

dem Passus, und namentlich aus dem hier gesperrt gedruckten Satze, hervorgeht. (Journ. für prakt. Chem. [2] **71**, 504 [1905].

»... es dürfte daher der Gomberg'sche Kohlenwasserstoff, Tschitschibabins Annahme entsprechend, partiell dissoziiertes Hexaphenyläthan sein. Der partiellen Dissoziation entspräche die gelbe Farbe. Die Umwandlung zum Ullmann'schen Kohlenwasserstoff unter dem Einfluß von Säure könnte dann . . . durch Polymerisation der dissoziierten Anteile des Hexaphenyläthans infolge der freien Affinität in *p*-Stellung zum Methylkohlenstoffatom erfolgen, wonach stets neue Anteile des Hexaphenyläthans dissoziieren und umgewandelt werden müßten . . .«

Dabei ist noch zu bemerken, daß Tschitschibabin Hexaphenyläthan nur in dem Sinne als dissoziiert auffaßt, »als man überhaupt annehmen kann, daß die reagierenden Stoffe schon an entsprechenden Stellen der Molekel gespalten erscheinen, sei es in Ionen, sei es auf andere Art« (diese Berichte **37**, 4712 [1904]), während ich für die Substanz im statischen Zustand einen Gleichgewichtszustand zwischen gelbem, monomolekularem Triphenylmethyl und farblosem Hexaphenyläthan annahm.

Da diese Auffassung, zu der ich durch meine Benzolsubstitutionstheorie gelangte, neuerdings mehr und mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt, so lege ich Wert auf vorliegende Feststellung.

Auch bedarf somit die von Schmidlin zitierte Bemerkung Gomberg's (diese Berichte **40**, 1880 [1907]), daß außer Tschitschibabin alle diejenigen, die sich an der Diskussion beteiligten, die Existenz zweier Triphenylmodifikationen (einer farblosen und einer gefärbten) übersehen haben, einer Einschränkung.

Fleet (Hampshire), Juli 1908.

#### 464. Gust. Komppa und S. V. Hintikka: Über Dehydrocamphenylsäure resp. Dehydro-oxycamphenylsäure.

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Bei der Darstellung der Apocamphersäure durch Oxydation des Camphens mit verdünnter Salpetersäure<sup>1)</sup> entsteht, wie schon Jagelki<sup>2)</sup> beobachtete, in kleiner Menge (ca. 1%) eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure. Nach Jagelki ist die Säure ungesättigt. Er nimmt aber doch an, daß sie identisch mit der Dehydro-camph-

<sup>1)</sup> Marsh und Gardner, Journ. Chem. Soc. **69**, 74 [1896]; Bredt und Jagelki, Chem.-Ztg. **20**, 842 [1896] und W. Jagelki, Dissertation, Bonn 1897.

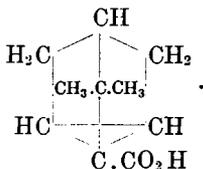
<sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 1498 [1899].

nylsäure von Wagner<sup>1)</sup> wäre. Da aber die letztgenannte Säure vollständig gesättigt ist, so steht die Annahme von Jagelki nicht im Einklang mit der Ungesättigtheit seiner Säure. Übrigens hatte Hr. Jagelki die Säure in so kleinen Mengen zur Verfügung, daß er ihre Eigenschaften nicht eingehender untersuchen konnte.

Da der eine von uns bedeutende Quantitäten Apocamphersäure durch obige Oxydationsmethode hatte darstellen lassen, so standen ihm auch größere Mengen von oben genannten flüchtigen Säure zur Verfügung. Wir haben daher beschlossen, diese flüchtige Säure näher zu untersuchen, um dadurch auch die Frage über die Identität dieser Säure mit der Wagnerschen Dehydrocamphenylsäure definitiv zu entscheiden.

Wie aus dieser Untersuchung hervorgeht, ist auch die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure von Jagelki vollständig gesättigt und, so weit man dies nach den kurzen Angaben von Wagner (loc. cit.) und seinen Schülern<sup>2)</sup> beurteilen kann, identisch mit der Dehydrocamphenylsäure (= Dehydro-oxycamphenylsäure) und auch mit der Säure, die M. Konowalow<sup>3)</sup> durch Erhitzen eines Nitrierungsproduktes des Camphens,  $C_{10}H_{15}NO$ , mit verdünnter Schwefelsäure erhalten hatte.

Wie aus den unten angegebenen refraktometrischen Bestimmungen beim Äthylester hervorgeht, ist die Säure tricyclisch, und es wäre wohl auch richtiger, sie als Tricyclensäure von folgender Formel<sup>4)</sup> zu bezeichnen<sup>5)</sup>:



Die mit Wasserdämpfen überdestillierbaren Oxydationsprodukte des Camphens wurden aus dem salpetersäurehaltigen, mit Kochsalz gesättigten Destillat 3—4-mal mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und aus dem öligen Rückstand die Jagelkische Säure mit konzentrierter Sodalösung extrahiert. Die Sodalösung wurde erst mit Äther gewaschen,

1) Chem. Zentralblatt 1897, I, 1056.

2) Moycho und Zienkowski, Ann. d. Chem. 340, 53 [1905].

3) Chem. Zentralblatt 1907, I, 42.

4) Vergl. Semmler, Die ätherischen Öle II, 90.

5) Versuche, die Säure in den Kohlenwasserstoff Tricyclen zu verwandeln, sind im Gange.

dann mit Salzsäure angesäuert und die freigemachte organische Säure in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb sie als eine krystallinisch erstarrende Masse zurück. Sie wurde auf Tonplatten gestrichen und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert.

So erhält man glänzende Täfelchen, die bei  $148^{\circ}$  schmelzen. Die Wagnersche Säure schmilzt bei  $147.5\text{--}148^{\circ}$  und die Konowalowsche bei  $148.5\text{--}149^{\circ}$ .

0.0996 g Sbst.: 0.2634 g  $\text{CO}_2$ , 0.0772 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 72.22, H 8.51.

Gef. » 72.13, » 8.66.

0.0687 g Sbst. brauchten 4.24 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge zur Neutralisation; für eine einbasische Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  ber. 4.13 ccm.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und sehr schwer in Wasser. Bei  $15^{\circ}$  löst sich 1 Teil Säure in 5400 Tln. Wasser. Die Sodalösung der Säure entfärbt Kaliumpermanganat nicht.

Die Säure destilliert unter gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt bei  $262\text{--}264^{\circ}$ .

Die Ammoniumsazlölösung der Säure gab mit Silbernitrat eine weiße, voluminöse Fällung des in trockenem Zustand lichtbeständigen Silbersalzes:

0.1712 g Sbst.: 0.0673 g Ag.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CO}_2\text{Ag}$ . Ber. Ag 39.53. Gef. Ag 39.32;

mit Bleiacetat ein krystallinisches Bleisalz, das in heißem Wasser etwas löslich ist. Unter dem Mikroskop: kurze, spitzige Nadeln.

0.1141 g Sbst. bei  $130^{\circ}$ : 0.0070 g  $\text{H}_2\text{O}$  und nach dem Glühen: 0.0447 g PbO.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  6.29, Pb 36.03.

Gef. » 6.14, » 35.84.

Mit Mercurichlorid entstand eine weiße, krystallinische Fällung, die beim Kochen sich löste und beim Erkalten sich in kleinen Blättchen abschied:

mit Ferrichlorid ein dunkelgelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen löste und beim Erkalten sich wieder aus der Lösung in kurzen, gelben Nadelchen abschied;

mit Kupferacetat eine hellgrüne, amorphe Fällung, die sich beim Erwärmen nicht löste;

mit Calcium-, Barium- und Magnesiumchlorid keine Fällung.

Das Calciumsalz wurde durch Kochen der in Wasser suspendierten Säure mit aufgeschlämtem Calciumcarbonat dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0.0771 g Sbst. bei  $130^{\circ}$ : 0.0101 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0955 g Sbst.: 0.0300 g  $\text{CaSO}_4$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  12.74, Ca 9.43.

Gef. » 13.10, » 9.21.

Der Äthylester der Säure,  $C_9H_{13}.CO_2C_2H_5$ , wurde aus dem feingepulverten, trocknen Silbersalz durch Kochen mit etwas überschüssigem Äthyljodid in Benzollösung auf dem Wasserbad dargestellt. Das Reaktionsprodukt siedete vom Anfang bis zum Ende zwischen  $100-101^\circ$  unter 10 mm Druck.

0.1724 g Sbst.: 0.4702 g  $CO_2$ , 0.1383 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{18}O_2$ . Ber. C 74.15, H 9.36.

Gef. » 74.36, » 9.01.

Der Ester bildet eine wasserklare Flüssigkeit von intensivem Estergeruch.  $D^{20} = 1.0143$ .  $n_D^{20} = 1.47299$ . Mol.-Refr. **53.70**, während für einen gesättigten, tricyclischen Ester  $C_{12}H_{18}O_2$  **53.50** sich berechnet.

Der Ester gab nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali die unveränderte Säure vom Schmp.  $148^\circ$  zurück.

Der Äthylester der Konowalowschen Säure, aus Säurechlorid und Alkohol dargestellt, hatte  $D^{16.5} = 1.0215$  und  $n_D^{16.5} = 1.47446$ .

Das Amid unserer Säure,  $C_9H_{13}.CO.NH_2$ , konnte nicht durch Einwirkung von Ammoniak auf den Äthylester erhalten werden, wohl aber durch Erwärmen der Säure auf dem Wasserbad mit Phosphortrichlorid und durch Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in konzentriertes, gut abgekühltes Ammoniak. Nach Umkrystallisation aus Benzol erhält man dünne, glänzende Blättchen, die bei  $114.5^\circ$  schmelzen.

0.0978 g Sbst.: 7.0 ccm N ( $18^\circ$ , 758 mm).

$C_{10}H_{15}NO$ . Ber. N 8.50. Gef. N 8.28.

Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. Es löst sich auch in Äther.

Das Amid der Konowalowschen Säure hatte den Schmp.  $114.5-115.5^\circ$  und dieselben Löslichkeitsverhältnisse.

Das Anilid der Säure,  $C_9H_{13}.CO.NH.C_6H_5$ , wurde durch Einwirkung von rohem Säurechlorid auf die Chloroformlösung von Anilin dargestellt. Aus wasserhaltigem Alkohol krystallisiert es in kurzen, feinen Nadeln, die bei  $102-103^\circ$  schmelzen.

0.2140 g Sbst.: 11.0 ccm N ( $19^\circ$ , 760 mm).

$C_{16}H_{19}NO$ . Ber. N 6.07. Gef. N 5.93.

Es ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser und sehr schwer in kaltem Wasser.

Helsingfors (Finnland), im Juli, Laborat. des Polytechnikums.