

249. J. W. Brühl: Neuere Versuche über Camphocarbonsäure¹⁾.

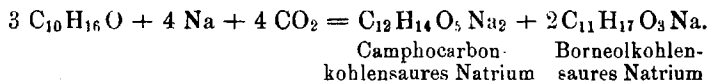
[VI Mittheilung.]

Inhalt: I. Neue Synthesen der Camphocarbonsäure. II. Verhalten der Natriumsalze der Camphocarbonsäure gegen Eisenchlorid. III. Löslichkeit der Camphocarbonsäureester in Alkalien und in Wasser; Hydrolyse. IV. Salzbildung bei Camphocarbonsäureestern.

(Eingegangen am 16. April 1903.)

I. Neue Synthesen der Camphocarbonsäure.

Es ist bereits eine ganze Reihe von Synthesen der Camphocarbonsäure bekannt, welche sämmtlich, direct oder indirect, vom Campher ausgehen und in einer Carboxylierung desselben bestehen, nämlich: 1. aus Campher mit Natrium und Kohlendioxyd²⁾, 2. aus Bromcampher³⁾ und 3. aus Dibromcampher⁴⁾ mittels derselben Agentien, 4. aus Cyancampher⁵⁾ durch Verseifung, 5. aus Bromcampher mit Magnesium und Kohlendioxyd⁶⁾. Von allen diesen Methoden ist die erste ökonomisch bei weitem die vortheilhafteste. Allein auch bei ihrer Anwendung wird nur ein Drittel des Camphers in Camphocarbonsäure übergeführt, während zwei Drittel in Borneol umgewandelt werden, da die Reaction sich nach folgendem Schema vollzieht⁷⁾:



Die Bildung des borneolkohlensauren Natriums beruht auf der reducirenden Wirkung des Natriummetalls. Ich habe daher schon früher versucht⁸⁾, diese Begleitreaction durch Hinzufügung von leicht reducibaren Substanzen und durch Anwendung von Bromcampher an Stelle von Campher zu unterdrücken, allein ohne jeden Erfolg. Es ist mir nun jetzt gelungen, diese anscheinend unlösbare Aufgabe zu lösen, und zwar indem ich anstatt des Natriummetalls eine Verbindung desselben mit einem hydrirbaren Radical anwandte. Diese

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte **24**, 3382, 3708 [1891]; **26**, 290 [1893]; **35**, 3510, 3619, 4030, 4113 [1902]; **36**, 668 [1903].

²⁾ H. Baubigny, Ann. chim. phys. [4] **19**, 221 [1870]; J. W. Brühl, diese Berichte **24**, 3382 [1891].

³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **24**, 3381 [1891].

⁴⁾ J. Kachler und V. Spitzer, Monatsh. f. Chem. **2**, 233 [1881].

⁵⁾ A. Haller, Compt. rend. **102**, 1477 [1886].

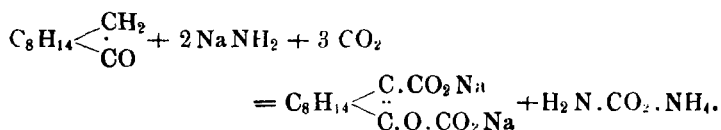
⁶⁾ N. Zelinsky, diese Berichte **36**, 208 [1903]; J. W. Brühl, loc. cit. 668.

⁷⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **24**, 3387 [1891].

⁸⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **24**, 3381 [1891].

Verbindung ist das erst neuerdings, dank der chemischen Grossindustrie, leicht zugänglich gewordene Natriumamid.

Natriumamid wirkt sehr leicht auf Campher ein. Das hierbei frei werdende Amidradical bemächtigt sich des aus dem Campher entbundenen Wasserstoffs und vereinigt sich mit demselben. In Gegenwart von Kohlendioxyd vollzieht sich diese Reaction mit besonderer Leichtigkeit, und zwar, wie sich aus dem erforderlichen Gewichtsverhältniss der Reagentien ergibt, in der Weise, dass nicht camphocarbonsaures, sondern camphocarbonkohlen-saures Natrium, neben carbaminsaurem Ammonium gebildet wird:



Wie ersichtlich, sollte hier aus dem Campher keinerlei Nebenproduct entstehen; in der That wird derselbe mittelst dieser Reaction glatt und vollständig in seine Carbonsäure umgewandelt.

Der Campher wirkt auf das Natriumamid innerhalb aller beliebigen indifferenten Medien ein. Als zweckmässigstes Lösungsmittel hat sich im vorliegenden Falle Benzol erwiesen.

Das Natriumamid muss in fein vertheiltem Zustande angewandt werden. Handelt es sich um mässige Quantitäten, so kann in ähnlicher Weise, wie ich neulich die Bereitung von Natriumstaub beschrieben habe¹⁾, auch das Amid verstäubt werden. Wegen des höheren Schmelzpunktes desselben erhitzt man unter Paraffinöl, bis zum schwachen Sieden desselben. Man muss dann so lange schütteln, bis die Temperatur beträchtlich gesunken ist (ca. 3—5 Minuten), da sonst das geschmolzene Natriumamid wieder zusammensintert. Bei guter Ausführung erhält man es so in Form eines äusserst feinen, grauen Staubes, welcher leicht herauszuspülen, vom Paraffinöl zu decantiren und mit Benzol, Petroläther etc. auszuwaschen ist. In diesem Zustande ist das Amid ganz besonders reactionsfähig. Bei Anwendung grösserer Mengen ist es zweckmässiger, die Zerkleinerung des Natriumamids durch gute Zerreibung im Mörser unter Petroläther oder dergl. zu bewirken.

Zur Darstellung der Camphocarbon-säure bringt man den in Benzol gelösten Campher in ein mit Rührwerk, weitem Luftkühler und Gaszuleitung versehenes Gefäss, setzt etwas mehr als die berechneten 2 Mol. fein zerkleinerten Natriumamids hinzu und erhitzt unter Einleiten von Kohlensäure zum Sieden. Die Reaction beginnt fast

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 35, 3516 [1902].

sofort; es bildet sich eine weisse, voluminöse Ausscheidung, und Ströme von carbaminsaurem Ammoniak entweichen, welches sich in dem Kühlrohr krystallinisch ansetzt. Man erhitzt unter Einleiten von Kohlensäure und beständigem, lebhaftem Rühren so lange, bis der Niederschlag sich nicht mehr zu vermehren scheint. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt, vom Benzol getrennt und die wässrige Lösung mit Salzsäure angesäuert. Unter Kohlensäureentwicklung fällt sofort schneeweisse Camphocarbonsäure aus, welche schon ohne weitere Reinigung bei 122—124° schmilzt und nach dem Umkrystallisiren den richtigen Schmp. 127—128° zeigt. Das Benzol enthält, ausser geringen Mengen etwa unangegriffen gebliebenen Camphers, nichts anderes.

Natriumamid wirkt auch auf *o*-Bromcampher in Benzollösung beim Kochen ein, jedoch sehr träge und unvollständig. Amidocampher entsteht hierbei nicht einmal in Spuren, sondern es scheidet sich unter Ammoniakentwicklung ein voluminöser, weisser Körper aus, welcher wahrscheinlich auch kein Natriumbromcampher, sondern nichts anderes als Natriumcampher ist. Denn lässt man das Natriumamid auf den Bromcampher in ätherischer Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von trockner Kohlensäure einwirken, so entsteht neben carbaminsaurem Ammonium ein weisser Niederschlag, dessen eiskalte, wässrige Lösung beim sofortigen Ansäuern einen Körper ausfallen lässt, welcher nicht aus Bromcamphocarbonsäure, sondern aus Camphocarbonsäure besteht. 11.6 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Bromcampher gaben 2.8 g rohe Camphocarbonsäure, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol Schmp. 125—126°, also ca. 30 pCt.

II. Verhalten der Natriumsalze der Camphocarbonsäure gegen Eisenchlorid.

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ habe ich die mannigfaltigen Farbreactionen, welche die freie Camphocarbonsäure einerseits und ihre Ester andererseits mit Eisenchlorid liefern eingehend beschrieben. Wieder andere und ebenfalls charakteristische Farbreactionen zeigen aber auch die Salze der Säure.

Die Camphocarbonsäure bildet, wie bekannt, zweierlei Arten von Natriumsalzen: ein monomolares, $C_{11}H_{15}O_3Na$, welches innerhalb dissociirender Medien, wie Wasser, Alkoholen etc., entsteht, und ein bimolares, $C_{22}H_{31}O_6Na$, das nur innerhalb schlecht oder nicht dissociirender Medien, wie Aether und Benzol, erzeugt wird²⁾. Jedes

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 36, 668 [1903].

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 35, 3516 [1902].

dieser Salze zeigt nun gegenüber dem Eisenchlorid ein besonderes Verhalten.

Das monomolare Salz, $C_{11}H_{15}O_3Na$, ist in Wasser und Methylalkohol sehr leicht, in Aethylalkohol schwerer löslich. Eine gesättigte Lösung in Methylalkohol giebt auf Zusatz eines Tropfens 1-procentigen, methylalkoholischen Eisenchlorids (wasserfrei) sofort eine rein violette Färbung, welche sich allmählich noch vertieft und auch beim Kochen beständig ist. Auf Zusatz von Wasser findet fast momentane Entfärbung statt. Verdünnte, methylalkoholische Lösungen zeigen das nämliche Verhalten. Aethylalkoholische Lösungen, concentrirte wie verdünnte, reagiren mit äthylalkoholischem Eisenchlorid in derselben Weise, nur ist die Färbung blaviolett; sie ist ebenfalls, auch beim Kochen, beständig und verschwindet auf Zusatz von Wasser sofort.

In Benzol ist das monomolare Salz, $C_{11}H_{15}O_3Na$, sehr wenig löslich, selbst in der Wärme. Auf Zusatz von benzolischem Eisenchlorid erfolgt keine Farbreaction.

Das bimolare Salz, $C_{22}H_{31}O_6Na$, besitzt, wie ich unlängst mittheilte, die bemerkenswerthe Eigenschaft, in Benzol, auch in der Kälte, reichlich löslich zu sein¹⁾. Um sein Verhalten gegenüber Eisenchlorid kennen zu lernen, wurde eine nur ca. $\frac{1}{40}$ -normale Lösung hergestellt. Zu dem Zwecke wurde zu 0.065 g (ca. $\frac{1}{400}$ At.) in Staubform gebrachten und unter ca. 100 ccm trockenem Benzol befindlichem Natrium 1.125 g (ca. $\frac{1}{200}$ Mol.) reine, krystallisirte Camphocarbonsäure hinzugefügt. Da in dieser starken Verdünnung sich selbst der feinste Natriumstaub nur sehr langsam löst, wurde unter Feuchtigkeitsabschluss kurze Zeit auf etwa 30—40° erwärmt, bis alles Natrium verschwunden war. Eine stärkere Erwärmung wurde vermieden, um tautomeren Umwandlungen zu begegnen. Aus eben demselben Grunde wurde auch eine so starke Verdünnung angewandt, welche eine gewisse Stabilität des Systems gewährleistet. Zu dieser Lösung setzte man 0.16 g (ca. $\frac{1}{1200}$ Mol.) wasserfreies Eisenchlorid hinzu und schüttelte im verkorkten Kolben bis zur Auflösung des Chlorids. Die Flüssigkeit nahm hierbei einen in dicker Schicht ganz schwach bräunlich erscheinenden Ton an, zweifellos von einer geringen Menge gebildeten Eisenoxyds herrührend, da sich bei der Verstäubung des Natriums eine oberflächliche Oxydation desselben nicht vermeiden lässt.

Beim Erwärmen dieser in dünner Schicht nahezu farblosen Flüssigkeit im Probirglas erfolgte nun eine nach und nach immer mehr sich vertiefende Violettfärbung, welche beim Kochen sehr intensiv wurde, beim Erkalten aber wieder allmählich verblasste und schliesslich voll-

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 35, 3517 [1902].

kommen verschwand. Diese überraschende Farbenentwicklung durch Erwärmen bis zu dem Maximum in der Siedetemperatur und das Abklingen bis zur Farblosigkeit beim Erkalten konnte mit ein und derselben Probe beliebig oft wiederholt werden.

Zu einer anderen Probe der obigen Flüssigkeit wurden einige Tropfen Methylalkohol hinzugefügt. Es entwickelte sich rasch eine grünliche Färbung, welche beim Erhitzen in ein intensives Blau überging und beim Erkalten wieder abblasste. Auch dieses Farbenspiel liess sich beliebig oft wiederholen. Zusatz von Aethylalkohol bewirkte die gleichen Erscheinungen, jedoch waren die Farbtöne weniger schön.

Eine Erklärung für die hier geschilderten, gewiss recht merkwürdigen Farbenreactionen, welche das monomolare und das bimolare Natriumsalz liefern, ergibt sich unschwer aus den in der vorigen Mittheilung beschriebenen Erfahrungen an der freien Camphocarbonsäure und ihren Estern. Das monomolare Salz, $C_{11}H_{13}O_3Na$, ist in alkoholischen Lösungen unzweifelhaft in der Enolform, $C_8H_{11} \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{Na} \\ \text{C} \cdot \text{OH} \end{matrix}$,

vorhanden und giebt aus diesem Grunde mit Eisenchlorid sofort ein farbiges (violette) Eisensalz. Zusatz von Wasser bewirkt eine Ionisation der Carboxylgruppe und damit ein Abfangen des Enoleisens, also Entfärbung. Wegen der äusserst geringen Löslichkeit des monomolaren Natriumsalzes in Benzol ist es ungewiss, ob hierauf das Ausbleiben einer Farbreaction in diesem Medium beruht oder auf dem ketisirenden Einfluss des Benzols. Ganz frappant tritt dieser Einfluss bei dem bimolaren Natriumsalz, $C_{22}H_{31}O_8Na$, in Erscheinung. Dieses in Benzol leicht lösliche Salz befindet sich bei gewöhnlicher Temperatur in dieser Lösung in Ketoform und giebt daher mit anwesendem Eisenchlorid keine Farbreaction. Hier zeigt sich nun sehr schön die enolisirende Wirkung der Temperatursteigerung durch die beim Erwärmen sich entwickelnde, in der Siedehitze ein Maximum erreichende und beim Abkühlen wieder verblassende Violett färbung. Zusatz von Alkoholen bewirkt die Enolisirung noch leichter, zum Theil schon in der Kälte (Grünfärbung), viel rascher beim Erwärmen (Blaufärbung). Beim Erkalten wirkt auch hier wieder das im grossen Ueberschuss vorhandene Benzol ketisirend, also entfärbend.

Die vorstehend beschriebenen Versuche mit den beiden Natriumsalzen der Camphocarbonsäure eignen sich also nicht allein, wie die früher für die freie Säure und deren Ester mitgetheilten, zur Demonstration des enolisirenden, ketisirenden und ionisirenden Einflusses der Lösungsmittel, sondern auch noch zur Vorführung des Temperatureinflusses bei tautomeren Umwandlungen.

III. Löslichkeit der Camphocarbonsäureester in Alkalien und in Wasser; Hydrolyse.

In früheren Mittheilungen¹⁾ habe ich über das verschiedenartige Verhalten der homologen Ester der Campbocarbonsäure gegen Alkalien berichtet. Während der Amylester in Laugen ganz unlöslich ist, löst sich der Aethylester partiell in concentrirten, der Methylester aber momentan und vollständig in der molaren Menge verdünnter $\frac{1}{1}$ -normaler Alkalilaugen. In Folge einer freundlichen Zuschrift des Hrn. W. Ostwald, nach welcher diese auffallenden Erscheinungen sich auf grosse Unterschiede in der Wasserlöslichkeit der Ester zurückführen lassen dürften, habe ich den Gegenstand etwas weiter verfolgt.

1 Tropfen (ca. 0.05 g) des Methylesters wurde mit 20 ccm Wasser in einer Stöpselflasche anhaltend geschüttelt. Ein Theil des Esters löste sich hierbei zusehends und schnell auf, jedoch blieb die Flüssigkeit opalescirend und die Oberfläche derselben, sowie des Glases mit einer dünnen Oelhaut bedeckt, welche erst nach mehreren Tagen verschwand. Die Löslichkeit des Methylesters in Wasser ist also kleiner als 2.5 : 1000, schätzungsweise etwa 1 : 1000. Genauer liess sich diese Bestimmung wegen der Schwierigkeit der Beobachtung dünner Oelschichten nicht ausführen. Eine Farbreaction mit Eisenchlorid lieferte weder die durch ein genässtes Doppelfilter gegossene, noch auch die unfiltrirte Flüssigkeit, auch nicht auf Zusatz von Alkohol. In solcher Verdünnung lässt sich also die Anwesenheit des Esters auch durch die Eisenchloridreaction nicht mehr feststellen, ebenso wenig aber durch die Lakmusfärbung. Denn während feuchtes Lakmuspapier durch den reinen Methylester sofort intensiv geröthet wird, reagirt die verdünnte, wässrige Lösung im frischen Zustande auf empfindliches Lakmuspapier nicht. Erst nach einigen Stunden wird das Papier schwach geröthet, ein Zeichen, dass Hydrolyse und Bildung einer stärkeren Säure — Camphocarbonsäure — begonnen hat. Diese Hydrolyse verläuft aber bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich langsam, denn die opalescirende Flüssigkeit ist auch nach 3 Tagen noch nicht vollkommen klar; allmählich klärt sie sich indessen, und nunmehr werden zarte, in der Flüssigkeit schwebende Nadelchen von Camphocarbonsäure sichtbar.

In der nämlichen Weise wurde 1 Tropfen (ca. 0.05 g) Amylester mit 20 ccm Wasser geschüttelt. Eine Auflösung ist nicht bemerkbar; die Menge der in dem Wasser suspendirten Oeltröpfchen scheint auch nach 3 Tagen unvermindert, und die Flüssigkeit reagirt nach dieser Zeit ebensowenig wie im frischen Zustande auf Eisenchlorid oder auf Lakmuspapier. Auch nach mehrwöchentlichem Stehen, unter öfterem Durchschütteln, ist eine merkliche Auflösung nicht feststellbar.

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **35**, 3512 ff. und 4119 [1902].

Der Amylester ist sonach in der That sehr viel schwerer in Wasser löslich, und auch schwerer verseifbar als der Methyl ester; von derselben Grössenordnung muss also nach dem Massengesetze auch die Alkalilöslichkeit dieser Ester sein.

Aus der Lösung des camphocarbonsauren Methyls in der molaren Menge $\frac{1}{10}$ -Alkalilauge fällt der Ester nicht nur, wie ich schon früher mittheilte, durch Verdünnung mit Wasser aus (Hydrolyse), sondern auch durch Abkühlung auf ca. -10° , also durch Verminderung der Wasserlöslichkeit bei niederer Temperatur.

Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur findet wieder klare Lösung statt. Auch durch Einwerfen einiger Kochsalzkörnchen in die Lösung des Methyl esters in Normallauge wird der Ester ausgefällt.

Vermindert man also das Lösungsvermögen des Wassers gegenüber dem Methyl ester, sei es durch Wärmeentziehung, sei es durch Einführung einer kleinen Salzmenge, so verschwindet der Unterschied in dem Verhalten des Methyl- und des Amyl-Esters der Camphocarbonsäure gegenüber wässrigen Alkalien — es sind dann alle beide Ester alkaliumlöslich.

IV. Salzbildung bei Camphocarbonsäureestern.

In den früheren Mittheilungen und in der vorliegenden habe ich die verschiedenen Natrium- und Eisen-Salze, welche die Ester der Camphocarbonsäure liefern, und von denen die einen in dissociirenden Medien (Wasser, Alkoholen), die anderen in nicht dissociirenden (Aether, Benzol, Petroläther) löslich sind, behandelt. Der Vollständigkeit halber wurde die Untersuchung der Salzbildung noch etwas weiter ausgedehnt.

Zunächst wurde geprüft, ob der Methyl ester in einem nicht dissociirenden Medium mit Ammoniak ein Salz zu bilden vermag.

5.25 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) camphocarbonsaures Methyl wurden in 50 ccm Benzol (über Natrium getrocknet) gelöst und in die Lösung sorgfältig getrocknetes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung blieb vollkommen klar. Man könnte nun versucht sein, hieraus ohne weiteres zu schliessen, dass ein Ammoniumsalz nicht entsteht, um so mehr, als schon durch meine bisherigen Untersuchungen mit Bestimmtheit nachgewiesen war, dass die Camphocarbonsäureester keine Enole, sondern Ketoformen sind und nach den bisherigen Erfahrungen nur die Enole Ammoniumsalze, und zwar in der Regel krystallisirte, liefern, nicht aber die Ketoformen. Dass aber eine solche Schlussfolgerung voreilig wäre, ergibt sich aus dem Umstande, dass metallisches Natrium aus camphocarbonsaurem Methyl in Benzollösung ein Salz der Enolform sich herausbildet, welches in dem Benzol vollkommen gelöst bleibt. Genau so wie das metallische Natrium könnte

auch das Ammoniak enolisirend wirken und ein benzollösliches Salz bilden. Da nun diese enolartigen Natriumsalze, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, sich leicht in die krystallisirten *O*-Benzoylderivate überführen lassen, bot es keine Schwierigkeit, mit aller Sicherheit zu entscheiden, ob ein Ammoniumsalz (welches eventl. zersetzlich und nicht isolirbar sein konnte) entstanden war oder nicht. Zu dem Zwecke wurde die mit Ammoniak gesättigte Lösung mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid einige Stunden digerirt. Nach der Entfernung des unangegriffenen Benzoylchlorids und der üblichen Verarbeitung blieb eine nicht krystallisirende Flüssigkeit zurück, welche sich in Normalkalilauge löste. die charakteristischen Eisenchloridreactionen lieferte und durch Salzsäure glatt in Camphocarbonsäure verseift wurde — also aus unverändertem, camphocarbonsaurem Methyl bestand —. Das Ammoniak ist demnach nicht im Stande, diesen Ester in Benzollösung zu enolisiren und ein Salz zu bilden — ganz im Gegensatz zum metallischen Natrium.

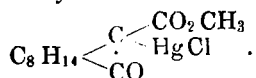
Zur Prüfung, ob Quecksilbersalze darstellbar sind, wurde $\frac{1}{40}$ Mol. (5.25 g) des Methylesters, gelöst in 60 ccm Benzol, mit $\frac{1}{40}$ At. (0.6 g) Natriumstaub bis zur klaren Lösung erwärmt und dann $\frac{1}{80}$ Mol. (3.4 g) Quecksilberchlorid in ca. 100 ccm trockenem Aether zugefügt. Weder in der Kälte, noch nach längerem Kochen trat eine Ausscheidung von Chlornatrium ein, ebenso wenig, als der Aether abdestillirt und nun in Benzollösung erhitzt wurde. Auch nach Verjagung dieses Lösungsmittels und Ersetzung durch Xylol war bei Siedetemperatur eine Umsetzung nicht erfolgt. Gleich resultatlos verliefen entsprechende Versuche mit Quecksilber-Bromid und -Jodid. — Dieses Ergebniss war ziemlich unerwartet, nachdem früher eine so prompte Umsetzung zwischen camphocarbonsaurem Methyl und Eisenchlorid in Benzollösung beobachtet worden war²⁾. — Es dürfte hier wohl nicht allein der bekannte Umstand maassgebend sein, dass die Quecksilbersalze am allerwenigsten zur Ionisation geneigt sind — denn auch das Eisenchlorid wird wohl in Benzollösung schwerlich ionisirt sein —, sondern auch ein Widerstand des Quecksilbers zur Bildung von Enolsalzen

In wässriger Lösung lässt sich jedoch ein Quecksilbersalz erhalten. $\frac{1}{20}$ Mol. (10.5 g) camphocarbonsaures Methyl werden in $\frac{1}{2}$ Mol. (50 ccm) $\frac{1}{1}$ -Kalilauge gelöst und unter Turbiniren mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction titrirt. Es wird ziemlich genau die $\frac{1}{20}$ Mol. Quecksilberchlorid entsprechende, also für den Eintritt von HgCl erforder-

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 35, 4038 [1902].

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 36, 672 [1903].

liche Menge (13.5 g), verbraucht, und ein schwach gelblich gefärbter, halbfester Niederschlag scheidet sich aus. Nach dem Abpressen auf Thon wurde er in Aceton, worin er leicht löslich ist, aufgenommen und, da er nicht krystallisierte, mit Wasser wieder ausgefällt. Der Körper verflüchtigt sich langsam schon beim Trocknen im Wasserbade und wurde wegen seiner wenig einladenden Eigenschaften nicht analysirt. Vielleicht besteht er aus dem Salze der Ketoform,



Zu ähnlichen Ergebnissen führten Versuche zur Darstellung des Kupfersalzes. $\frac{1}{100}$ At. (0.23 g) Natriumstaub wurden mit $\frac{1}{100}$ Mol. camphocarbonsaurem Methyl in Benzol gelöst und hierzu — da sowohl das Chlorid wie das Bromid des Kupfers in kaltem Benzol und Aether sehr schwer löslich ist — $\frac{1}{200}$ Mol. (1.12 g) wasserfreies Kupferbromid in Substanz hinzugefügt. Beim Kochen färbte sich die Flüssigkeit durch Auflösung des Kupferbromids bräunlich, aber sonst trat keinerlei Reaction ein.

Während also das Natriumcamphocarbonsäuremethylat sich in Benzollösung mit Kupferbromid ebenso wenig wie mit den Quecksilberhalogeniden umsetzt, erfolgt in methylalkoholischer Lösung, also in einem dissociirenden Medium, eine sofortige Reaction. Fügt man die berechnete Menge absolut-methylalkoholisches Natriummethylat (1 Mol.) zu einer eben solchen Lösung von Camphocarbonsäuremethylat (1 Mol.) und setzt sogleich $\frac{1}{2}$ Mol. entwässertes Kupferchlorid in Methylalkohol hinzu, so entsteht ein voluminöser, hellgrüner Niederschlag, welcher neben der Kupferverbindung Kochsalz enthält. Aus dem mit Methylalkohol ausgewaschenen und im Vacuum auf Thon getrockneten Niederschlage lässt sich das Kupfersalz mit Benzol oder Aether leicht ausziehen und wird aus diesen Lösungen durch Petroläther wieder ausgefällt. Es wurde jedoch nicht krystallisirt erhalten.

Versuche, durch Benzoylirung dieses Kupfersalzes und des vorher beschriebenen Quecksilbersalzes zu *C*-Acylderivaten, welche bisher auf keine Weise darzustellen waren¹⁾, zu gelangen, blieben erfolglos, ebenso wenig entstand aber hierbei das *O*-Benzolat.

Bei diesen Versuchen habe ich mich der trefflichen Hülfe des Hrn. Dr. A. Bühner zu erfreuen gehabt.

Heidelberg, April 1903.

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 35, 4030 [1902].