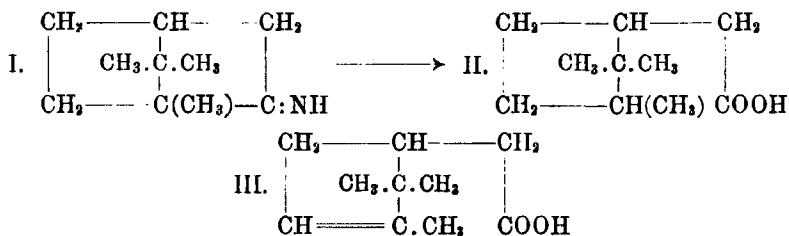


213. P. Lipp: Vergleich der α -Campholensäure mit Mahla-Tiemanns Dihydro-campholensäure und mit Isocampholsäure¹⁾.

[Aus d. Organ. chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 7. April 1922.)

Durch eine merkwürdige Umlagerung des Campherimins (I.) gelangten Mahla und Tiemann vor längerer Zeit²⁾ zu einem Nitril und durch dessen Verseifung zu einer Säure, die sie auf Grund des oxydativen Abbaues als Dihydro-campholensäure (II.) ansprachen:



War diese Schlußfolgerung richtig, so mußte α -Campholensäure (III.) durch Hydrierung eine gesättigte Säure liefern, die mit derjenigen von Mahla und Tiemann identisch ist. Frühere Versuche, α -Campholensäure durch naszierenden Wasserstoff unter den verschiedensten Bedingungen zu hydrieren, blieben ergebnislos³⁾. Erst die neueren katalytischen Methoden ermöglichten die Durchführung dieser Reaktion. Sie gelang zuerst van Kregten, der nach Sabatier-Senderens verfuhr und in einer sorgfältigen Arbeit die Eigenschaften der α - und β -Campholensäure und ihrer Derivate feststellte⁴⁾. Er konnte zwar die Verschiedenheit der beiden Reihen zeigen und damit die herrschende Anschauung von der Strukturisomerie von α - und β -Campholensäure bestätigen, die Identität der α -Campholensäure mit Mahla-Tiemanns Dihydro-campholensäure jedoch konnte nicht nachgewiesen werden, im

¹⁾ Durchgeführt mit Unterstützung der »Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule«, der ich für ihr Entgegenkommen zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin.

²⁾ B. 33, 1929 [1900].

³⁾ Béhal, Bl. [3] 13, 816 [1895]; 31, 179 [1904].

⁴⁾ Over de structuur der campholenzuren, Dissertat., Groningen 1910, u. R. 36, 64 [1916]. Sonderabzüge verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Verfassers.

Gegenteil, das Hydrierungsprodukt und seine Abkömmlinge unterschieden sich zum Teil sehr wesentlich von Mahla-Tiemanns Säure und ihren entsprechenden Abkömmlingen, besonders was ihre optische Aktivität anlangt.

Um die Frage endgültig zu entscheiden, schien es uns nötig, von inaktivem Campher auszugehen, diesen einerseits nach der Vorschrift von Mahla und Tiemann in inaktive Dihydro-campholensäure zu verwandeln¹⁾, andererseits in inaktive α -Campholensäure und diese zu α -Campholansäure zu hydrieren, und zwar nicht durch Sabatier-Katalyse, die verhältnismäßig hohe Temperaturen verlangt, sondern unter viel milderen Bedingungen nach Fokin-Willstätter. Nach einer Notiz von Wallach²⁾ eignet sich zwar zur Hydrierung von α -Campholensäurenitril auch die Methode von Paal-Skita gut. Doch lassen die Angaben von Pohle³⁾ erkennen, daß diese Arbeitsweise durchaus nicht so glatt zum Ziele führt, wie es nach obiger Notiz scheinen könnte. Außerdem war zu berücksichtigen, daß auch inaktive α -Campholensäure bei der Hydrierung zu zwei Stereoisomeren führen kann, da bei diesem Prozeß ein zweites asymmetrisches C-Atom geschaffen wird, was bei den bisherigen Versuchen nicht beachtet wurde. Wir legten daher besonderen Wert darauf, sterisch einheitliche Individuen unmittelbar miteinander zu vergleichen.

Reine *d, l*- α -Campholensäure wurde in ätherischer Lösung bei Anwesenheit von Platinmohr der Hydrierung unterworfen, die sehr rasch und quantitativ verlief. Amid und Anilid der so gewonnenen Campholansäure zeigten etwas höhere Schmelzpunkte als die zum Vergleich dargestellten Derivate der inaktiven Dihydro-campholensäure von Mahla und Tiemann. Wir vermuteten deshalb Stereoisomerie zwischen diesen beiden Verbindungsreihen und versuchten, zum Diastereomeren der α -Campholansäure zu gelangen. Aus den Untersuchungen Skitas⁴⁾ weiß man, daß bei der Hydrierung von Doppelbindungen in saurem Medium vorwiegend *cis*-Formen gebildet werden, während in alkalischer oder neutraler Lösung die Entstehung der *trans*-Formen begünstigt zu sein scheint. Wenn diese Regel, die nur für die von Skita untersuchten Verbindungsklassen aufgestellt wurde,

¹⁾ vergl. Blanc und Desfontaines, Bl. [3] **29**, 607 [1903].

²⁾ A. **381**, 80 [1911] und »Terpene und Campher«, II. Aufl., S. 566.

³⁾ Über Derivate der Campholensäuren und Fencholensäuren, Dissertat., Göttingen 1912.

⁴⁾ B. **53**, 1792 [1920] und Z. Ang. **1921**, 230.

allgemeinere Gültigkeit hat, mußte man bei der Hydrierung von α -Campholensäure nach Sabatier die gleiche Raumform erwarten, wie bei der Platin-Katalyse. Die Hydrierung des α -Campholensäure-amids nach Fokin-Willstätter dagegen versprach das gesuchte Stereoisomere.

Die Tatsachen haben diese Schlußfolgerung bestätigt. Das auf letzterem Wege gewonnene α -Campholensäure-amid, das wir vorbehaltlich eines eingehenderen Beweises als die *trans*-Form ansprechen möchten, erwies sich nun als vollkommen identisch mit dem Amid der inaktiven Dihydro-campholensäure nach Mahla und Tiemann, wie es untenstehende Tabelle erkennen läßt, in der neben den üblichen Konstanten auch krystall-optische zusammengestellt sind. Mahla-Tiemanns Dihydro-campholensäure ist also tatsächlich das wahre Hydrierungsprodukt der α -Campholensäure. Zweckmäßig wird die zuerst von van Kregten gebrauchte Bezeichnung α -Campholensäure dafür beibehalten¹⁾.

Noch eine zweite Behauptung von Mahla und Tiemann ließ sich auf ihre Richtigkeit prüfen, nachdem wir einmal im Besitz der beiden inaktiven α -Campholensäuren waren. Die seit langem bekannte Ringsprengung des Camphers (IV.) mit Alkalien liefert, neben geringen Mengen niedriger Fettsäuren, als Hauptprodukt Campholsäure, die man heute als tert. Carbonsäure (V.) formuliert, und als Nebenprodukt ein von Guerhet entdecktes Isomeres, die Isocampholsäure²⁾. Über ihre Konstitution herrscht noch volle Unklarheit. Sie wird als eine viel stärkere Säure angesehen als die Campholsäure³⁾, deren Alkalisalze schon durch Kohlendioxyd zerlegt werden. Es wäre daher wohl denkbar, daß neben der Ringsprengung zwischen C-Atom 2 und 3 eine zweite, langsamere verläuft zwischen C-Atom 1 und 2 und so zur α -Campholensäure führt. Die Identität dieser beiden Säuren haben Mahla und Tiemann für wahrscheinlich gehalten⁴⁾, ohne freilich einen experimentellen Beweis dafür zu bringen.

Wir haben daher, im wesentlichen nach der etwas mühsamen Methode von Guerbet — Abänderungen siehe im Ver-

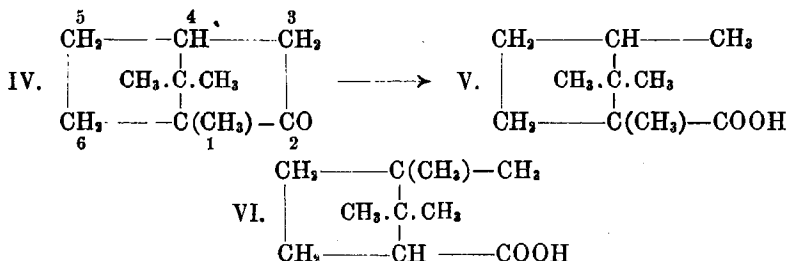
¹⁾ a. a. O.

²⁾ Bl. [3] 12, 905 [1894]; 13, 769 [1895].

³⁾ vergl. O. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, 1905, S. 503, und Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. 3, S. 509.

⁴⁾ B. 33, 1932 [1900].

suchsteil — aus inaktivem Campher die *d,l*-Isocampholsäure hergestellt, die zwar in der Literatur erwähnt¹⁾, deren Eigenschaften aber noch unbekannt waren, und sie selbst und einige Derivate mit den entsprechenden Verbindungen der *d,l*-Campholsäure verglichen. Trotz weitgehender Ähnlichkeit bestanden doch deutlich erkennbare Unterschiede, so daß die Behauptung Mahla und Tiemanns von der Identität beider Säuren nicht aufrecht erhalten werden kann. Eine Ringsprengung des Campher-Moleküls zwischen C-Atom 1 und 2 kommt also nicht in Frage. Die Isocampholsäure muß ihre Entstehung vielmehr einer intramolekularen Umlagerung verdanken, wie dies z.B. durch Blancs Formel (VI.)²⁾ zum Ausdruck gebracht wird, oder sie stellt nur ein Stereoisomeres der Campholsäure dar — eine Annahme, die sowohl Aschan³⁾ als auch Semmler³⁾ diskutiert.



Wir suchten sie durch einige orientierende Versuche zu stützen. Vergleichende Leitfähigkeitsmessungen an den reinen Natriumsalzen der Camphol- und Isocampholsäure führten zu dem unerwarteten Ergebnis, daß die Isocampholsäure kaum stärker dissoziiert ist als Campholsäure, daß also die angeblich viel stärkere Acidität der Isosäure gar nicht vorhanden ist. In der Tat werden beide Säuren aus den wäßrigen Lösungen ihrer reinen Natriumsalze gleich leicht durch Kohlenoxyd gefällt. Die verschiedene Esterifizierungsgeschwindigkeit, welche schon Guerbet festgestellt hat⁴⁾, hängt ja bekanntlich nicht einfach mit dem Affinitätsgrad der Säuren zusammen, sondern kann sehr wohl auf sterische Einflüsse zurückgeführt werden. Die schwer esterifizierbare Campholsäure würde demnach der *cis*-Form entsprechen, die bei der Aufspaltung des einen Pentamethylen-Ringes im Campher zunächst zu erwarten ist und eine ungewöhnliche Blockierung der Carboxylgruppe mit Methylgruppen aufweist.

¹⁾ Guerbet, C. r. 148, 722 [1909]. ²⁾ Bl. [3] 19, 352 [1898].

³⁾ a. a. O. ⁴⁾ Bl. [3] 13, 772 [1895].

	<i>d,l</i> - α -Campholensäure, hydriert nach Fokin-Willstätter:	<i>d,l</i> -Isocamphol- säure:	<i>d,l</i> - α -Campholensäure- amid, hydriert nach Fokin-Willstätter:	Dihydro-campholen- säure nach Mahla u. Tiemann:
Säure . . .	Sdp. ₁₄ 150.9–151.2°	Sdp. ₁₉ 156 – 157°	Sdp. ₁₁ 140–142°	Sdp. ₁₅ 149 – 150°
Chlorid . . .	Sdp. ₁₄ 102 – 104°	Sdp. ₁₈ 108 – 110°	Sdp. ₁₀ 88 – 89°	Sdp. ₁₆ 103.5 – 105.5°
Amid . . .	Schmp. 129 – 130°	Schmp. 128.5 – 129.5°	Schmp. 109 – 110°	Schmp. 125 – 125.5°
	Mischprobe ebenso	Mischprobe 113–116°	Mischprobe ebenso	
		Auslöschungs- schiefe 34°	Auslöschungs- schiefe 29°	Auslöschungs- schiefe 20°
Anilid . . .	Schmp. 140 – 141°	Schmp. 138.5 – 139.5°	Schmp. 137 – 139°	Schmp. 136 – 137°
		Mischprobe 130°!		

Die Isocampholsäure erscheint nach dieser Anschauungsweise als sekundäres Reaktionsprodukt, das erst aus Campholsäure durch sterische Umlagerung unter dem Einfluß des Alkalis gebildet wird. Dafür sprechen erhöhte Ausbeuten an Isocampholsäure bei etwas erhöhter Reaktionstemperatur und längerer Versuchsdauer. Die Tatsache allerdings, daß Isocampholsäurechlorid sehr leicht ein Mol. Brom verbraucht unter Bromwasserstoff-Entwicklung, ist zunächst mit der hier vertretenen Anschauung über seine Konstitution schwer vereinbar und wird auch dadurch nicht leichter erklärlich, daß sich Campholsäurechlorid, wie wir gefunden haben, ebenso verhält, trotzdem es am α -Kohlenstoff keinen vertretbaren Wasserstoff mehr besitzt. Diese Widersprüche bedürfen erst einer experimentellen Klärung, ehe man Endgültiges über das Verhältnis von Camphol- zur Isocampholsäure aussagen kann.

Nach Abschluß der mitgeteilten Versuche wurde uns eine Arbeit von P. Briellmann¹⁾ zugänglich, die bezüglich der Isocampholsäure experimentell im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen gelangte, aber noch weiteres wertvolles Material bringt, ohne jedoch die Konstitution der Isocampholsäure schon einwandfrei festlegen zu können.

¹⁾ Über die Konstitution der Isocampholsäure und eine neue Aufspaltung des Cyclopentan-Ringes, Dissertat., Basel 1921.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit P. Rütten und E. Büttgenbach.)

d, l- α -Campholensäure (III.).

Bei der Gewinnung von größeren Mengen Oxim des inaktiven Camphers¹⁾ nach Auwers²⁾ haben wir zwecks Ersparnis von Alkohol mit $\frac{1}{3}$ der angegebenen Menge gearbeitet und außerdem die Reaktionsflüssigkeit nicht mit Salzsäure angesäuert, sondern durch Einleiten von Kohlendioxyd neutralisiert. Rohausbeute quantitativ. Schmp. nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol 117°. Pope gibt für inaktives Campher-oxim 118° an³⁾.

Die weitere Verarbeitung zu α -Campholensäure geschah nach den Angaben von Tiemann⁴⁾. Da das so gewonnene Produkt (Sdp.₁₄ 146—147°) erfahrungsgemäß immer noch durch geringe Mengen β -Campholensäure verunreinigt ist, wurde es über das Ammoniumsalz in α -Campholensäure-amid verwandelt⁵⁾ und dieses durch Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bis zur Schmp.-Konstanz bei 115—116° (korr.) gereinigt.

0.1533 g Subst.: 11.15 ccm N (25°, 725 mm).

C₁₀H₁₇ON (167.15), Ber. N 8.38. Gef. N 8.39.

Durch Verseifung lieferte es vollkommen reine *d, l*- α -Campholensäure vom Sdp.₁₅ 148.2—149.2° (korr.). Blanc und Desfontaines haben für das Amid den etwas abweichenden Schmp. 122° angegeben, für die Säure den Sdp.₂₀ 158°⁶⁾.

d, l-*cis*- α -Campholensäure (II.).

a) Nach Fokin-Willstätter: 10 g α -Campholensäure wurden, in 75 ccm absol. Äther gelöst und mit 1 g Platinmohr⁷⁾ versetzt, der Hydrierung unterworfen. Die berechnete Menge Wasserstoff (1.3221 unter Normalbedingungen) war in 1 Stde. aufgenommen. Die gesättigte Säure zeigte nach dem Herausarbeiten den Sdp.₁₄ 150.9—151.2° (korr.), addierte kein Brom in Chloroform-Lösung, was α -Campholensäure momentan tut, war aber in alkalischer Lösung gegen Permanganat (5-proz. Lösung) nur kurze

1) Sehr reinen inakt. Campher hat mir die Rheinische Campher-Fabrik in Düsseldorf-Oberkassel überlassen, wofür ihr auch hier bestens gedankt sei. Lipp.

2) B. 22, 605 [1889]. ³⁾ Z. Kr. 31, 126 [1899].

4) B. 29, 3007 u. 3011 [1896].

5) Goldschmidt und Zürrer, B. 17, 2071 [1884].

6) Bl. [3] 31, 381 [1904].

7) nach Feulgen, B. 54, 360 [1921], bereitet.

Zeit (1 Min.) beständig. Ausbeute quantitativ. van Kregten gibt für die aktive α -Campholensäure Sdp.₁₂ 143—144° an¹⁾.

0.1015 g Sbst.: 0.2699 g CO₂, 0.0993 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂ (170.19). Ber. C 70.54, H 10.66.

Gef. » 70.40, » 10.65.

$d_4^{22.5} = 0.9750$; $n_D^{22.5} = 1.45973$; $M_D = 47.84$ (ber. 47.71).

Das Chlorid der *cis*- α -Campholensäure bereiteten wir mit Phosphor-pentachlorid (5% Überschuß) in petrolätherischer Lösung. Sdp.₁₆ 102—104°.

Das Amid wurde durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die absolut-ätherische Lösung des Chlorids hergestellt. Aus Benzol bis zum konstanten Schmp. 129—130° (korr.) umkrystallisiert, bildet es glänzende Blättchen. Das aktive Präparat schmilzt bei 150°.

0.1719 g Sbst.: 13.0 ccm N (24°, 755 mm).

C₁₀H₁₉ON (169.21). Ber. N 8.28. Gef. N 8.44.

Das Anilid gewannen wir ebenfalls aus dem Chlorid durch Umsetzen mit frisch destilliertem Anilin. Wiederholt aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, zeigte es den konstanten Schmp. 110—111° (korr.) (aktives Anilid 128—129°) und bildete flach prismatische Kryställchen.

0.1769 g Sbst.: 7.7 ccm N (24°, 755 mm).

C₁₆H₂₃ON (245.27). Ber. N 5.71. Gef. N 5.85.

b) Nach Sabatier-Senderens²⁾: 10 g α -Campholensäure leiteten wir in solchem Tempo über den auf 200° gehaltenen Nickel-Katalysator (Schichtlänge 80 cm, elektrischer Ofen, Thermoelement im Katalysator), daß zur Sättigung mit Wasserstoff 5 Stdn. erforderlich waren. Trotzdem das einmal durchgeleitete Produkt bereits gegen Brom beständig war, wiederholten wir die Operation ein zweites Mal. Die Reinigung des rohen Hydrierungsproduktes geschah nach van Kregtens Angaben.

Der beigemengte Neutralbestandteil dürfte dadurch entstehen, daß α -Campholensäure bei der hohen Hydrierungstemperatur partiell in »Campholen« zerfällt und dieses für sich weiterhydriert wird³⁾. Er bildet nach dem Herausarbeiten ein gegen Brom beständiges Öl, das sich beim Erwärmen mit Alkali kaum löst.

Die reine α -Campholensäure zeigte bei der Vakuum-Destillation einen Sdp.₁₃ 156—157° ohne Rückstand. Ausbeute: ca. 70%. In der üblichen Weise wurden daraus über das Chlorid (Sdp.₁₃ 108—110°) das Amid vom Schmp. 128.5—129.5° (korr.) und Anilid vom Schmp. 138.5—139.5° (korr.) hergestellt. Sie erwiesen sich nach Aussehen, Eigenschaften und Misch-Schmelzpunkt als vollkommen identisch mit den oben beschriebenen Verbindungen.

¹⁾ l. c.

²⁾ vergl. van Kregten, l. c.

³⁾ vergl. Wallach, A. 269, 313 [1892].

Bemerkt sei übrigens noch, daß die Platin-Katalyse viel leichter zu ganz reiner α -Campholansäure führt als die Sabatier-Katalyse.

trans- α -Campholansäure-amid.

10 g α -Campholansäure-amid wurden in einer Mischung von 150 ccm absol. Äther und 20 ccm reinem Methylalkohol mit 1 g Platinmohr als Katalysator der Hydrierung unterworfen. Die berechnete Menge Wasserstoff, 1.339 l (0° und 760 mm), war erst nach 12 Stdn. aufgenommen. Die Hydrierung des Amids ging also viel langsamer vor sich als die der freien Säure. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb das gesättigte Amid, welches nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den konstanten Schmp. 124.5–125° (korr.) zeigte, sich im übrigen aber nicht von der entsprechenden *cis*-Verbindung unterschied.

0.2422 g Sbst.: 18 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{10}H_{19}ON$ (169.21), Ber. N 8.28. Gef. N 8.29.

Zur krystall-optischen Untersuchung wurde es nochmals aus heißem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Die wohlausgebildeten Blättchen von rechteckigem Umriß zeigten auf der Längsfläche eine Auslöschungsschiefe von 29°.

d,l-Dihydro-campholensäure nach Mahla und Tiemann.

Wir gingen zu ihrer Darstellung von inaktivem Campher-oxim aus und verarbeiteten es nach der genauen Vorschrift von Mahla und Tiemann¹⁾. Die Ausbeute an salpetersaurem Campher-imin vom Zers.-Pkt. 160° (im »Thiele«) betrug nur 6–8%, diejenige an gereinigtem Dihydro-campholensäure-nitril (Sdp.₁₆ 112–117°) 50% der Theorie, bezogen auf freies Campher-imin. Die inaktive Dihydro-campholensäure zeigte den Sdp.₁₅ 149–150°.

Ihr Amid wurde in der schon beschriebenen Weise über das Chlorid vom Sdp.₁₄ 103.5–105.5° (korr.) gewonnen und bis zur Konstanz des Schmelzpunktes bei 125–125.5° (korr.) aus Benzol umkrystallisiert²⁾. Eine Mischprobe mit *trans*- α -Campholansäure-amid schmolz bei 124.5–125.5°. Die Auslöschungsschiefe der aus heißem Wasser gewonnenen Blättchen betrug auf der Hauptfläche, wie beim *trans*-Amid, 29°.

0.1492 g Sbst.: 11.2 ccm N (25°, 752 mm).

$C_{10}H_{19}ON$ (169.21). Ber. N 8.28. Gef. N 8.33.

Das Anilid zeigte den Schmp. 136–137° (korr.).

0.0616 g Sbst.: 3.2 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{16}H_{23}ON$ (245.27). Ber. N 5.71. Gef. N 5.79.

¹⁾ B. 33, 1929 [1900].

²⁾ Blanc und Desfontaines, Bl. [3] 29, 608 [1903], geben 126° an.

Inaktive Isocampholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$.

Als günstigste Reaktionstemperatur für die Kalischmelze fanden wir $300-310^\circ$, Reaktionsdauer etwa 30 Stdn. Den rohen Isocampholsäure-ester unterwarfen wir vor dem Entsäuern mit Alkali einer sorgfältigen Fraktionierung im Vakuum, wobei als Vorlauf bei etwa $70-80^\circ$ (10 mm) die als Nebenprodukt auftretenden Fettsäure-ester übergingen, während der Isocampholsäure-ester im wesentlichen zwischen $90-100^\circ$ übergeht und die Hauptmenge der Campholsäure im Rückstand bleibt. Die Fraktion $90-100^\circ$ haben wir dann gründlich mit kalter verd. Kalilauge ausgezogen und nach Guerbets Angaben¹⁾ weiter verarbeitet. Die reine inaktive Isocampholsäure stellt ein fast geruchloses, farbloses Öl vom Sdp.₁₁ $140-142^\circ$ (korr.) vor, das bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; sie ist gegen Brom in Chloroform-Lösung beständig.

Das Natriumsalz haben wir durch genaues Neutralisieren mit reiner Natronlauge und Eindampfen der Lösung gewonnen. Der Rückstand löste sich spielend in wasserfreiem Alkohol und konnte mit absol. Äther daraus mikrokristallin gefällt werden; es wurde schließlich bei 110° getrocknet.

Zum Vergleich stellten wir aus inaktiver Campholsäure (Schmp. $108-109^\circ$) ebenfalls das Natriumsalz her, das eine etwas geringere Löslichkeit aufwies.

Von beiden wurde die Leitfähigkeit in wäßriger Lösung bei 18° gemessen (mit kleiner Kohlrausch-Meßbrücke):

Verdünnung:	spezif. Leitfähigkeit:		Dissoziationsgrad:	
	Campholat:	Isocampholat:	Campholat:	Isocampholat:
32	$178.1 \cdot 10^{-5}$	$178.1 \cdot 10^{-5}$	0.75	0.82
64	$94.05 \cdot 10^{-5}$	$93.91 \cdot 10^{-5}$	0.79	0.87
128	$50.23 \cdot 10^{-5}$	$48.08 \cdot 10^{-5}$	0.85	0.89
256	$25.53 \cdot 10^{-5}$	$24.67 \cdot 10^{-5}$	0.87	0.91
512	$13.49 \cdot 10^{-5}$	$12.64 \cdot 10^{-5}$	0.91	0.94
1024	$6.91 \cdot 10^{-5}$	$6.36 \cdot 10^{-5}$	0.93	0.94

Daraus graphisch extrapoliert: ∞ für Campholsäure: 351.5.

„ Isocampholsäure: 343.7.

Dieser geringe Unterschied in der Acidität beider Säuren läßt sich sehr einfach dadurch erkennen, daß reines Natriumisocampholat in wäßriger Lösung durch Kohlendioxyd fast ebenso leicht zerlegt wird wie Campholat, was man nach den Angaben der Literatur nicht hätte erwarten sollen.

¹⁾ l. c.

Das Chlorid der inakt. Isocampholsäure wurde mit Phosphorpentachlorid in Petroläther dargestellt: Sdp.₁₀ 88–89° (korr.). In der Absicht, beweglichen α -Wasserstoff in der Isocampholsäure nachzuweisen, wurden 4.7 g dieses Chlorids mit 1.4 ccm Brom (ber. 4 g) im Druckrohr auf 100° erhitzt. Nach 1 Stde. bereits war Entfärbung eingetreten; das Rohr enthielt starken Überdruck an Bromwasserstoff. Der positive Ausfall dieser Reaktion verliert jedoch seine Beweiskraft dadurch, daß inakt. Campholsäurechlorid (Sdp.₁₀ 88.2–89°), unter den gleichen Bedingungen mit Brom behandelt, ebenso reagiert.

Das Amid wurde aus dem Chlorid in üblicher Weise hergestellt. Das Rohprodukt erwies sich beim fraktionierten Auskochen mit Wasser als einheitlich. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser war der Schmp. bei 109–110° (korr.) konstant. Eine Mischprobe mit *cis*-Campholansäure-amid schmolz bei 113–116°.

0.1654 g Sbst.: 12.7 ccm N (19°, 724 mm).

$C_{10}H_{19}ON$ (169.2). Ber. N 8.28. Gef. N 8.55.

Die Krystalle hatten die Form lang zugespitzter, flacher Prismen. Auslöschungsschiefe auf der vorherrschenden Fläche 34°.

Das Anilid der inakt. Isocampholsäure schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin und dann aus verd. Alkohol bei 137–139° unter vorhergehendem Sintern, gemischt mit *cis*- α -Campholansäure-anilid aber schon bei 130°. Die gleiche Schmelzpunkt-Depression trat auch in Mischung mit *trans*- α -Campholansäure-anilid ein, womit die Verschiedenheit beider erwiesen ist.

0.1528 g Sbst.: 0.4380 g CO₂, 0.1307 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 7.8 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{16}H_{23}ON$ (245.2). Ber. C 78.30, H 9.45, N 5.71.

Gef. » 78.20, » 9.57, » 5.89.

214. Wilhelm Schneider und Edgar Kraft: Sulfo-essigsäure als Kondensationsmittel, IV.: Iso-acetovanillon.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. April 1922.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung beschreiben K. Brand und H. Collischonn¹⁾ die Bildung von 3-Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther-2.4 aus Pyrogallol-dimethyläther-1.3 und Essigsäure-anhydrid unter dem Einfluß von wenig konz. Schwefelsäure. Durch diese Veröffentlichung sehen wir uns veranlaßt, jetzt schon die Ergebnisse mitzuteilen, die wir inzwischen bei der Übertragung der Sulfo-essigsäure-Methode²⁾ auf das Guajacol erzielt haben.

¹⁾ J. pr. [2] 103, 333 [1922].

²⁾ vergl. B. 51, 1484, 2298, 2302 [1921].