

krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden auf Fayence gestrichen, wonach die trockne Krystallmasse (ca. 1 g) aus einer Mischung von Petroleumäther und Benzol umkrystallisiert wurde.

So erhielten wir glänzende, dünne Blätter vom Schmp. 138—139°. Eine Mischung von Brom-apocampholsäure, aus Apocamphersäure-anhydrid dargestellt ¹⁾, mit dieser Substanz zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

0.1142 g Subst.: 0.0900 g AgBr.

$C_9H_{15}O_2Br$. Ber. Br 34.0. Gef. Br 33.5.

Apo-campholid. Die so erhaltene Brom-apocampholsäure wurde in kalter Natriumcarbonat-Lösung aufgelöst. Die Lösung trübte sich schon nach einigen Minuten unter Abscheidung von kleinen, glänzenden Krystallblättchen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war unmittelbar nach dem Abfiltrieren 161—162° und blieb nach Umkrystallisieren aus Äther bei 164° stehen. Eine Mischung von diesem Apo-campholid mit dem total synthetisierten Campholid aus Apocamphersäure-anhydrid schmolz scharf bei 164°.

137. Gust. Komppa und S. V. Hintikka: Über die Ozonisation der verschiedenen Fenchene.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Techn. Hochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 9. März 1914.)

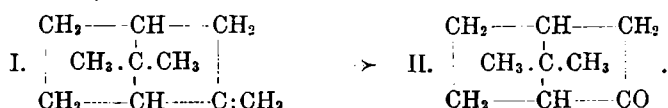
Da die Frage nach der Konstitution der Fenchene noch mehrere Unklarheiten aufweist, insbesondere was das Verhältnis des *D-d*-Fenchens zum *D-l*-Fenchene betrifft, so haben wir, um etwas mehr Klarheit hineinzubringen, die auf verschiedene Weise dargestellten Fenchene einer Ozonisation unterworfen. Obgleich diese Untersuchung noch nicht in allen Einzelheiten fertig ist, so wollen wir schon jetzt das Wichtigste von den erhaltenen Resultaten kurz mitteilen, um uns hierdurch ein ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern.

So viel geht jedoch schon jetzt aus unseren Untersuchungen hervor, daß die elegante Harriessche Ozonisations-Methode am besten mit der neuesten Wallachschen Formel (I)²⁾ für das *D-l*-Fenchene im Einklang steht, da die Konstitution des bei der Ozonisation er-

¹⁾ G. Komppa, B. 44, 1540 [1911].

²⁾ A. 362, 186 [1908].

haltenen *D-d*-Fenchocamphorons (Formel II) jetzt aller Zweifel enthoben ist ¹⁾:



10 g *D-l*-Fenchon (Sdp. 155—158°, Drehung -22.8° , $t = 16^\circ$ bei 100 mm), aus Fenchylamin nach Wallach dargestellt, wurden in 30 g Eisessig gelöst und unter Eiswasser-Kühlung mit ungewaschenem, ca. 16-prozentigem Ozon behandelt, bis die Entwicklung von weißen Dämpfen aufgehört hatte. Dann wurde das erhaltene Ozonid durch Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt und der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Der Destillations-Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und dann mit Wasserdampf destilliert. Dabei verflüchtigte sich ein festes Keton, das in Äther aufgenommen und dann destilliert wurde. Das Keton siedete konstant bei 200—201°; Ausbeute ca. 3 g.

Das Semicarbazon dieses Ketons wurde auf gewöhnliche Weise in alkoholischer Lösung hergestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 220—221°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

0.1115 g Subst.: 21.25 ccm N (22°, 762 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 21.53. Gef. N 21.44.

Das aus dem reinen Semicarbazon wieder dargestellte Keton schmolz bei 109—110° und war mit dem *D-d*-Fenchocamphoron von Wallach ²⁾, der auch den Schmp. 109—110° angibt, identisch.

Auch das nach Wallach (loc. cit.) durch Oxydation des *D-l*-Fenchens mit Kaliumpermanganat erhaltene *D-d*-Fenchocamphoron liefert ein Semicarbazon, welches bei 220—221° schmilzt. Wallach gibt dessen Schmelzpunkt (210—212°) ein wenig zu niedrig an.

Die alkalische Lösung aus dem Ozonisationsprodukt wurde nach der Destillation mit Wasserdampf beinahe zur Trockne eingedampft. Dabei schied sich ein in kaltem Wasser schwer lösliches Natriumsalz aus, das mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Die freie Säure bildete nach Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser lange, dünne Nadeln vom Schmp. 70—71°.

Aus *D-l*-Fenchon, (Sdp. 155—160°; Drehung bei 100 mm; $t = 19^\circ$: -31.52°), dargestellt aus *l*-Fenchyl-alkohol über Fenchyl-

¹⁾ Vergl. Gust. Komppa und S. V. Hintikka, B. 47, 933 [1914] (unsere voranstehende Abhandlung: »Über die Oxydation des Fenchocamphorons mit der Caroschen Säure«).

²⁾ A. 300, 315 [1898]; 315, 291 [1901]; 362, 183 [1908].

chlorid, erhielten wir, nach Zersetzung des Ozonids, bei der Destillation eine Fraktion von 80—120° (10 mm), die außer dem *D-d*-Fenchocamphoron einen aldehydischen Körper (Keto-aldehyd?) enthielt, und eine Fraktion 120—160°, woraus wiederum die Säure vom Schmp. 70—71° isoliert wurde. Das Fenchocamphoron wurde durch Darstellung des bei 220—221° schmelzenden Semicarbazons charakterisiert.

Dieselben Reaktionsprodukte entstanden auch aus rechtsdrehendem *D-d*-Fenchon (Sdp. 155—160°, Drehung bei 100 mm, $t = 18^\circ$: + 0.75°). Doch erhielten wir in diesem Falle relativ weniger Keton als aus den übrigen Fenchenen.

Die beim Ozonieren entstehende Säure soll näher untersucht werden. Sie ist eine Monocarbonsäure, enthält aber die Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ nicht, weil beim Oxydieren mit Natriumhypobromit keine Dicarbonsäure erzeugt wird, die Säure hierbei vielmehr unverändert bleibt.

138. Wilhelm Traube und A. Vockerodt: Über Hydrazino- und Azido-sulfonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. März 1914.)

Hydrazino-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$.

Die Hydrazin-disulfosäure resp. deren Kaliumsalz wurde vor längerer Zeit von R. Stollé¹⁾ und K. Hofmann aus dem Einwirkungsprodukt des Chlor-sulfonsäureesters auf hydrazin-carbonsaures Hydrazin dargestellt. Als Nebenprodukt entstand bei diesem Versuch auch das Kaliumsalz der Hydrazin-monosulfosäure, welches Stollé und Hofmann aber nur in Gestalt seiner Verbindung mit Benzaldehyd zu isolieren vermochten.

Schon vorher hatte Stollé²⁾ diese selbe Benzaldehyd-Verbindung, allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute, erhalten, als er das bei der Umsetzung von Kaliumpyrosulfat mit wasserfreiem Hydrazin entstehende Reaktionsprodukt mit Benzaldehyd behandelte.

Das Kaliumsalz der Hydrazin-monosulfosäure selbst in reinem Zustande, sowie weiterhin die freie Sulfosäure wurden von Stollé aus der obigen Benzaldehyd-Verbindung nicht erhalten.

¹⁾ B. 37, 4523 [1904].

²⁾ B. 32, 799 [1899].