanden war. Die Analysenzahlen des sirupösen Gemisches neigen ein wenig den von dieser Annahme geforderten Werten zu. Sie hätte dann beim Kochen des gechlorten Esters mit methylalkoholischem Kali entstehen müssen, und in der Tat sind ja reduzierende Wirkungen alkoholischer Alkalilaugen nicht ganz selten zu beobachten. In unserem Falle wäre diese Erklärung noch einleuchtender, weil wir die Verseifung und Chlorwasserstoff-Abspaltung, um eine Gefährdung

des Materials durch einen, alkoholischem Alkali gegenüber bei längerem Kochen wenig widerstandsfähigen Glaskolben zu vermeiden, größtenteils im Kupferkolben sich vollziehen ließen. Kupfer scheint in manchen Fällen den Austausch von Chlor gegen Wasserstoff recht glatt vermitteln zu können. Ist doch seine labilisierende Einwirkung auf an Kohlenstoff gebundenes Halogen bekannt und viel benutzt. Immerhin aber ist im Auge zu behalten, daß ebenso, wie nach Semmler das Camphen-hydrochlorid bei der Reduktion unter Änderung seines Skeletts in Camphan übergeht, so auch der nachträgliche Übergang einer bereits gebildeten Camphen-carbonsäure — sofern nur einmal mit dem Eingreifen eines reduzierenden Mittels gerechnet wird — nicht als unmöglich angesehen werden darf.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Hydropinen-carbonsäure.

Die als Ausgangsmaterial dienende Hydropinen-carbonsäure wurde nach der Vorschrift von J. Houben¹⁾ dargestellt. Aus 100 g Pinen-chlorhydrat vom Schmp. 126° ließen sich durchschnittlich 50—60 g Hydropinen-carbonsäure gewinnen. Das Verfahren von A. Hesse²⁾ zur Darstellung von Hydropinen-magnesiumchlorid gab auch keine bessere Ausbeute. Die so erhaltene Säure zeigt den Schmp. 71°. Aus stark verdünntem Alkohol (ca. 25%) läßt sie sich in ganz guter Ausbeute in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen im Exsiccator bei 78° schmelzen.

Für die folgenden Versuche wurde jedoch die nicht umkrystallisierte Säure — als genügend rein — verwendet.

Die Säure vom Schmp. 78° wurde auf ihr optisches Drehungsvermögen untersucht:

1.1070 g Subst. wurden in 10.0216 g Alkohol gelöst. Gewicht der Lösung 11.1286 g; Gehalt der Lösung 9.95 %; spez. Gew. 0.8256. Der abgelesene Drehungswinkel (dm-Rohr) betrug — 1.50°.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-1.50 \cdot 100}{9.95 \cdot 0.8256} = -18.26^\circ.$$

Hydropinen-carbonsäurechlorid, C₁₀H₁₇.COCl.

I. Zur Darstellung wurden Hydropinencarbonsäure und Phosphorpentachlorid in molekularen Mengen in ein Rundkölbchen mit aufgesetztem Trockenrohr gebracht. Nach wenigen Minuten ist Verflüssigung eingetreten unter Entweichen eines starken Salzsäurestromes. Nach 2—3-stündigem Stehen ist das Phosphorpentachlorid völlig verbraucht. Die Reaktionsflüssigkeit wird darauf im Vakuum fraktioniert, nachdem zuvor im Vakuum die Salzsäure und das Phosphoroxychlorid entfernt sind.

Nach mehrmaligem Fraktionieren bestand die bei 112° unter 11 mm Druck übergehende Hauptfraktion aus analysenreinem Hydropinen-carbonsäurechlorid. Sdp.₁₀ 110°. Ausbeute ca. 80% der Theorie.

¹⁾ B. 38, 3799 [1905].

²⁾ B. 39, 1147 [1906].

0.1530 g Sbst.: 0.3683 g CO₂, 0.1213 g H₂O. — 0.4326 g Sbst.: 0.3140 g AgCl.

C₁₀H₁₇COCl. Ber. C 65.80, H 8.54, Cl 17.68.

Gef. » 65.65, » 8.87, » 17.95.

II. Um event. die Ausbeute zu verbessern und ein reineres Produkt zu erhalten, wurde das Säurechlorid in Ligroinlösung hergestellt. In einem 500 ccm fassenden Rundkolben wurden 57.2 g Phosphorpentachlorid mit ca. 100 ccm trockenem Ligroin übergossen und gut durchgeschüttelt. Der Kolben war mit einem Rückflußkühler und dieser mit einer Wasser enthaltenden tarierten Vorlage verbunden. Dann wurden 50 g trockne, gepulverte Hydro-pinencarbonsäure in 150 ccm Ligroin gelöst und zufließen gelassen. Mehrere Stunden reagierten die Substanzen langsam ohne merkliche Temperaturerhöhung. Gegen Ende der Reaktion wurde der Kolben auf dem Wasserbade angewärmt, bis das Phosphorpentachlorid verschwunden war. Der Inhalt der Vorlage erwies sich als eine Lösung von Salzsäure und Phosphorsäure. Phosphorige Säure konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Ligroinlösung wurde nun vom Ligroin befreit und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion siedete wieder unter 11 mm bei 112°, und die Ausbeute betrug 44 g. Theoretisch möglich sind 55 g. Es entsteht also dasselbe Produkt in der gleichen Ausbeute. Daher wurde bei den für die folgenden Versuche nötigen Mengen immer direkt chloriert ohne Lösungsmittel, wie zuerst angegeben ist.

III. 10 g Hydropinen-carbonsäure wurden mit 25 g SOCl₂ 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 113° ging unter 12 mm Druck alles als farblose Flüssigkeit über. Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem mit Phosphorpentachlorid hergestellten.

Hydropinen-carbonsäure-methylester, C₁₀H₁₇.COOCH₃.

Hydropinen-carbonsäurechlorid reagiert mit Methylalkohol sofort energisch unter Erwärmung und Bildung eines stark terpenartig riechenden Produktes.

Die beim Fraktionieren des Chlorids erhaltenen Nebenfraktionen wurden auf Methylester verarbeitet, indem sie unter Kühlung mit einem großen Überschuß von Methylalkohol versetzt wurden.

Der Ester wurde in üblicher Weise isoliert und ging, im Vakuum fraktioniert, unter 18 mm bei 119° über.

0.2481 g Sbst.: 0.6661 g CO₂, 0.2298 g H₂O.

C₁₀H₁₇COOCH₃. Ber. C 73.41, H 10.28.

Gef. » 73.22, » 10.36.

Phenylester der Hydropinen-carbonsäure, C₁₀H₁₇COOC₆H₅.

In ca. 200 ccm Ligroin vom Sdp. 90° wurden aus 2.3 g Natrium und 18.7 g Phenol das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge Phenolnatrium bereitet. Dann wurden langsam 20 g Hydropinen-carbonsäurechlorid durch einen seitlichen Tubus zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch einige Stunden im Sieden erhalten war, wurde abgekühlt und mit 5-prozen-

tiger Natronlauge das überschüssige Phenol und event. entstandene Carbon-säure entfernt. Nach dem Trocknen der Ligröinlösung über Natriumsulfat und nach dem Abdestillieren des Ligröins wurde der zurückbleibende Phenylester im Vakuum fraktioniert.

Unter 14 mm Druck ging die Hauptmenge (17 g) bei 187° über. Ausbeute 60 %. Die Analyse dieser Fraktion gab stimmende Zahlen.

0.1669 g Sbst.: 0.4846 g CO₂, 0.1295 g H₂O.

C₁₇H₂₃O₂. Ber. C 79.01, H 8.59.

Gef. » 79.18, » 8.68.

Chlorierung des Hydropinen-carbonsäurechlorids zu Chlor-hydropinen-carbonsäurechlorid, C₁₀H₁₆Cl.COCl.

10 g Hydropinen-carbonsäurechlorid wurden mit 11 g Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler eine Stunde lang erwärmt. Das Pentachlorid ging rasch in Lösung. Die übergelenden Dämpfe wurden in eine gewogene Wassermenge geleitet, deren Gewicht dadurch um 3 g zunahm. Sie enthielt Chlorwasserstoff und phosphorige Säure, aber keine Phosphorsäure. Es war also Kernsubstitution eingetreten.

Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert und so eine feste, weiße Masse erhalten, die sich zwischen Uhrgläsern sublimieren und als feine, weiße Blättchen vom Schmp. 109° gewinnen ließ. Nach den Analysen war aber beim Destillieren und Sublimieren zum Teil schon Chlorwasserstoff abgespalten worden und das Chlor-hydropinen-carbonsäurechlorid in merkbarer Menge in ein ungesättigtes Chlorid umgewandelt.

0.1772 g Sbst.: 0.3754 g CO₂, 0.1150 g H₂O. — 0.1359 g Sbst.: 0.1437 g AgCl.

C₁₁H₁₆OCl₂. Ber. C 56.16, H 6.86, Cl 30.17.

Gef. » 57.78, » 7.26, » 26.14.

Rein erhält man das gechlorte Chlorid, wenn man das rohe Reaktionsprodukt in Äther löst, mit Sodalösung — gegen welche es merkwürdig wenig empfindlich ist — schüttelt, dann die ätherische Schicht konzentriert und den Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure trocknet. So gewinnt man eine weiße, campherartige Masse vom Schmp. 118—119° in 90—93-prozentiger Ausbeute.

0.2258 g Sbst.: 0.4624 g CO₂, 0.1328 g H₂O. — 0.1872 g Sbst.: 0.2302 g AgCl.

C₁₁H₁₆OCl₂. Ber. C 56.16, H 6.86, Cl 30.17.

Gef. » 55.85, » 6.58, » 30.42.

Die große Stabilität des gechlorten Chlorids veranlaßte den etwas ungewöhnlichen Versuch, es aus Methylalkohol zu krystallisieren. Hierbei findet jedoch Bildung von Methylester statt.

Chlor-hydropinen-carbonsäure-amid, $C_{10}H_{15}Cl.CO.NH_2$, entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung des Chlorids in einer Ausbeute von 90–93%, es läßt sich sowohl aus Ligroin wie aus Petroläther sehr schön krystallisieren. Die Krystalle hatten den Schmp. 128° , waren jedoch, wie eine Analyse ergab, noch nicht genügend rein.

0.1627 g Sbst. 0.1105 g AgCl.

$C_{11}H_{18}ClNO$. Ber. Cl 16.45. Gef. Cl 16.80.

Das Amid wurde deshalb nochmals umkrystallisiert und zeigte dann nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator den Schmp. 122° . Ausbeute ca. 70%. Die Analyse gab jetzt stimmende Zahlen:

0.1687 g Sbst.: 0.3789 g CO_2 , 0.1269 g H_2O . — 0.1530 g Sbst.: 8.4 ccm N (23° , 759.5 mm Hg von 20°).

$C_{11}H_{18}ClNO$. Ber. C 61.22, H 8.41, N 6.50.

Gef. » 61.25, » 8.42, » 6.20.

Überführung des Chlor-hydropinen-carbonsäure-amids in ein ungesättigtes Amid, $C_{10}H_{15}.CO.NH_2$, durch Abspaltung von Chlorwasserstoff.

Versucht man das Chlorhydropinen-carbonsäureamid mit Wasserdämpfen überzutreiben, so spaltet es Chlorwasserstoff ab und geht in ein — mit den Wasserdämpfen nicht überdestillierendes — ungesättigtes Amid über. Dies ist zum Unterschiede von dem gechlorten Amid in Äther fast unlöslich und auch in andren Lösungsmitteln. Nur aus absolutem Alkohol läßt es sich zu schönen glänzenden Blättchen vom Schmp. 210° umkrystallisieren.

Der im Vergleich zu dem des Ausgangsstoffes hohe Schmelzpunkt und die starke Veränderung in den übrigen Eigenschaften, namentlich in der Löslichkeit, begünstigten zunächst die Vermutung, es habe sich durch Zusammentritt zweier Molekeln ein Diketo-piperazin-Derivat gebildet. Dagegen sprach indessen die Molekulargewichtsbestimmung.

Mol.-Gew.-Bestimmung kryoskopisch in Eisessig.

Sbst. 0.2550 g, Lösungsmittel 15.70 g, Erniedrigung 0.390° , Mol.-Gew. 162.4.

» 0.3916 » » 15.70 » » 0.585° , » 166.3.

$C_{11}H_{17}ON$. Ber. M. 179.

$C_{22}H_{31}O_2N_2$. » » 358.

Nach dem Ergebnis der Analysen muß also eine einfache Chlorwasserstoff-Abspaltung eingetreten sein. Die Ausbeute an mehrfach krystallisiertem analysenreinem Amid betrug 60% der theoretischen.

0.1560 g Sbst.: 0.4225 g CO_2 , 0.1348 g H_2O . — 0.1807 g Sbst.: 13 ccm N (26° , 760 mm Hg von 25°).

$C_{11}H_{17}ON$. Ber. C 73.68, H 9.57, N 7.84.

Gef. » 73.87, » 9.67, » 8.01.

Merkwürdigerweise gelang es bis jetzt nicht, die Chlorwasserstoff-Abspaltung durch Kochen mit Pyridin zu vollziehen. Denn das nach Entfernung

des überschüssigen Pyridins mit verdünnter Salzsäure — die für sich allein eine Regenerierung des ungesättigten Amids nur sehr langsam bewirkt — verbleibende Produkt hatte den Schmelzpunkt des gechlorten Amids, 122°.

Anlagerung von Chlorwasserstoff an das ungesättigte Amid. Regenerierung des Chlor-hydropinen-carbonsäureamids.

2 g aus Alkohol umkrystallisiertes ungesättigtes Amid wurden mit 10 ccm rauchender Salzsäure in der Kälte verrieben, wobei Lösung eintrat. Die Lösung blieb über Nacht im Eisschrank und hatte sich dann in einen Krystallbrei verwandelt. Dieser wurde nochmals mit 10 ccm rauchender Salzsäure verrieben. Es ging aber nichts mehr in Lösung. Nun wurde mit Eis und Äther versetzt, wobei fast alles sich im Äther löste. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und konzentriert, der verbleibende Rückstand (2 g) aus Ligroin krystallisiert.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte die Substanz den Schmelzpunkt des gechlorten Amids 126°. Ein Gemisch beider Verbindungen zeigte nur unerhebliche Schmelzpunkts-Depression.

Chlor-hydropinen-carbonsäure-methylester, $C_{10}H_{16}Cl.COOCH_3$.

Bei 12–15-stündigem Kochen des Chlor-hydropinen-carbonsäurechlorids mit absolutem Methylalkohol bildet sich der Chlor-hydropinen-carbonsäure-methylester; er wird auf dem Wasserbade vom überschüssigen Alkohol befreit und im Vakuum fraktioniert. Er verhält sich dabei, als bestände er aus einem Gemisch zweier Isomerer, von denen das eine schon beim Sieden im Vakuum Chlorwasserstoff verliert, während das andre unzersetzt übergeht. Ob es sich hier um chemisch oder sterisch Verschiedene handelt, konnte bis jetzt nicht völlig sicher entschieden werden. Eine große Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß man es mit sterisch Verschiedenen im Sinne der ja auch bei dem Bornylchlorid beobachteten Exo- und Endo-Form zu tun hat, von denen die Exo-Form die stabilere wäre, die Endo-Form aber gleich dem Isobornylchlorid leicht Chlorwasserstoff verlieren würde. Läßt sich ja das Isobornylchlorid ohne partiellen Chlorwasserstoff-Verlust nicht einmal aus Alkohol umkrystallisieren.

Aus 30 g Chlorid hergestellter Methylester wurde bei 13 mm Druck fraktioniert und in 3 Fraktionen aufgefangen. Die erste ging bei 120–125°, die zweite bei 125–127°, die dritte bei 127–131° über. Die Gesamtmenge der Destillate betrug 24 g, die Ausbeute 81.5% der theoretischen. Von jeder der drei Fraktionen wurde eine Chlorbestimmung gemacht.

I. 0.1731 g Sbst.: 0.0639 g AgCl. — II. 0.1776 g Sbst.: 0.0670 g AgCl. — III. 0.1632 g Sbst.: 0.0975 g AgCl.

$C_{12}H_{19}O_2Cl$. Ber. Cl 15.38. Gef. Cl I. 9.13, II. 9.33, III. 14.78.

Ähnlich wurden aus 80 g Chlorid 70.7 g Ester entsprechend 89% der theoretischen Menge gewonnen und bei 13 mm Druck in eine Fraktion von 25.7 g vom Sdp. 115–124.5° und eine Fraktion von 45 g vom Sdp. 125–131° geschieden. Die erstere gab bei erneuter Destillation einen 3.5 g wiegenden Vorlauf vom Sdp. 110–119° bei 13 mm, der nur noch 5.04% Chlor, also etwa ein Drittel der theoretisch berechneten Menge enthielt. Außer 13.8 g Destillat vom Sdp. 120–127° (13 mm) gingen zuletzt noch 3.6 g von 127–131° über, die mit den 45 g der ersten Fraktionierung vereinigt von neuem destilliert wurden. Zweimalige Fraktionierung lieferte schließlich folgendes Ergebnis:

Ölbad	Siedepunkt	Druck	Menge	Fraktion
—145°	123–127°	13 mm	3.5 g	I
—160°	128–129°	»	18 »	II
»	130°	»	10.5 »	III
»	131°	»	8.3 »	IV

Fraktion IV, die sich in der Zusammensetzung wahrscheinlich von Fraktion III wenig unterschied, stellte reinen Chlor-hydropinen-carbonsäure-methylester vor und gab bei den Analysen folgende Werte:

0.2482 g Sbst.: 0.5579 g CO₂, 0.1824 g H₂O. — 0.1565 g Sbst.: 0.0974 g AgCl.

C₁₂H₁₉O₂Cl. Ber. C 62.44, H 8.30, Cl 15.37.

Gef. » 62.56, » 8.39, » 15.40.

Führt man die Verschiedenheit der beiden Anteile auf Exo- und Endo-Form zurück, so lag also in der analysierten Fraktion reiner Exo-chlor-carbonsäureester vor.

Die niedriger siedende Fraktion durch wiederholte Destillation ganz von Chlor zu befreien, glückte bis jetzt nicht.

Es wurde auch versucht, aus dem Methylester der Hydro-pinen-carbonsäure durch Chlorierung zum gechlorten Ester zu gelangen.

10 g Hydropinen-carbonsäure-methylester wurden mit 10.5 g Phosphor-pentachlorid am Rückflußkühler erwärmt. Nach kurzer Zeit hatte sich das Phosphorpentachlorid gelöst. Es wurde noch 2–3 Stunden sieden gelassen, dann die Reaktionsflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser und Überschieben mit Äther durch Waschen mit Natriumcarbonatlösung von den Chloriden befreit. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert. Es entstanden unter 13 mm Druck ein Vorlauf von 120–128° und eine Fraktion von 130–132° (5 g).

Nach dieser zweiten Methode erhält man also ungefähr dieselben Produkte wie nach der ersten und in fast denselben Mengen.

Umwandlung des Chlor-hydropinen-carbonsäure-methylesters durch Kochen mit methylalkoholischem Kali.

Durch längeres Kochen mit methylalkoholischem Kali wird der Chlor-hydropinen-carbonsäure-methylester verseift, gleichzeitig auch das im Kern sitzende Chlor herausgenommen, einmal zusammen mit Wasserstoff unter Bildung zweier ungesättigter Säuren, Camphen-carbonsäuren, einmal unter Resubstitution des Halogens durch Wasserstoff und Bildung von Hydropinen-carbonsäure. Der letztgenannte Vorgang besteht also in einer einfachen Reduktion. Eine der beiden ungesättigten Säuren ließ sich isolieren, die andre bis jetzt noch nicht, da sie zusammen mit der Hydropinen-carbonsäure zähflüssige, schwer zum Krystallisieren zu bringende und schwer trennbare Gemische bildet.

a) Camphen-carbonsäure, $C_{11}H_{16}O_2$.

10 g Chlor-*allo*-camphan-carbonsäure-methylester wurden mit 80 ccm 20-prozentigem methylalkoholischem Kali im Rundkolben mit angeschliffenem Kühler gekocht. Nach 2 Stunden hatte sich eine große Menge Kaliumchlorid ausgeschieden und die Flüssigkeit begann heftig zu stoßen. Deshalb wurde das Salz entfernt und dann der Kolbeninhalt noch 2 Tage sieden gelassen. Der charakteristische Geruch des Esters war dann fast ganz verschwunden. Die Lösung wurde zunächst mit Äther ausgezogen und so Methylalkohol und ganz wenig noch vorhandener Ester entfernt. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und konzentriert. Es blieb ein schwach gefärbter, nach längerem Stehen erstarrender, chlorfreier Rückstand, der sich mit Wasserdampf übertreiben ließ und so 5 g weißer, nadelförmiger Krystalle vom Schmp. 90° lieferte.

Die Substanz reduzierte Permanganatlösung schon in der Kälte energisch, zeigte sich in organischen Flüssigkeiten überaus löslich und ließ sich nur nach einiger Übung aus verdünntem Methylalkohol durch rasches Abkühlen und stetes Rühren umkrystallisieren. Meistens schied sie sich ölig ab. In Wasser ist sie etwas löslich und kommt aus einer heißen, gesättigten Lösung nach mehrtägigem Stehen in Nadeln heraus, jedoch in sehr schlechter Ausbeute, da sie sich beim Auflösen mit den Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigt.

Die oben erwähnten 5 g — theoretisch entsprechen 10 g des Esters 7.8 g ungesättigter Säure — wurden wiederholt aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Säure schmolz dann konstant bei 105° und destillierte unter 11 mm bei $149-151^\circ$. In der Vorlage erstarrt sie ziemlich rasch.

0.1539 g Subst.: 0.4133 g CO_2 , 0.1252 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.28, H 8.95.

Gef. » 73.24, » 9.10.

Kühlt man die Ligroin- oder Petrolätherlösung der Säure in Kältemischung ab, so scheiden sich Krystalle der Säure aus; bei 0° sind sie jedoch schon wieder gelöst.

b) Gemisch ungesättigter Säuren mit Hydropinen-carbonsäure.

Ein solches Gemisch wurde namentlich später erhalten, als das Kochen des Chlor-hydropinen-carbonsäure-methylesters mit methylalkoholischem Kali statt im Glas- im Kupfer-Kolben ausgeführt wurde, um ein Springen des Kochgefäßes zu vermeiden. Obwohl ganz reiner — sechsmal im Vakuum destillierter — Ester zur Verwendung kam, wurden bei wiederholten Versuchen nur zähflüssige Gemische, aber keine Krystalle mehr erhalten. Die Reaktionsprodukte wurden deshalb im Vakuum destilliert. Bei 13 mm ging außer einem kleinen Vorlauf fast alles bei 155—156° über und erstarrte dann nach mehrtägigem Stehen.

Die Analyse gab Zahlen, die zwischen den für Camphen-carbonsäure und Hydropinencarbonsäure berechneten liegen:

0.1602 g Subst.: 0.4272 g CO₂, 0.1292 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.28, H 8.95.

C₁₁H₁₈O₂. » » 72.47, » 9.9.

Gef. » 72.73, » 9.03.

Erst die unten beschriebene Oxydation des Gemisches gab endgültigen Aufschluß über seine Natur und gestattete, die Hydropinen-carbonsäure zu isolieren.

Oxydation des Gemisches der aus Chlor-hydropinen-carbonsäureester erhaltenen Säuren mit Permanganat.

Da die oben beschriebene und als Camphen-carbonsäure bezeichnete Verbindung zunächst nur in sehr geringer Menge zur Verfügung stand, wurde das Säuregemisch, wie es aus dem gechlorten Ester gewonnen worden war, der Oxydation mit Permanganatlösung unterzogen, in der Hoffnung, die Oxydationsprodukte besser von einander trennen zu können. Dies war in der Tat der Fall.

Ein Versuch, bei dem wir 6 g des Säuregemisches vom Sdp. 155° (13 mm) in der ungefähr berechneten Menge *n*-Kalilauge, 34 ccm, lösten und unter Rühren mit einer Turbine ganz allmählich aus einer Bürette $\frac{1}{2}$ -Kaliumpermanganat-Lösung (15.803 g Kaliumpermanganat im Liter) hinzugaben, zeigte, daß bei 0° 233 ccm, dann bei Zimmertemperatur bis zur bleibenden Rotfärbung noch 325 ccm Kaliumpermanganat verbraucht wurden. Eine größere Menge (17.5 g) ungesättigter Säure wurde dann in 97 ccm $\frac{1}{1}$ -Kalilauge gelöst und unter Rühren bei Zimmertemperatur im Laufe eines Tages mit insgesamt 1620 ccm $\frac{1}{2}$ -Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, hierauf vom Braunstein abgesaugt. Dann übersättigten wir die gesamte Flüssigkeitsmenge (ca. 2 l) unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure. Nach 3—4-stündigem Stehen im Eisschrank

hatte sich aus der milchigen Lösung feste, weiße Säure I abgeschieden, die abgesaugt nach dem Trocknen 3 g betrug. Die Lösung, dann alkalisch gemacht und bis auf ca. 500 ccm eingedampft, darauf wieder unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, lieferte nach mehrstündigem Stehenlassen feste, weiße Säure II in einer Menge von 7 g. Das Filtrat von Säure II, wieder alkalisch gemacht und nach dem Einengen auf ca. 150 ccm mit Schwefelsäure übersättigt, ergab nach längerem Stehen beinahe 2 g einer festen Säure III. Das Filtrat von Säure III wurde nun alkalisch bis zur Trockne eingedampft, das ausgeschiedene Salz fein gepulvert und mit verdünnter Schwefelsäure verrührt. Dabei schied sich ein Öl aus, das in Äther aufgenommen nach dem Verdampfen des Äthers nur wenige Tropfen eines stark dunkel gefärbten Produktes hinterließ.

Säure I erwies sich — abgesehen von der abweichenden optischen Drehung — als

Hydropinen-carbonsäure.

Sie ließ sich sehr schön aus stark verdünntem Methylalkohol krystallisieren und schied sich nach mehrstündigem Stehen der heiß gesättigten Lösung im Eisschrank in zu Büscheln vereinigten, seidenglänzenden Nadeln ab, die nach nochmaligem Krystallisieren und Trocknen im Exsiccator den Schmp. 71° zeigten.

1 g Rohprodukt lieferte 0.75 g krystallisierte Säure. Die Analysen stimmten auf Hydropinen-carbonsäure.

0.1907 g Sbst.: 0.5072 g CO₂, 0.1614 g H₂O. — 0.2912 g Sbst.: 0.7746 g CO₂, 0.2514 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₂. Ber. C 72.47, H 9.96.

Gef. » 72.54, 72.55, » 9.47, 9.66.

0.3225 g Säure I wurden in 47.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst und — Phenolphthalein als Indicator — mit $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure die überschüssige Natronlauge zurücktitriert. Es wurden so 18.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge zur Neutralisation der Säure gebraucht. Für eine einbasische Säure vom Molekulargewicht 182.14 berechnen sich 17.7 ccm.

0.3194 g Hydropinen-carbonsäure vom Schmp. 78° verbrauchten zur Neutralisation 18.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. Berechnet 17.5 ccm. Die Säure hat also große Ähnlichkeit mit der Hydropinen-carbonsäure. Diese krystallisiert aus ebenso verdünntem Alkohol in der gleichen Krystallform; nur ist sie rascher erstarrt und zeigt den Schmp. 78°. Ein Gemisch beider Säuren schmolz bei 74°. An den Salzen der beiden Säuren konnte auch kein Unterschied nachgewiesen werden. Die aus neutralen Kaliumsalz-Lösungen erhaltenen Fällungen mit CuSO₄, Pb(C₂H₃O₂)₂, FeSO₄, FeCl₃, HgCl₂ hatten bei beiden das gleiche Aussehen und dieselbe geringe Löslichkeit in Wasser. Nur mit AgNO₃ entstand ein Niederschlag, der sich aus Wasser schön krystallisieren ließ; aber bei beiden Säuren hatte das Silbersalz die gleiche Krystallform.

Um die Identität der Säure I mit der Hydropinen-carbonsäure exakter nachzuweisen, wurde das Anhydrid hergestellt.

2 g Säure vom Schmp. 71° wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids und der entstandenen Essigsäure im Ölbad erstarrte der Rückstand im Kölbchen. Er wurde aus einem Säbel-Kolben im Vakuum fraktioniert und ging unter 18 mm bei $220-230^{\circ}$ über, sofort in der Vorlage zu einer festen, weißen Masse (1 g) erstarrend. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol krystallisierte ein Produkt vom Schmp. 208° . Hydropinen-carbonsäure-anhydrid schmilzt bei 210° , hat aber dieselbe charakteristische Krystallform: reguläre mikroskopisch kleine Oktaeder, die sich zu Gitterkrystallen zusammensetzen. Es geht ebenfalls im Vakuum unter 16 mm bei 228° über¹⁾. Ein Gemisch beider Anhydride schmolz zwischen 209° und 210° .

Die Analyse gab auch für das Anhydrid stimmende Zahlen.

0.1721 g Sbst.: 0.4815 g CO_2 , 0.1477 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_3$. Ber. C 76.24, H 9.89.

Gef. » 76.30, » 9.60.

Trotz der auffallenden Ähnlichkeit mit Hydropinen-carbonsäure weicht aber die aus dem Oxydationsgemisch isolierte gesättigte Säure in einem Punkte erheblich von dieser ab, nämlich in der optischen Aktivität. Denn während die Drehung der Hydropinen-carbonsäure zu -18.26° gefunden wurde, zeigte die aus dem Oxydationsgemisch erhaltene eine Drehung von $+11.29^{\circ}$.

1.0142 g Sbst. wurden in 8.0674 g Alkohol gelöst. Gewicht der Lösung 9.0816 g; Gehalt 11.17 %; spez. Gew. 0.936. Der abgelesene Drehungswinkel (dm-Rohr) war $+1.18^{\circ}$.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{21} = \frac{+1.18.100}{11.17.0.936} = +11.29^{\circ}.$$

Ketosäure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ vom Schmp. 106° .

Die bei der Oxydation der ungesättigten Säuren erhaltene Säure II ist leichter löslich in Wasser als Säure I. In allen organischen Lösungsmitteln ist sie ebenfalls leicht löslich außer in Petroläther. Darin löst sie sich sehr schwer und kommt aus der heißen Lösung nach längerem Stehen in schönen Krystallen vom Schmp. 103° heraus. Die als Rohprodukt abgeschiedene Säure II enthielt auch noch Säure III, denn es konnte nicht alles mit Petroläther in Lösung gebracht werden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther und längerem Trocknen im Vakuum wurden fast 2 g einer scharf bei 106° schmelzenden Säure gewonnen.

Eine Analyse dieses Produktes gab Werte, die auf eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ stimmten.

¹⁾ Hans Doescher, Inaug.-Diss. (Berlin 1908), S. 20.

0.2035 g Sbst.: 0.4929 g CO₂, 0.1378 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₃. Ber. C 65.89, H 7.75.

Gef. » 66.06, » 7.58.

Bei der Titration verbrauchten 0.2525 g Säure zur Neutralisation 14.67 ccm ¹/₁₀-n. Natronlauge. Für eine einbasische Säure der Formel C₁₀H₁₄O₃ berechnen sich 13.87 ccm. Die Abweichung ist ähnlich wie die bei der Titration der Säure I gefundene. Immerhin sprechen Analyse und Titration dafür, daß der Säure die Formel C₉H₁₃O.COOH zukommen muß.

Isomere Säure C₁₀H₁₄O₃, Schmp. 131°.

Die bei der Oxydation in sehr geringer Menge erhaltene Säure III ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, Chloroform, Äther. Nur in Petroläther und Ligroin ist sie schwer löslich, in Petroläther in reinem Zustande fast gar nicht; jedoch im Gemisch mit Säure II geht sie mit in Lösung. Durch fraktionierte Krystallisation der Säure II wurde denn auch noch Säure III isoliert, die zusammen mit der aus dem Natriumsalz abgeschiedenen Menge aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Nach öfterem Umkrystallisieren hatte sie den Schmp. 131°.

0.2265 g Sbst.: 0.5452 g CO₂, 0.1545 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₃. Ber. C 65.89, H 7.75.

Gef. » 65.65, » 7.63.

0.3034 g der Säure vom Schmp. 131° verbrauchten bei der Titration 17.71 ccm ¹/₁₀-n. Natronlauge. Für eine einbasische Säure der Formel C₁₀H₁₄O₃ berechnen sich 16.7 ccm. Die Abweichung ist also ähnlich groß wie bei Säure I und II.

Ob diese Säure ebenso wie Säure II eine Ketosäure ist, wie es den Anschein hat, ließ sich bis jetzt noch nicht mit Sicherheit entscheiden und bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten.

Nachweis der Ketogruppe in der Säure vom Schmp. 106°.

Semicarbazonsäure C₁₁H₁₇O₃N₃.

Mit Bisulfit konnte eine Verbindung der Säure II nicht gewonnen werden. Auch Phenylhydrazin gab kein krystallisiertes Derivat. Dagegen gelang die Darstellung einer Semicarbazonsäure, indem entsprechend der v. Baeyerschen Vorschrift eine Probe der Säure mit Semicarbazid-chlorhydrat und alkoholischem Kaliumacetat bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde.

Nach 3 Tagen hatten sich einige Krystalle abgeschieden, deren Menge sich beim Verdünnen mit Wasser und beim Reiben mit dem Glasstab noch

vermehrte. Das entstandene Produkt ist unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln; nur in siedendem Petroläther ist es wenig und in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich. In verdünnten Alkalien löst es sich sofort, während es sich aus Wasser krystallisiert erhalten läßt. Die Krystalle zeigten den Zers.-Punkt 203° . Zur Analyse wurde der Versuch mit mehreren kleinen Mengen der Säure wiederholt, das erhaltene Produkt zur Reinigung nur mit Wasser und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen hatte es den Zers.-Punkt 203° . Die Analyse gab für eine Semicarbazonsäure stimmende Zahlen.

0.1471 g Sbst.: 0.2960 g CO_2 , 0.0928 g H_2O . — 0.1854 g Sbst.: 28.85 ccm N (22° , 757 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. C 55.17, H 7.17, N 17.61.

Gef. » 54.88, » 7.06, » 17.27.

Die Anwesenheit einer Ketogruppe in der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ist also nachgewiesen; nun bleibt noch deren Stellung aufzuklären, zu welchem Zwecke das Verhalten der Säure gegen Essigsäureanhydrid untersucht wurde, welches bekanntlich mit γ -Ketosäuren, wie z. B. der Lävulinsäure, gut krystallisierende Acetoxylactone bildet.

Indessen entstand bei diesem Versuch nur das

Anhydrid der Ketosäure vom Schmp. 106° , $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$.

1 g der Säure vom Schmp. 106° wurde mit 4 g Essigsäureanhydrid vier Stunden im Einschlußrohr auf 100° erwärmt. Ist das überschüssige Anhydrid und bei der Reaktion gebildete Essigsäure im Vakuum abdestilliert, dann erstarrt der Rückstand nach einiger Zeit. Zwecks völliger Befreiung von Essigsäure wurde er auf Ton gestrichen und so als weißes, trocknes Pulver erhalten, das sich leicht in Äther, Chloroform, Alkohol löste und aus Ligroin und Petroläther schön krystallisieren ließ, aus diesem in Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 114° zeigten. Die Analyse gab die für ein Anhydrid, nicht für ein acetyliertes Lacton stimmenden Zahlen.

0.1526 g Sbst.: 0.3871 g CO_2 , 0.1029 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$. Ber. C 69.32, H 7.57.

Gef. » 69.19, » 7.54.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Namentlich sollen die einzelnen Camphen-carbonsäuren der Oxydation unterworfen werden.