

In allen diesen Eigenschaften gleicht es durchaus dem früher beschriebenen Methylester der Trimethyläther-lecanorsäure¹⁾, wie uns ein direkter Vergleich zeigte. Nur im Schmelzpunkt haben wir eine kleine Differenz beobachtet. Das Präparat aus synthetischer Lecanorsäure schmolz nämlich bei 147.5—148.5° (korr.), nachdem kurz zuvor schwaches Sintern eingetreten war. Dagegen schmolz das Präparat aus Evernsäure scharf bei 149.5—150° (korr.). Da aber eine Mischung gleicher Teile von beiden Präparaten bei 148.5—149° (korr.) schmolz, also kaum eine Depression zeigte, so können wir dem geringen Unterschied in den Schmelzpunkten keine Bedeutung beimessen und halten es mithin für nicht zweifelhaft, daß beide Produkte identisch sind.

74. S. V. Hintikka: Überführung von Oxy-camphenilansäure (Camphenylsäure) in Camphen-campfersäure.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 4. Januar 1914.)

Nachdem ich zur weiteren Untersuchung der von Komppa und mir²⁾ als tricyclisch bewiesenen Dehydro-camphenylsäure bedeutende Mengen von Oxy-camphenilansäure zur Verfügung hatte, schien es mir interessant zu untersuchen, wie das Bleisalz der Oxy-camphenilansäure bei der Trockendestillation sich verhalten würde, weil bei der Destillation der freien Säure neben Camphenylen und Dehydro-camphenylsäure etwas von einer gelben Substanz entsteht, die schon Moycho und Zienkowski³⁾ beobachtet hatten. Wallach⁴⁾ hat ja aus dem Bleisalz der mit Oxy-camphenilansäure homologen α -Fenchocarbonsäure ein Diketon (Carbo-fenchonon) erhalten.

Wird nun das Bleisalz der Oxy-camphenilansäure trocken destilliert, so entsteht ein gelbes Diketon, $C_{10}H_{14}O_2$, welches ich Carbo-camphenilonon nenne. Man erhält das Diketon zuerst als gelbes, dünnflüssiges Öl, welches jedoch schnell erstarrt. Es wird auf Ton gestrichen, mit verdünnter, kalter Natronlauge gewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise harte, citronengelbe Prismen, Schmp. 58—59°.

0.1176 g Subst.: 0.3098 g CO_2 , 0.0900 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.22, H 8.51.

Gef. » 71.84, » 8.50.

¹⁾ B. 46, 1144 [1913].

²⁾ B. 41, 2747 [1908].

³⁾ A. 340, 53 [1905].

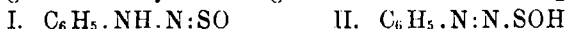
⁴⁾ A. 300, 300 [1898]; 315, 275 [1901].

Camphen-campfersäure vollständig aufzuklären, werde ich noch eine geeignete bicyclisch-alicyclische α -Oxysäure denselben Reaktionen unterwerfen. Die Untersuchung des Carbo-camphenilonons wird nach mehreren Richtungen hin fortgesetzt.

75. C. G. Hutchison und S. Smiles: Notiz zur Konstitution des Thionyl-phenyl-hydrazins.

(Eingegangen am 28. Januar 1914.)

Auf Grund der bisher vorliegenden Beobachtungen, die jedoch noch der Ergänzung bedürftig erscheinen, wird dem Thionyl-Derivat des Phenyl-hydrazins gewöhnlich die in diesem Namen ausgedrückte Konstitution I eines normalen Phenylhydrazons des Schwefligsäure-anhydrids zugeschrieben. Die Berechtigung dieser

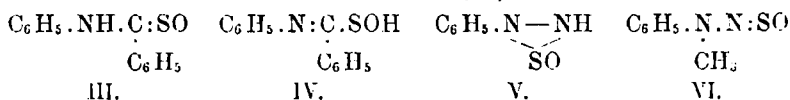


Auffassung erscheint jedoch im Hinblick auf einige Versuche zweifelhaft, die schon von Michaelis¹⁾ angestellt worden sind. Letzterer hat nämlich gezeigt, daß das Verhalten der Substanz gegenüber Alkali-hydroxyden zwar mit der Formel eines normalen Hydrazons in Einklang steht, daß aber andererseits bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas unter Abspaltung von Schwefel Benzoldiazoniumchlorid erhalten wird:



was auf eine Diazoverbindung im Sinne der desmotropen Formel II hinweist.

Der Fall liegt mithin ganz ähnlich, wie bei dem *S*-Oxyd des Thio-benzanilids²⁾, welches in freiem Zustande das Thionyl-Derivat III darzustellen scheint, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff aber in Schwefel und Benzanilid-imidchlorid gespalten wird und mit kon-



zentrierter Schwefelsäure Phenyl-benzthiazol liefert — zwei Reaktionen, die sich besser mit der Formel eines Sulfen-Derivats IV in Übereinstimmung bringen lassen.

Letztthin ist nun noch eine weitere Möglichkeit zur Diskussion gestellt worden, und zwar von Stollé und Krauch³⁾, die, um die

¹⁾ Michaelis und Rulo, A. **270**, 116 [1892].

²⁾ May und Smiles, P. Ch. S. **28**, 229 [1912].

³⁾ B. **45**, 3309 [1912].