

Um die Eigentümlichkeiten der Farbe-Kurven und ihre Beziehung zu den Mercerisationsgraden schärfer hervortreten zu lassen, habe ich die Ergebnisse dieser Untersuchung in vorstehender Zeichnung graphisch wiedergegeben. Hierbei wurden statt der Werte A (die summare Färbung) die Werte I (Intensitätszunahme)

$$I = A - 1$$

zum Aufbau der Kurven verwandt. Voraussichtlich rechnet man dann mit Größen, die nur von der Mercerisation abhängig sind.

Die Tabelle zeigt:

1. Durch substantive Farbstoffe können die Mercerisationsgrade nachgewiesen werden.

2. Die Farbstoffe verschiedener chemischer Gruppen nehmen nicht gleiche Stellungen in dem Systeme ein; während die freie Base die kleinen Mercerisationsgrade (1—9) noch scharf anzeigt, beginnt die Intensitätszunahme für eine andere Körpergruppe der Farbstoffe — die sogenannten substantiven Farbstoffe — erst gegen 9% Natronlauge und steigt von da allmählich einem Maximum entgegen, welches über 25% Natronlauge zu liegen kommt.

3. Bei  $a-a'$ , wo das molekulare Verhältnis des Natronhydrats zur Cellulose gleich 1:1 gefunden wird<sup>1)</sup>, macht die Kurve nicht Halt, sondern steigt ungestört weiter an (II).

Moskau. Drei-Berge-Manufaktur, 12./25. Oktober 1910.

## 528. J. Houben und Hans Doescher: Hydropinen-carbonsäurealdehyd und Hydropinen-carbonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. November 1910.)

Schon vor längerer Zeit haben wir Versuche begonnen, das Chloratom im Bornylchlorid, Pinenchlorhydrat, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat unter Anwendung möglichst gelinde einwirkender Mittel durch verschiedene Reste zu ersetzen, um auf diese Weise eine Charakterisierung der einzelnen Chloride zu erzielen.

Zunächst versuchten wir den Ersatz des Chlors im Pinenchlorhydrat durch Carboxyl mit Hilfe der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Hydropinen-magnesiumchlorid. Die so gewonnene Hydropinen-carbonsäure zeigte indessen sehr geringe Krystallisationsfähigkeit, während zur Darstellung von Derivaten der Säure, z. B. des Anhydrids,

<sup>1)</sup> W. Vieweg, diese Berichte 40, 3876 [1907].

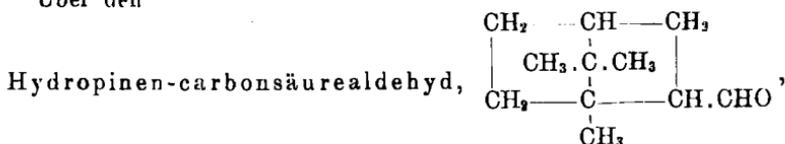
Amids, Anilids usw., wieder Anwendung höherer Temperatur nötig war, die wir zur Vermeidung von Umlagerungen nach Möglichkeit ausschließen wollten.

Aussichtreicher schien der Versuch, als es uns gelang, das Halogen durch die Aldehydgruppe CHO bei einer den Siedepunkt des Äthers kaum übersteigenden Temperatur zu substituieren. Denn die große Reaktivität des Hydropinen-carbonsäurealdehyds erlaubte uns, bei gewöhnlicher Temperatur eine Anzahl seiner Abkömmlinge darzustellen. Besonders interessierte uns auch die Säure, die aus dem Hydropinen-carbonsäurealdehyd durch Oxydation zu gewinnen ist. Um hierbei jede Umlagerung möglichst auszuschließen, oxydierten wir den Aldehyd, indem wir ihn eine Zeitlang der Luft aussetzten. Die gewonnene Säure ließ sich weit besser krystallisieren als die direkt aus Pinenchlorhydrat dargestellte und zeigte einen um 16° höheren Schmelzpunkt. Es hat überhaupt nach unseren inzwischen fortgeschrittenen Untersuchungen auch des Isobornylchlorids und Camphenchlorhydrats den Anschein, als bestehe die Hydropinencarbonsäure aus einem Gemisch von zwei Isomeren. Da wir aber das Pinenchlorhydrat für einheitlich ansehen, müßte seine partielle Umlagerung in Betracht gezogen werden, die eventuell vielleicht schon bei der Bildung der Magnesiumverbindung eintreten könnte. Denn da sich infolge der die Grignard'sche begleitenden Frankland-Würtz'schen Reaktion eine bestimmte Menge wasserfreies Magnesiumchlorid bildet, sind trotz der Abwesenheit von Wasser die Bedingungen zu einer Umlagerung durchaus nicht so völlig vermieden, wie gewöhnlich bei dieser Reaktion angenommen zu werden scheint.

Um uns weitere Aufschlüsse über die Hydropinencarbonsäure zu verschaffen, haben wir sie noch auf einem dritten Wege gewonnen, nämlich durch Verseifung analysenreinen Äthylesters, wie wir ihn aus Hydropinen-magnesiumchlorid und Kohlensäure durch nachfolgende Veresterung erhielten. Hier aber trat wieder der merkwürdige Umstand ein, daß wir in keiner Weise reine Säure aus dem Ester gewinnen konnten, obschon dieser selbst nach vielfachen Fraktionierungen sich durchaus einheitlich verhielt und scharfe Analysenwerte gab.

#### Experimentelles.

Über den



haben wir bereits einige Angaben gemacht und sein Oxim und Semi-

carbazon beschrieben<sup>1)</sup>. Es ist uns jetzt gelungen, auch den Aldehyd selbst analysenrein zu gewinnen. Die Darstellungsmethode haben wir etwas verbessert:

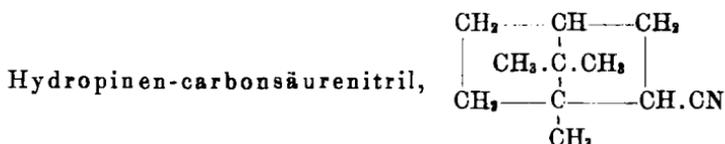
100 g Pinenchlorhydrat werden mit 13 g Magnesiumspänen und 100 g Äther in der bekannt gegebenen Weise<sup>2)</sup> zur Reaktion gebracht und mit 25 g *N*-Methylformanilid nur 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Zersetzung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure schüttelt man vier Mal mit Äther aus und scheidet aus der ätherischen Lösung durch Stehenlassen mit Natriumbisulfitleösung den Aldehyd ab. Man gewinnt 58—60 g der Bisulfitleverbindung des Aldehyds in weißen, fettartig glänzenden Blättchen.

Zur Darstellung des freien Aldehyds wurde ein Teil der Bisulfitleverbindung durch Kochen mit Wasser zersetzt, die abgeschiedene weiße Masse auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure in Wasserstoff-Atmosphäre getrocknet. Dann wurde der Aldehyd zwischen zwei Uhrgläsern sublimiert und das Sublimat unter Verwerfung des zuerst übergegangenen Anteils sofort analysiert.

0.0970 g Sbst.: 0.2818 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O. — 0.1141 g Sbst.: 0.3320 g CO<sub>2</sub>, 0.1093 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 79.46, H 10.92.  
Gef. » 79.23, 79.36, » 11.03, 10.72.

Bei vorsichtiger Sublimation erhält man weiße Nadeln, anderenfalls eine amorphe weiße Masse. Der Schmelzpunkt wurde zu 131° gefunden (Thermometer in der schmelzenden Masse).



4 g Hydropinen-carbonsäure-aldoxim<sup>3)</sup> werden mit 15 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die erkaltete Lösung zur Entfernung der Essigsäure mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und ausgeäthert. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten des Äthers einen gelblichen Krystallbrei, der aus 60-prozentigem Weingeist krystallisiert. So erhielt man 2.9 g des Cyanids statt der berechneten 3.5 g in kleinen Nadeln vom Schmp. 163°.

0.1331 g Sbst.: 0.3939 g CO<sub>2</sub>, 0.1240 g H<sub>2</sub>O. — 0.1464 g Sbst.: 10.8 ccni N (16°, 771 mm).

<sup>1)</sup> J. Houben und Hans Doescher, diese Berichte **40**, 4576 [1907].

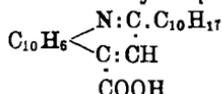
<sup>2)</sup> J. Houben, diese Berichte **38**, 8799 [1905]; **39**, 1701 [1906]. — J. Houben und H. Doescher, diese Berichte **39**, 3503 [1906].

<sup>3)</sup> J. Houben und H. Doescher, diese Berichte **40**, 4579 [1907].

$C_{11}H_{17}N$ . Ber. C 80.87, H 10.52, N 8.60.  
Gef. » 80.71, » 10.42, » 8.72.

Das Cyanid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Unter vermindertem Druck erhitzt, sublimiert es. 50-prozentige Essigsäure kann neben verdünntem Alkohol als Krystallisationsmittel dienen.

$\beta$ -Naphtho-cinchoninsäure aus Hydropinen-carbonsäurealdehyd,



Das Doebnersche Verfahren<sup>1)</sup> zur Charakterisierung von Aldehyden läßt sich auch auf den Hydropinen-carbonsäurealdehyd anwenden.

4 g der Bisulfitverbindung wurden durch Kochen mit Wasser zersetzt, der ausgeschiedene Aldehyd mit Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst. Dann wurde die für 2 g berechnete Menge Brenztraubensäure, 0.6 g, und eine alkoholische Lösung von 1.1 g  $\beta$ -Naphthylamin zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich rotbraun und scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur geringe Mengen eines körnigen Niederschlags aus. Sie wird 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die  $\beta$ -Naphthocinchoninsäure fällt als weißer, voluminöser Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, ein trocknes festes Pulver von 1 g Gewicht und vom Schmp. 294° vorstellt.

0.1666 g Sbst.: 0.3419 g  $CO_2$ , 0.0730 g  $H_2O$ . — 0.1237 g Sbst.: 4.1 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{24}H_{25}NO_2$ . Ber. C 80.17, H 7.01, N 3.91.  
Gef. » 79.97, » 7.00, » 3.79.

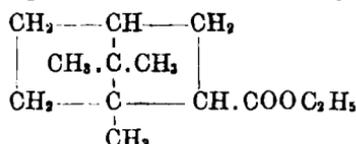
#### Oxydation des Hydropinen-carbonsäurealdehyds an der Luft.

Die Empfindlichkeit des Aldehyds gegenüber dem Sauerstoff der Luft wurde ausgenutzt, um ihn in die Säure zu verwandeln, indem man ihn mehrere Tage der Luft aussetzte und die Masse dann mit verdünnter Sodalösung extrahierte. Die gebildete Hydropinencarbonsäure wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt, ausgewaschen und aus ca. 60-prozentigem Weingeist krystallisiert. Man erhielt so farblose Nadelchen, die von 72° ab sinterten, bei 82—87° schmolzen. Nach wiederholter Krystallisation schmolz die Säure, von 80° an schwach sinternd, bei 88—90°, konstant, aber immer noch nicht scharf. Zum Vergleich wurde Hydropinen-carbonsäure anderer Darstellungsart herangezogen. Für diese Säure, dargestellt aus Hydropinen-magnesium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 352, 2020 [1894].

chlorid und Kohlensäure, ist von Houben<sup>1)</sup> der Schmp. 72—74° angegeben worden. Zelinsky<sup>2)</sup> gibt für eine Camphancarbonsäure aus Bornyljodid den Schmp. 69—71° an.

Hydropinen-carbonsäure-äthylester,



15 g reiner Hydropinencarbonsäure aus Hydropinen-magnesiumchlorid und Kohlensäure wurden in 50 g absolutem Weingeist gelöst, mit trockenem Chlorwasserstoff bei Eiskälte gesättigt und im verschlossenen Rundkolben einige Tage stehen gelassen, dann der Alkohol zum größten Teil verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei wurden 14 g Ester vom Sdp. 117—124° bei 13 mm Druck gewonnen. Derselbe mußte aber noch mehrmals fraktioniert werden, ehe er bei der Analyse stimmende Zahlen gab. Der Siedepunkt des analysenreinen Präparats lag unter 12.5 mm Druck bei 116—117°.

0.2008 g Subst.: 0.5471 g CO<sub>2</sub>, 0.1888 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.23, H 10.55.

Gef. » 74.31, » 10.52.

Der Ester ist ein recht angenehm riechendes Öl vom spez. Gewicht 0.976.

Es wurde auch der Versuch gemacht, diesen Ester direkt aus dem Hydropinen-magnesiumchlorid mittels Chlorkohlensäureäthylester zu erhalten. Nachdem gezeigt worden ist, daß sich die Alkylmagnesiumhaloide mit Chlorkohlensäureester direkt in Carbonsäureester verwandeln lassen<sup>3)</sup>, schien auch hier dieser Weg geeignet. Daher wurden 300 g Pinenchlorhydrat mit 52 g Magnesium und 300 ccm Äther zur Reaktion gebracht und unter Rühren mittels einer Turbine allmählich mit 135 g Chlorkohlensäureäthylester (berechnet 188 g) versetzt. Nachdem die Reaktion beendet zu sein schien und auch bei weiterem Zusatz von Chlorkohlensäureester keine Erwärmung mehr eintrat, wurde das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt, angesäuert und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung wurden 52 g Hydrodicamphen und 90 g eines bei 15 mm Druck zwischen 100° und 155° übergehenden, angenehm riechenden Öles gewonnen. Vielfache Fraktionierungen führten aber nicht zu einem völlig analysenreinen Ester. Doch erwies sich die Methode als genügend, um schnell größere Mengen annähernd reinen Esters zu gewinnen. Die reinste Fraktion, die erhalten wurde, sott unter 16 mm Druck bei 124° und gab folgende Werte:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3799 [1905].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 4418 [1902].

<sup>3)</sup> J. Houben, diese Berichte 36, 3087 [1903].

0.1006 g Sbst.: 0.2716 g CO<sub>2</sub>, 0.0914 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.23, H 10.55.  
 Gef. » 73.63, » 10.16.

Sie wog 18 g.

### Regenerierung der Hydropinen-carbonsäure durch Verseifung des Esters.

Um festzustellen, ob bei der Verseifung des Hydropinen-carbonsäureesters eine Säure von anderen Eigenschaften entstehe, als bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds, wurde analysenreiner Ester, wie er durch Veresterung der Säure aus Hydropinen-magnesiumchlorid und Kohlensäure gewonnen worden war, durch fünfstündiges Kochen mit 20-prozentiger, methylalkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol im Dampfstrom verjagt, die alkalische, wäßrige Lösung nach dem Erkalten noch ausgeäthert und die in der Flüssigkeit gelöst bleibende Äthermenge wieder mit Wasserdampf vertrieben. Nach dem Erkalten und Filtrieren wurde mit Salzsäure die Hydropinen-carbonsäure gefällt, abgesaugt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Sie schmolz bei 82°, gab aber merkwürdigerweise bei der Analyse durchaus keine stimmenden Werte, obschon die Säure mit dem niedrigeren Schmelzpunkt von 72—74° stimmende Analysen ergeben hatte (und zwar Präparate verschiedener Darstellung).

Daher wurde nun versucht, die Säure auf dem Wege über das Anhydrid zu reinigen.

### Hydropinen-carbonsäure-anhydrid, (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.CO)<sub>2</sub>O.

Die Verbindung hat Houben<sup>1)</sup> bereits darzustellen versucht. Er erhielt indessen keine analysenreine Verbindung. Der Grund dafür liegt wohl in dem Umstande, daß die Bedingungen, unter denen das Anhydrid entsteht, damals noch nicht erkannt wurden. Läßt man nämlich kochendes Acetylchlorid eine Stunde auf die Säure einwirken, so bildet sich nicht direkt das oben formulierte Anhydrid, vielmehr zunächst ein gemischtes Anhydrid der Hydropinencarbon- und der Essigsäure:



Um zum Hydropinencarbonsäureanhydrid zu gelangen, muß man das überschüssige Acetylchlorid abdestillieren und unter gewöhnlichem Druck auf ca. 200° erhitzen. Es beginnt dann plötzlich Essigsäureanhydrid überzugehen, das sich in folgender Weise bildet:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3800 [1905].

Erst wenn alles Essigsäureanhydrid übergetrieben ist und die rückständige Masse beim Abkühlen völlig erstarrt, destilliert man unter vermindertem Druck. So wurden aus 10 g Säure (aus Pinenchlorhydrat und Kohlensäure dargestellt) 8.5 g Anhydrid statt der berechneten 9.01 g gewonnen.

Das Anhydrid ist in den meisten organischen Solvenzien löslich. Aus Alkohol erhielt man es in kleinen Nadeln vom Schmp. 210°.

0.1471 g Sbst.: 0.4125 g CO<sub>2</sub>, 0.1277 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.24, H 9.89.

Gef. » 76.48, » 9.72.

#### Regenerierung der Hydropinen-carbonsäure aus dem Anhydrid.

3.2 g des Anhydrids haben wir mit 60 ccm 5-prozentiger Kalilauge 5 Stunden gekocht, dann die Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt, die fest ausfallende Säure abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet und in absolutem Äther gelöst, um die Substanz von anorganischen Beimengungen zu befreien. Die trübe ätherische Lösung wurde durch Filtrieren geklärt und zur Trockne gedampft, der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Säure ging unter 13 mm Druck bei 153° über. Der Schmelzpunkt lag bei 78°. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte sie in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Ihr Natriumsalz gab mit Eisenchlorid einen braunen, mit Kupfersulfat einen blauen, in heißem Wasser etwas löslichen Niederschlag. Wie die Analyse zeigte, stimmte die Zusammensetzung der so dargestellten Säure scharf auf die Formel der Hydropinencarbonsäure.

0.1264 g Sbst.: 0.3356 g CO<sub>2</sub>, 0.1131 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.47, H 9.95.

Gef. » 72.41, » 10.01.

Wie an einer 10-prozentigen, alkoholischen Lösung festgestellt wurde, war die Säure, wie zu erwarten, optisch-inaktiv.

#### Hydropinen-carbonsäure-amid, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.CO.NH<sub>2</sub>.

8 g Hydropinen-carbonsäureanhydrid werden in 150–200 ccm trockenem Chloroform gelöst und in die Lösung gut getrocknetes Ammoniak geleitet. Nach kurzer Zeit scheidet sich hydropinencarbonsaures Ammonium als dicker, weißer Krystallbrei ab, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. In dem Filtrat gelöst, befindet sich das Amid der Hydropinencarbonsäure. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen und von Ammoniak befreit, dann getrocknet und eingedunstet. Es hinterbleibt ein ca. 3 g wiegender, fester Rückstand, der aus Ligroin umkrystallisiert wird. Nach mehrmaligem Krystallisieren

erhält man das Amid in kleinen Prismen, die in Alkohol, Äther und Aceton löslich sind und bei 138—139° schmelzen.

0.1475 g Sbst.: 0.8932 g CO<sub>2</sub>, 0.1387 g H<sub>2</sub>O. — 0.1564 g Sbst.: 10.7 ccm N (24°, 758 mm.)

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 72.85, H 10.57, N 7.75.

Gef. » 72.70, » 10.52, » 7.61.

Hydropinen-carbonsäure-anilid, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

7 g Hydropinen-carbonsäureanhydrid werden in 20 g Anilin eingetragen. Die Lösung wird kurze Zeit im gelindem Sieden erhalten, abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Man äthert aus und entzieht der ätherischen Lösung, die Hydropinencarbonsäure und ihr Anilid enthält, die erstere mit verdünnter Sodalösung. Abgedunstet hinterläßt der Äther 5.9 g Rohanilid, das aus viel Petroläther umkrystallisiert und hierbei als seidenartig glänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 151° erhalten wird.

0.1180 g Sbst.: 0.3435 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O. — 0.1232 g Sbst.: 5.9 ccm N (15°, 758 mm).

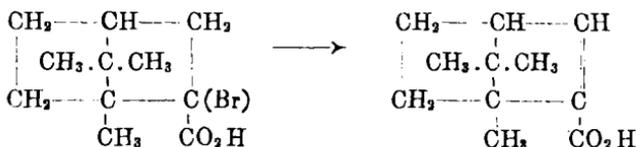
C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>ON. Ber. C 79.31, H 9.01, N 5.45.

Gef. » 79.39, » 8.91, » 5.60.

Das Anilid löst sich leicht in Alkohol und Benzol, in Petroläther aber ziemlich schwer.

Wir setzen diese Untersuchungen weiter fort und hoffen, demnächst einiges über den Hydrocamphen-carbonsäure-aldehyd, den wir aus Camphenchlorhydrat gewannen, mitteilen zu können. Auch aus dem Isobornylchlorid sind inzwischen einige Verbindungen dargestellt worden. Ehe wir indessen bestimmte Schlußfolgerungen ziehen, soll das experimentelle Material möglichst vervollständigt werden.

Es ist weiter beabsichtigt, die Hydropinencarbonsäure in eine  $\alpha$ -bromierte bzw.  $\alpha$ -chlorierte Säure zu verwandeln und aus diesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff zu einer ungesättigten Säure zu gelangen:



Eine derartige ungesättigte Säure sollte sich leicht oxydativ abbauen lassen und dadurch einen Einblick in die Konstitution der Stammsubstanz ermöglichen.