

8.7 g Diphenyl-keten (2 Mol.) + 4.0 g *asymm.* Diphenyl-äthylen (1 Mol.) wurden im Bombenrohr 14 Tage auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in wäßrigem Äther aufgenommen, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Sodann wurde der Äther abgesaugt und der feste Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Das Anlagerungsprodukt fiel als weißes Pulver aus. Schmp. 180—181°. Es löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und ist schwer löslich in Alkohol.

0.1444 g Sbst.: 0.4684 g CO<sub>2</sub>, 0.0747 g H<sub>2</sub>O. — 0.2154 g Sbst.: 0.6990 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 88.73, H 5.63.  
Gef. » 88.46, 88.50, » 5.74, 5.77.

Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunkterniedrigung:

0.187 g Sbst. in 10.10 g Benzol: T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> = 0.179°.

C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 568. Gef. 528.

$\alpha, \alpha, \gamma, \gamma, \varepsilon, \varepsilon$ -Hexaphenyl- $\delta$ -keto-capronsäure,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.CO.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.COOH.

1.1 g des obigen Anlagerungsproduktes wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge von methylalkoholischem Natron am Rückflußkühler gekocht. Beim Aufarbeiten wurde obige Säure erhalten, die in Chloroform, Äther, Alkohol, Essigester, Aceton löslich, in Wasser und kaltem Petroläther unlöslich ist. Weiße Nadelchen (aus viel Petroläther), Schmp. 121—123°.

0.0574 g Sbst.: 0.1812 g CO<sub>2</sub>, 0.0314 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 86.0, H 5.8.  
Gef. » 86.05, » 6.07.

## 128. H. Staudinger und S. Schotz<sup>1)</sup>: Ketene, XXXIII.<sup>2)</sup>:

### Versuche zur Herstellung von optisch-aktiven Ketenen.

[Mitteilung aus dem Chem. Inst. der Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 15. März 1920.)

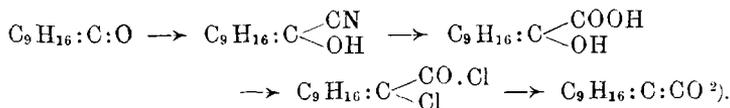
Die Ketene addieren sehr leicht und quantitativ die verschiedenartigsten Verbindungen. Die Untersuchung dieser Additionsvorgänge hätte bei optisch-aktiven Ketenen besonderes Interesse geboten, da die Geschwindigkeit der Anlagerung von verschiedenen Verbindungen leicht durch Beobachtung der Änderung der Drehung quantitativ hätte

<sup>1)</sup> vergl. S. Schotz, Dissertation, Zürich 1914.

<sup>2)</sup> Ketene, XXXII, siehe voranstehende Mitteilung.

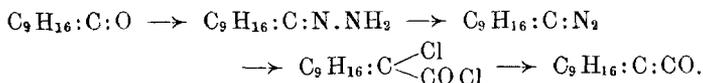
verfolgt werden können. Es wäre so möglich gewesen, früher begonnene Untersuchungen über dieses Gebiet exakter weiterzuführen<sup>1)</sup>. Bisher konnten aber solche Ketene nicht in reinem Zustand hergestellt werden.

Das günstigste und zugänglichste Ausgangsmaterial schien uns in der Campher-Reihe vorzuliegen, und im Folgenden sollen einige Versuche zur Herstellung von Ketenen aus Campher-Derivaten beschrieben werden. Am einfachsten hätte man durch Anlagerung von Blausäure an Campher auf folgendem Weg zu einem Camphan-keten, einem aktiven Keten, kommen sollen:



Das Cyanhydrin des Camphers konnten wir aber bei den verschiedensten Versuchsbedingungen nicht erhalten<sup>3)</sup>.

Von dem Campher-hydraxon, das von Kishner<sup>4)</sup> beschrieben ist, hofften wir zu dem Diazo-camphan zu kommen, und von diesem durch Einwirkung von Phosgen, nach einer früher beschriebenen Methode, zu dem Chlor-camphan-carbonsäurechlorid; von diesem endlich zu dem Camphan-keten<sup>5)</sup>:



Diazo-camphan läßt sich aber aus dem Campher-hydraxon nicht herstellen, da dieses sich sehr leicht in das Ketazin umwandelt<sup>6)</sup>.

Die Camphersäure könnte in der Weise zur Herstellung von aktiven Ketenen dienen, daß man aus der leicht zugänglichen Allo-campher-methylester-säure<sup>7)</sup> das Estersäurechlorid herstellt, und aus diesem mit Brom das Brom-allocampher-methylester-säurechlorid, welches sich dann leicht in ein Keten überführen lassen sollte:

<sup>1)</sup> vergl. H. Staudinger, A. 356, 86 [1907].

<sup>2)</sup> vergl. die analoge Darstellung des Phenyl-methyl-ketens, H. Staudinger und L. Ruzicka, A. 380, 278 [1911].

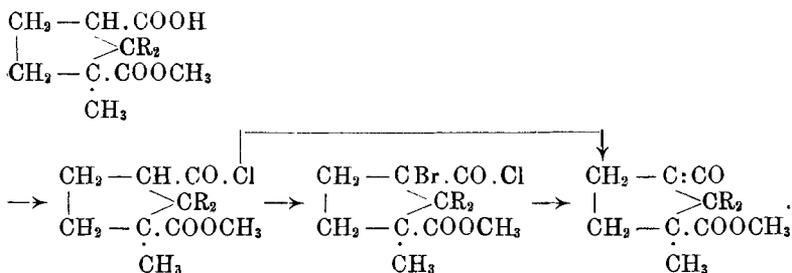
<sup>3)</sup> Ob man von der Camphan-carbonsäure, die von Houben, B. 35, 3695 [1902] und B. 38, 3799 [1905] näher untersucht ist, zu Ketenen kommen kann, soll noch näher untersucht werden.

<sup>4)</sup> Kishner, C. 1911, II 363.

<sup>5)</sup> Staudinger, Anthes und Pfenniger, B. 49, 1931 [1916].

<sup>6)</sup> Die Hydrazone von aliphatischen und isocyclischen Ketonen sind sehr unbeständig und verwandeln sich leicht in Ketazine.

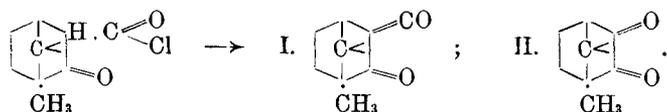
<sup>7)</sup> Brühl und Braunschweig, B. 25, 1806 [1892], 26, 288 [1893].



Die Durchführung scheiterte daran, daß beim Bromieren des Säurechlorids Anhydridbildung unter Abspaltung von Chlormethyl eintritt, und zwar schon bei tiefer Temperatur<sup>1)</sup>.

Wir versuchten, aus dem Allocampher-methylester-säurechlorid mit Triäthylamin Salzsäure abzuspalten<sup>2)</sup>, um so eventuell zu einem polymeren dimolekularen Keten zu kommen, das dann, wie andere Cyclobutan-Derivate, hätte entpolymerisiert werden können, hatten bisher damit aber ebenfalls keinen Erfolg, da die Abspaltung sehr langsam und unvollkommen vor sich geht.

Dagegen kommt man von der Campho-carbonsäure aus, wenn auch nicht zu freien Ketenen, so doch zu Polymerisationsprodukten von Ketenen und zu einer Reihe von anderen Keten-Derivaten. Das Keten (I.), das sich von dieser Säure ableitet, hätte nicht nur als optisch-aktives Keten, sondern als erster Vertreter der  $\alpha$ -Keto-ketene besonderes Interesse. Es ist einem  $\alpha$ -Diketon, also dem Campherchinon (II.), gegenüber zu stellen und sollte besondere Reaktionsfähigkeit aufweisen, gerade wie die  $\alpha$ -Keto-carbonsäure-ester infolge der Nachbarschaft von Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen besonders reaktionsfähig sind.



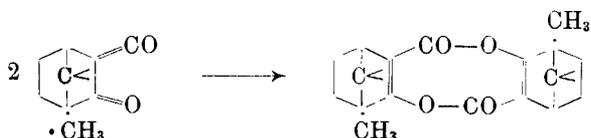
Behandelt man das Brom-camphercarbonsäure-bromid mit Zink in ätherischer Lösung, so gewinnt man eine gelbe Lösung, die außerordentlich unbeständig ist; beim Versuch, das Campho-keten (I.) zu isolieren, tritt Polymerisation ein, und man erhält ein

<sup>1)</sup> Auch das Allocampher-methylester-säurechlorid zeigt diese Neigung zur Anhydridbildung und geht beim höheren Erhitzen allmählich in Camphersäure-anhydrid über.

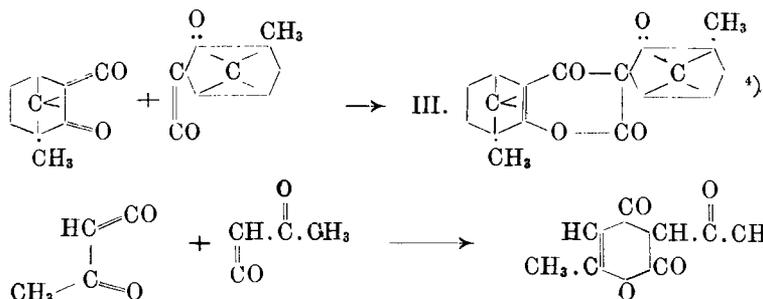
<sup>2)</sup> nach Wedekind, B. 39, 1631 [1906].

bimolekulares Polymerisationsprodukt vom Schmp. 196°, das identisch ist mit einem Körper, der schon früher von Kachler und Spitzer<sup>1)</sup> aus Camphocarbonsäure mit Acetylchlorid erhalten worden ist. Die Konstitution dieses Polymeren ist auf Grund der früheren Versuche nicht bekannt, und auch wir konnten sie noch nicht definitiv aufklären. Es läßt sich nur bestimmt sagen, daß das bimolekulare Produkt kein Cyclobutandion-Derivat ist, wie sonst die bimolekularen Ketene, denn in seinem Verhalten unterscheidet es sich wesentlich von den Reaktionen der übrigen Cyclobutandion-Derivate.

Für die Formulierung des Produktes kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: Einmal könnte bei einem  $\alpha$ -Keto-keten die Zusammenlagerung zweier Moleküle in 1.4-Stellung erfolgen; wir kommen so zu einer Formulierung, wie sie schon Claisen für den Körper vorgeschlagen hat<sup>2)</sup>:



Dann aber kann auch ein Molekül mit der Äthylen-Bindung sich an ein anderes in 1.4-Stellung anlagern; so kommen wir zu einem Sechsring, einem Pyronon-Derivat. Diese Formulierung ist die wahrscheinlichere, denn auch bei anderen  $\alpha$ -Keto-ketenen erfolgt die Polymerisation in gleichem Sinne, z. B. bei dem Acetyl-keten, das in Dehydracetsäure übergeht<sup>3)</sup>:



Das Acetyl-keten bildet sich aus dem Acetessigester beim Erhitzen unter Alkohol-Abspaltung, weil hier in dem  $\beta$ -Ketonsäure-ester

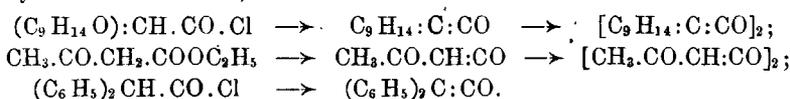
<sup>1)</sup> Kachler und Spitzer, M. 2, 242 [1881].

<sup>2)</sup> Claisen und Sinclair, A. 281, 293.

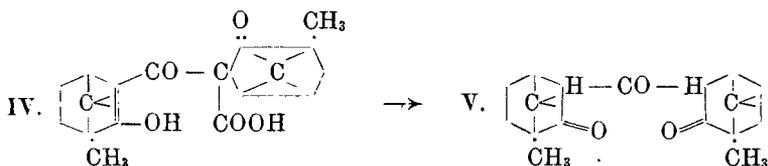
<sup>3)</sup> vergl. H. Staudinger und H. Becker, B. 50, 1016 [1917], und den dort angeführten Vorschlag von L. Claisen.

<sup>4)</sup> Dies Produkt sollte in zwei stereoisomeren Modifikationen auftreten.

die  $\alpha$ -Wasserstoffatome besonders beweglich sind. In gleicher Weise kann man, ebenfalls infolge der leichten Beweglichkeit des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms, aus dem Camphocarbonsäurechlorid durch längeres Erhitzen auf ca. 100° Chlorwasserstoff quantitativ abspalten, und man erhält so am bequemsten das dimolekulare Camphoketen, das Pyronon-Derivat (III.), gerade so wie sich aus Acetessigester die Dehydracetsäure bildet<sup>1)</sup>:



Wie andere Pyronon-Derivate, so wird auch dieses durch Säuren und Alkalien leicht aufgespalten, und je nach den Bedingungen können verschiedene Produkte entstehen. Ziemlich leicht und in guter Ausbeute erhält man eine Säure vom Schmp. 264°, die schon Kachler und Spitzer durch Behandeln von Camphocarbonsäure mit Phosphorpentoxyd gewonnen hatten. Diese Säure, die unter Aufnahme von einem Molekül Wasser entstanden ist, könnte man in folgender Weise formulieren<sup>2)</sup>:



Die Säure IV. läßt sich durch Erhitzen im Vakuum oder, wie Kachler und Spitzer zeigten, durch Behandeln mit Acetylchlorid, wieder in das Pyronon-Derivat zurückführen. Bei starkem Erhitzen der Säure bildet sich dagegen ziemlich reichlich Campher. Bei längerem Erhitzen mit Alkalien geht die Säure in eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  über, einen Körper, der starke Eisenchlorid-Reaktion zeigt, und der bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum unter Wasserverlust in ein Keton übergeht, eventuell von der Formel V. Dieses Keton ist nach vorläufigen Untersuchun-

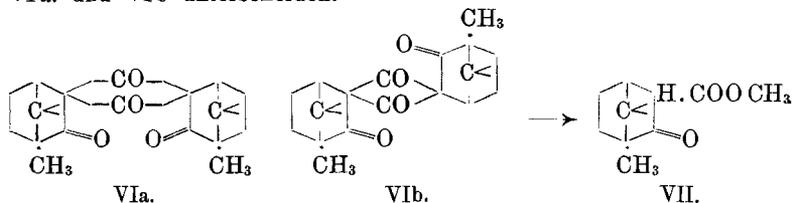
<sup>1)</sup> Das bisher unbekannte Acetessigsäurechlorid dürfte vermutlich noch viel unbeständiger sein als der Acetessigester, da ja allgemein die Säurechloride leichter als die Ester zerfallen. So entsteht aus dem Diphenyl-essigsäurechlorid beim Erhitzen recht leicht das Diphenyl-keten, während Diphenyl-essigester ziemlich beständig ist, vergl. Staudinger, B. 44, 1619 [1911]. Die Zersetzung von Säurechloriden unter Abspaltung von Salzsäure ist zuerst von Bistrzycki, vergl. B. 41, 690 [1908], beobachtet worden.

<sup>2)</sup> Nur zeigt sie merkwürdiger Weise keine Eisenchlorid-Reaktion, wie man von dem Aufspaltungsprodukt erwarten sollte.

gen identisch mit einem auf anderem Wege hergestellten Produkt; wenn sich der Befund als richtig herausstellt, so würden damit die Formeln des Pyronon-Derivates, wie auch der Säure, bewiesen sein. Die Untersuchung dieser Produkte ist noch fortzusetzen.

Uns interessierten bei der vorliegenden Arbeit vor allem das Campho-keten und andere Polymerisationsprodukte desselben, Cyclobutan-Derivate, zu denen wir nach folgender Reaktion gekommen sind:

Bei der Beweglichkeit des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms des Camphocarbon-säurechlorids schien es möglich, daraus durch Einwirkung von Tertiärbasen<sup>1)</sup> leicht und quantitativ Salzsäure abzuspalten und so zu dem Campho-keten zu gelangen, ähnlich wie man aus Diphenyl-acetylchlorid zu dem Diphenyl-keten kommen kann<sup>2)</sup>. Beim Arbeiten in ätherischer Lösung ist das Keten auch einige Minuten in der gelben Lösung nachweisbar; sehr rasch tritt aber Polymerisation ein, und unter diesen Bedingungen bilden sich zwei dimolekulare Polymerisationsprodukte, die beide als Cyclobutan-Derivate aufzufassen sind. Da sie fast die gleichen Reaktionen aufweisen, so können sie sich nur durch die räumliche Anordnung der Atome im Sinne der Formeln VIa. und VIb unterscheiden.



Wie bei andern  $\alpha$ -carbonyl-substituierten Cyclobutanondion-Derivaten, so ist auch hier der Cyclobutan-Ring recht unbeständig; er kann, wie in der voranstehenden Arbeit auseinander gesetzt ist, entweder zweimal die Säure-Spaltung erleiden und so in Camphocarbon-säure-Derivate übergehen, oder nur einmal, wobei sich ein neues Ketonderivat bildet.

Die doppelte Aufspaltung erreicht man durch Erwärmen mit *p*-Toluidin; man erhält dabei aus beiden Produkten das gleiche Camphocarbon-säure-*p*-toluidid. Mit methylalkoholischem Kali bildet sich Camphocarbon-säureester<sup>3)</sup>, der aus beiden Produkten

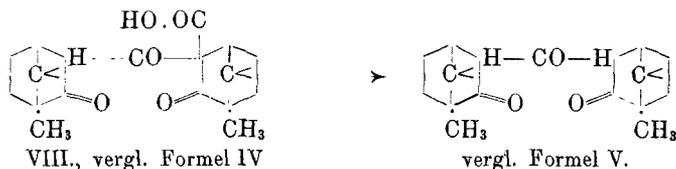
<sup>1)</sup> vergl. Wedekind, A. 378, 261 und B. 39, 1631 [1906].

<sup>2)</sup> Staudinger, B. 44, 1619 [1911].

<sup>3)</sup> Diese Reaktion ist identisch mit der von Schroeter bei der Spaltung zahlreicher Keten-Polymeren angewandten; vergl. G. Schröter, B. 49, 2723 [1916].

identisch ist und die gleiche Drehung aufweist, wie ein aus Camphorcarbonsäurechlorid mit Methylalkohol hergestelltes Produkt.

Mit äthylalkoholischem Kali oder mit wäßriger Kalilauge entsteht dagegen aus beiden Keten-Polymeren ein identisches Keton, dessen Bildung man folgendermaßen formulieren kann:



Die Reaktion ist analog der Bildung von Diäthyl-aceton-dicarbonsäureester aus Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester<sup>1)</sup>.

Man sollte erwarten, daß die Säure VIII., die primär bei der Aufspaltung der Cyclobutandion-Derivate entsteht, identisch mit der aus dem Pyronon III. erhaltenen Säure IV. vom Schmp. 274° ist; hier konnte aber eine Säure überhaupt nicht isoliert werden, und es ist natürlich sehr auffallend, daß sie in einem Fall existenzfähig sein sollte, im anderen Fall nicht; doch könnten eventuell stereoisomere Modifikationen den Unterschied bedingen. Das Keton ist, wie erwähnt, nach vorläufigen Untersuchungen identisch mit dem aus dem Pyronon-Derivat III. erhaltenen Produkt.

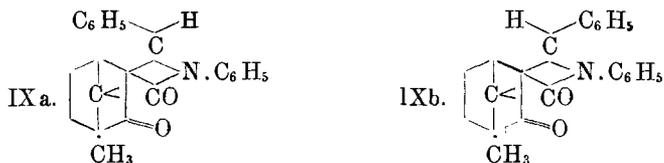
Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, also über 152°, werden die beiden stereoisomeren Cyclobutandion-Derivate VIa. und VIb. sehr leicht entpolymerisiert, wie dies ja auch bei ähnlich gebauten Keten-Polymeren häufig beobachtet ist. Der Vorgang ist am Auftreten einer gelben Färbung leicht zu erkennen. Das monomere Keten ist aber in reinem Zustand nicht zu isolieren, weil es bei der hohen Temperatur nur kurze Augenblicke existiert und sich dann zu dem Polymerisationsprodukt vom Schmp. 196°, dem Pyronon-Derivat III., zusammenlagert. Dieses Polymerisationsprodukt ist als Sechsring recht beständig und beim Erhitzen nicht zu entpolymerisieren.

Das Auftreten des freien Ketens kann man außer an der Färbung noch sicher dadurch nachweisen, daß man Reagenzien<sup>2)</sup> zugibt, die mit dem Keten sehr rasch reagieren, rascher, als dessen Polymerisation zu dem Pyronon-Derivat erfolgt. Z. B. reagieren Schiffsche Basen außerordentlich glatt mit Keto-ketenen unter Bildung von  $\beta$ -Lactamen. Erhitzt man die beiden Cyclobutandion-Derivate in Gegenwart von

<sup>1)</sup> vergl. B. 44, 520 [1911].

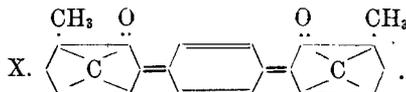
<sup>2)</sup> Natürlich dürfen keine Reagenzien verwendet werden, die den Cyclobutan-Ring schon bei tiefer Temperatur angreifen, wie z. B. Anilin und Toluidin.

Benzyliden-anilin, so vereinigt sich das freie Campho-keten sofort mit der Schiffschen Base, und es entstehen zwei  $\beta$ -Lactame, die zwar noch nicht näher untersucht sind, aber stereoisomere Lactame im Sinne der Formeln IXa. und IXb. darstellen können:



Aus den beiden Cyclobutandion-Derivaten wurden die  $\beta$ -Lactame in ungefähr gleichem Mengenverhältnis erhalten.

Das Auftreten des freien Ketens konnte weiter mit Chinon charakterisiert werden. Wie man aus Chinon und Diphenyl-keten sehr leicht das Tetraphenyl-chinodimethan erhält, so gewinnt man auch hier einen chinoiden Kohlenwasserstoff X. von prächtiger orange-gelber Farbe<sup>1)</sup>.



Dagegen gelang es nicht, das Campho-keten mit Dibenzal-aceton in Reaktion zu bringen; da dieses etwas reaktionsträger ist als das Chinon, so erfolgt hier die Polymerisation des Ketens rascher als die Anlagerung.

Zum Schluß sei nochmals darauf hingewiesen, daß, wie schon in der voranstehenden Arbeit ausgeführt ist, das Auftreten von zwei stereoisomeren Polymerisationsprodukten den sichern Beweis liefert, daß in den polymeren Ketenen, entgegen der Schröterschen Auffassung, keine Molekülverbindungen, sondern Cyclobutandion-Derivate vorliegen. Die beiden stereoisomeren Cyclobutandione unterscheiden sich durch ihre Reaktionen fast nicht, so daß eine Aufklärung ihres Baues kaum möglich sein wird. Einen wesentlichen Unterschied zeigen sie hauptsächlich in bezug auf ihr Drehungsvermögen. Die Verbindungen besitzen zwar, rein strukturell betrachtet, die gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatome und unterscheiden sich nur als *cis*- und *trans*-Formen. Nach den Untersuchungen Waldens<sup>2)</sup> zeigen aber auch die Ester der Fumar- und Maleinsäure mit dem optisch-aktiven Amylalkohol verschiedenes Verhalten gegenüber polarisiertem Licht.

<sup>1)</sup> B. 41, 1355 [1908].

<sup>2)</sup> Walden, Ph. Ch. 15, 642

## Versuche.

## Camphocarbonsäurechlorid.

Camphocarbonsäure<sup>1)</sup> wird in der Kälte<sup>2)</sup> mit der gleichen Gewichtsmenge Thionylchlorid<sup>3)</sup> übergossen, wobei sich nach kurzer Zeit die Säure löst. Nach 12-stündigem Stehen wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgesaugt und das zurückbleibende Säurechlorid zur Trennung von etwas Schmierem, die ungelöst bleiben, in Petroläther aufgenommen. Nach Absaugen des Lösungsmittels erhält man das Chlorid als gelbes Öl, das in der Kältemischung erstarrt. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, aus niedrig siedendem Petroläther kann es durch Einstellen in eine Kältemischung in feinen farblosen Nadelchen erhalten werden, die bei Handwärme schmelzen. Das Chlorid wurde für die folgenden Versuche nicht weiter gereinigt; im Vakuum läßt es sich nicht destillieren, da es sich dabei zersetzt. Es ist empfindlich gegen Feuchtigkeit und reagiert lebhaft mit Wasser. Daß das Chlorid vorliegt, wurde einmal durch Überführung desselben in den von Brühl beschriebenen Camphocarbonsäure-äthylester (Öle vom Sdp. 156° bei 14 mm) nachgewiesen<sup>4)</sup>, dann wurde daraus das Camphocarbonsäure-*p*-toluidid hergestellt. Farblose Prismen vom Schmp. 102.5–103.5° nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther.

0.3075 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{18}H_{22}O_2N$ . Ber. N 4.91. Gef. N 5.09.

## Darstellung des Polymeren vom Schmp. 196° (Formel III).

Versucht man das rohe Camphocarbonsäurechlorid durch Destillation im Vakuum bei 12 mm Druck zu reinigen, so tritt Zersetzung unter Salzsäure-Abspaltung ein. Wenn man die Temperatur des Ölbadens auf 170° hält, so erstarrt nach ca. 1-stündigem Erhitzen der

<sup>1)</sup> Die Camphocarbonsäure wurde zum Teil nach der Natrium-Kohlensäure-Methode von Brühl dargestellt (B. 24, 3385 [1891]), zum Teil nach der Natriumamid-Kohlensäure-Methode (B. 36, 1305 [1903]; vergl. Creighton, Dissert., Zürich 1911).

<sup>2)</sup> Auf dem Wasserbade vollzieht sich die Reaktion sehr schnell, doch ist das Chlorid weniger rein.

<sup>3)</sup> Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphocarbonsäure ist von Kachler und Spitzer (M. 2, 249 [1881]) untersucht. Der dort erhaltene Körper  $C_{22}H_{28}Cl_8$  ist event. aus dem Camphocarbonsäurechlorid unter Salzsäure-Abspaltung und weiterer Einwirkung von Pentachlorid auf das Keten  $C_{22}H_{28}O_4$  entstanden; wir haben diesen Körper nicht weiter untersucht.

<sup>4)</sup> Sdp. 167° bei 21 mm (B. 24, 3391 [1891]).

Inhalt des Kolbens zu einer weißen Krystallmasse, die nur Spuren Halogen enthält und aus fast reinem Polymeren vom Schmp. 196° besteht.

Das Chlorid zersetzt sich aber auch bei 3-tägigem Erhitzen auf 100° vollständig, und das so dargestellte Polymere ist besonders rein. Der Körper ist in Äther und Benzol leicht löslich, in Alkohol schwer und kann durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 195—196° erhalten werden.

0.2059 g Sbst.: 0.5588 g CO<sub>2</sub>, 0.1407 g H<sub>2</sub>O. — 0.2083 g Sbst.: 0.5650 g CO<sub>2</sub>, 0.1462 g H<sub>2</sub>O.

Molekulargewichtsbestimmung (nach der kryoskopischen Methode in Benzol):

0.1528 g Sbst. in 20.64 g Benzol: T<sub>1</sub>—T<sub>2</sub> = 0.112°. — 0.1917 g Sbst. in 13.953 g Benzol: T<sub>3</sub>—T<sub>4</sub> = 0.206°. — 0.4375 g Sbst. in 13.953 g Benzol: T<sub>5</sub>—T<sub>6</sub> = 0.475°.

(C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 74.11, H 7.92.  
Gef. » 74.02, 73.98, » 7.65, 7.85.  
Mol.-Gew. Ber. 356. Gef. 337, 340, 336 7.

Drehung des Polymeren vom Schmp. 196°.

0.9063 g Sbst. in 10 ccm Benzollösung: α = + 26.83°, [α]<sub>D</sub> = + 293.8°. —  
0.5009 g Sbst. in 10 ccm Essigesterlösung: α = + 15.14°, [α]<sub>D</sub> = + 302.2°. —  
0.5021 g Sbst. in 10 ccm Essigesterlösung: α = + 15.22°, [α]<sub>D</sub> = + 303.1°.

Das Produkt ist identisch mit einem aus Camphocarbonsäure und Acetylchlorid nach Kachler und Spitzers Angaben<sup>1)</sup> hergestellten Produkt, wie durch Mischproben nachgewiesen wurde. Mit Eisenchlorid gibt der Körper keine Reaktion. Beim Erhitzen mit Anilin und mit Toluidin konnten keine krystallisierten Produkte erhalten werden. Erhitzt man die Substanz im Reagensrohr, so kann ein kleiner Teil unverändert überdestilliert werden, die Hauptmenge zersetzt sich. Es wurde versucht, durch Erhitzen im Vakuum das Polymere zu dem Keton I. zu entpolymerisieren; es wurde aus einer Quarzröhre über eine auf ca. 600° erhitze Kupferspirale in einem Apparat destilliert, der schon früher kurz skizziert worden ist<sup>2)</sup>. Dabei tritt starke Zersetzung ein unter Bildung von braunem Öl. Ein geringer Teil der Substanz destilliert auch hierbei unzersetzt über.

Um das bei der Entpolymerisation event. entstehende Keten zu binden, wurde das Polymere mit Benzyliden-anilin und etwas Äther im Bombenrohr 2 Stunden auf 250° erhitzt, dabei erhält man nicht das unten beschriebene Lactam, sondern es bilden sich nur schmierige Produkte.

<sup>1)</sup> M. 2, 241 [1881].

<sup>2)</sup> Endle, Dissert., Zürich 1913, S. 71; Staudinger und Endle, B. 46, 1440 [1913].

Überführung des Polymeren vom Schmp. 196°  
in eine Säure (IV.).

Das Polymere wird durch Säuren, hauptsächlich durch Alkalien, unter Anlagerung von einem Molekül Wasser in eine Säure verwandelt. Wenn man z. B. zu einer heißen alkoholischen Lösung des Polymeren die berechnete Menge alkoholischen Kalis zufügt, so ist die Umwandlung schon nach einem Augenblick vollständig<sup>1)</sup>. Die auf diese Weise durch Aufspaltung von Alkalien hergestellten Produkte waren weniger rein als die durch Aufspaltung mit Salzsäure erhaltenen. Es wurden Körper von verschiedenem Schmelzpunkt erhalten, je nachdem man mit verdünntem oder konzentriertem Kali mehr oder weniger lange Zeit erwärmte. Es ist möglich, daß die Aufspaltung des Polymeren in verschiedener Richtung vor sich gehen kann; sehr wahrscheinlich ist aber auch eine sekundäre Veränderung der Säure durch Alkali. Wie unten gezeigt wird, ist die Säure gegen Alkalien — im Widerspruch zu den Angaben von Kachler und Spitzer — recht empfindlich.

Zur Gewinnung von reiner Säure verfährt man am besten so, daß man das Polymere längere Zeit (ca. 44 Stdn.) mit konz. Salzsäure in der Kälte schüttelt und nach dem Verdünnen abfiltriert. Nach öfterem Umkrystallisieren mit Eisessig schmilzt die Säure bei 262° (nach Kachler und Spitzer: Schmp. 264°). Sie ist in Wasser unlöslich, in Äther schwer, in Alkohol leicht löslich; mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt sie keine Färbung. Die Säure läßt sich als einbasisch titrieren, das Natriumsalz ist schwer löslich:

0.1706 g Subst.: 0.4408 g CO<sub>2</sub>, 0.1192 g H<sub>2</sub>O. — 0.1137 g Säure verbrauchen 3.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.59, H 8.02.

Gef. » 70.47, » 7.82.

Äquival.-Gew. Ber. 360. Gef. 374.

Erhitzt man die Säure im absoluten Vakuum bei 0.1 mm auf ca. 290°, so geht sie unter Wasserabspaltung größtenteils in das Polymere vom Schmp. 196° über. Die gleiche Reaktion erreichten Kachler und Spitzer durch Erhitzen mit Acetylchlorid. Nebenher bildet sich als Zersetzungsprodukt etwas Campher. Sehr reichlich entsteht dagegen Campher, wenn man die Säure ca. 15 Min. im offenen Reagensrohr auf 260° erhitzt.

<sup>1)</sup> Durch Aufspaltung mit wäßriger Natronlauge erhielten wir ein Produkt, das bei ca. 194° schmolz. Nur dadurch ist die Angabe Kachlers und Spitzers (l. c.) zu erklären, daß das in heißer verdünnter Kalilauge gelöste Polymere durch Säuren unverändert ausgefällt wird.

Einwirkung von Kalilauge auf die Säure vom Schmp. 264°.

Die Säure ist entgegen den Angaben von Kachler und Spitzer gegen Alkali bei längerer Einwirkung in der Wärme empfindlich und wird unter Kohlensäure-Abspaltung in ein Keton (V.) verwandelt. 3 g Säure wurden mit einer Lösung von 12 g Ätzkali und 48 ccm Wasser 24 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung wurde 1.7 g eines neuen Körpers erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Äthylalkohol bei 180° schmilzt. Nach der Analyse liegt ein Keton vor, das ein Molekül Wasser gebunden hat.

0.1062 g Sbst.: 0.2839 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.31, H 9.16.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. » » 72.36, » 9.26.

Gef. » 72.91, » 9.38.

Der Körper gibt in methylalkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tiefblau-violette Färbung, wie das Keton. Bei längerem Stehen zersetzt sich der Körper und geht in eine schmierige Masse über. Destilliert man ihn im absoluten Vakuum, so resultiert ein Körper vom Schmp. 180°, der auch bei längerem Stehen beständig ist und nach Mischprobe und sonstigen Eigenschaften das später beschriebene wasserfreie Keton darstellt; doch ist ein genauer Vergleich dieser Körper noch durchzuführen.

#### Brom-camphocarbonsäurechlorid.

Behandelt man Camphocarbonsäurechlorid mit Brom, so erhält man nicht reines Brom-camphocarbonsäurechlorid, sondern das Produkt ist infolge der Einwirkung des Bromwasserstoffs mit Brom-camphocarbonsäurebromid untermischt; letzteres kann rein erhalten werden, wenn man nachträglich noch weiter Bromwasserstoff einwirken läßt<sup>1)</sup>.

Das aus 40 g Camphocarbonsäure hergestellte Chlorid wurde in 80 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in der Kälte 33 g Brom = 1 Mol. langsam zufließen gelassen. Nachdem das Brom in Reaktion getreten ist, wird noch weiter Bromwasserstoff (ca. 4 Mol.) durch die Flüssigkeit durchgeleitet und in Zwischenräumen durch trockne Kohlensäure das Gemisch von Bromwasserstoff und abgespaltenem Chlorwasserstoff entfernt. Dann wird das Lösungsmittel abgesaugt und der zurückbleibende krystallinische Rückstand aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert. Bei langsamer Krystallisation kann das Bromid in kompakten Pyramiden erhalten werden; Schmp. 80—81°. Das Bromid ist empfindlich gegen Feuchtigkeit und zersetzt sich rasch an der Luft.

<sup>1)</sup> Über die Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoff auf Säurechloride siehe Staudinger und Anthes, B. 46, 1417 [1913].

0.2706 g Sbst.: 0.3882 g CO<sub>2</sub>, 0.1009 g H<sub>2</sub>O. — 0.1977 g Sbst.: 0.2844 g CO<sub>2</sub>, 0.0737 g H<sub>2</sub>O. — 0.3773 g Sbst.: 0.4228 g Ag Br.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 39.02, H 4.12, Br 47.3.  
Gef. » 39.12, 39.23, » 4.17, 4.0 » 47.67.

### Versuche zur Herstellung des Campho-ketens (I) aus dem Bromid.

Das Brom-camphocarbonsäurebromid reagiert in ätherischer Lösung lebhaft mit Zinkspänen, ähnlich wie das Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid. In einem Bromierungskolben wurden unter Durchleiten von trockner Kohlensäure 10 g Bromid, die in 50 ccm abs. Äther gelöst waren, und 10 g Zinkwolle in Reaktion gebracht. Dabei färbt sich die Lösung momentan goldgelb; aber nach kurzer Zeit tritt plötzlich Trübung auf, gleichzeitig verschwindet die Färbung und die Reaktion wird viel weniger intensiv, da sich das Zink mit einem Überzug bedeckt. Durch halbstündiges Kochen der ätherischen Lösung wird die Reaktion zu Ende geführt, dann wird mit 300 ccm gereinigtem niedrig siedendem Petroläther versetzt, wobei eine beträchtliche Menge eines schmierigen Niederschlags ausfällt; die filtrierte Petroläther-Lösung hinterließ nach dem Abdunsten nur Spuren eines Produktes. Also ist das freie Keten in der Lösung nicht vorhanden, da solches in Petroläther löslich sein müßte. Der durch Petroläther ausgefällte Niederschlag wird in Äther aufgenommen, das Zinkbromid durch Wasser und Salzsäure entfernt, dann durch Schütteln mit Soda die Säure entzogen, wobei sich eine größere Menge des Natriumsalzes der Säure IV. (Schmp. 264°), die sich von dem Polymeren III. vom Schmp. 196° ableitet, ausschied. Als neutrale Bestandteile wurden dann aus dem Äther 1.5 g reines Polymeres vom Schmp. 196° erhalten und 1.3 g weniger reines Produkt.

Da also Polymerisation des Ketens eingetreten war, wurde bei einem zweiten Versuch sofort nach der ersten stürmischen Reaktion, also nach 1—2 Minuten, noch bevor sich die Lösung trübte, Petroläther zugesetzt, um so das Bromzink rasch auszufällen, in der Hoffnung, daß dann das Keten erhalten werden könnte. Beim Eindunsten der Petroläther-Lösung wurde aber noch unverändertes Bromid in größeren Mengen erhalten; die Reaktion war also nicht zu Ende. In den durch Petroläther ausgeschiedenen Massen befand sich schon das Polymere vom Schmp. 196°.

Schließlich wurde zu der Reaktionslösung, die durch kurzes Kochen des Bromids mit Zn erhalten war, noch Wasser zugesetzt; dabei sollte das freie Keten in Camphocarbonsäure übergehen und so nachzuweisen sein. Camphocarbonsäure wurde aber nur in geringen Mengen erhalten. Versuche, aus dem Brom-camphocarbonsäurebromid mit Quecksilber in äthe-

rischer oder Benzol-Lösung Halogen abzuspalten, um so zum freien Keten zu gelangen (hier wäre die Gefahr der Polymerisation weniger groß), hatten ebenfalls keinen Erfolg, weil das Metall zu langsam einwirkte.

#### Camphocarbonsäurechlorid und Tertiärbasen.

Tertiärbasen — und zwar nicht nur das Triäthylamin, sondern auch das nur schwach basische Chinolin, — spalten aus dem Camphocarbonsäurechlorid fast momentan und quantitativ Salzsäure ab; dabei ist das Keten kurze Zeit in freiem Zustande in der Lösung nachweisbar.

Zu einer Lösung von 11 g Camphocarbonsäurechlorid in 40 ccm Äther wurden unter Durchleiten von Kohlensäure genau 1 Mol. Chinolin und 40 ccm Äther unter Kühlung und Umschütteln zugegeben. Es scheidet sich momentan ein dicker Niederschlag von salzsaurem Chinolin aus, der nach ca. 3 Minuten auf einer Nutsche abgesaugt wird; Menge des salzsauren Chinolins nach dem Auswaschen und Trocknen 8.2 g, berechnet 8.5 g. Das Filtrat wurde sofort mit Wasser in Reaktion gebracht. Es wurden so 6 g Camphocarbonsäure gewonnen; also waren ca. 56% Keten in der Lösung unverändert enthalten. Salzsäure ist in der Lösung nur in Spuren nachweisbar, so daß die Camphocarbonsäure aus dem Keten stammt und nicht etwa aus unverändertem Camphocarbonsäurechlorid. Als neutrale Körper verblieben im Äther 2 g unreiner Produkte, aus denen durch Verreiben mit wenig Äther das nachher beschriebene Polymerisationsprodukt VIa in reinem Zustande erhalten wird. Also im Verlauf von wenigen Minuten haben sich hier schon mindestens 20% Keten polymerisiert.

Ein gleicher Versuch wurde mit Triäthylamin ausgeführt und so 6.6 g salzsaures Triäthylamin statt 6.8 g erhalten; ferner wurden 5.3 g Camphocarbonsäure gewonnen, entsprechend 58% unverändertem Keten und 2.4 g Polymere<sup>1)</sup>, entsprechend 29%.

#### *cis*- und *trans*-Dicampho-cyclobutandion.

(Formeln VIa und VIb des theoretischen Teils.)

Zur Gewinnung dieser Polymeren läßt man, wie eben beschrieben, Chinolin auf das Chlorid einwirken; nur wird das Reaktionsprodukt erst nach mehrtägigem Stehen unter Kohlensäure-Atmosphäre aufgearbeitet. Durch Schütteln mit Wasser und verd. Salzsäure wird das salzsaure Chinolin entfernt, mit Sodalösung geringe Mengen Camphocarbonsäure entzogen; als neutrale Teile verbleiben im Äther

<sup>1)</sup> VIa und VIb.

die Keten-Polymeren, die nach Abdunsten des Lösungsmittels als schmierige Krystallmasse erhalten wurden. Ausbeute 83.4 g aus 100 g Camphocarbonsäure, entsprechend 92%. Nach der Trennung wurden daraus 19 g = 21% des Polymeren VIa und 41 g = 45% des Polymeren VIb erhalten<sup>1)</sup>. Die Trennung ist mühsam und gelingt nur schwer vollkommen<sup>2)</sup>.

Das Polymere VIa krystallisiert in kompakten Krystallen, die in kaltem Äther etwas schwerer löslich sind als die Krystalle des Polymeren VIb, das in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln auskrystallisiert. Läßt man die ätherische Lösung mit dem Gemisch beider Polymeren langsam abdunsten, so scheidet sich zuerst Produkt VIa in derben Krystallen aus; geringe Mengen des Polymeren VIb können durch Behandeln mit wenig Äther entfernt werden. Am besten aber werden in vielen Fällen die Krystalle mechanisch durch Auslese gesondert.

Das Polymere VIa wird zur Analyse mehrmals aus Äther umkrystallisiert und schmilzt bei 152–153°; das Polymere VIb aus einem Gemisch von Äther und Petroläther und schließlich mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 150–151°.

#### Analyse des Polymeren VIa.

0.2142 g Sbst.: 0.5823 g CO<sub>2</sub>, 0.1458 g H<sub>2</sub>O. — 0.1887 g Sbst.: 0.5142 g CO<sub>2</sub>, 0.1327 g H<sub>2</sub>O. — 0.1767 g Sbst. in 13.746 g Benzol: T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> 0.189°. — 0.4039 g Sbst. in 13.746 g Benzol: T<sub>1</sub> — T<sub>3</sub> 0.429°.

(C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 74.11, H 7.92.

Gef. > 74.14, 74.32, > 7.62, 7.87.

Mol.-Gew. Ber. 356. Gef. 347, 349.

#### Analyse des Polymeren VIb.

0.2181 g Sbst.: 0.5923 g CO<sub>2</sub>, 0.1507 g H<sub>2</sub>O. — 0.1864 g Sbst.: 0.5079 g CO<sub>2</sub>, 0.1319 g H<sub>2</sub>O. — 0.2027 g Sbst. in 13.918 g Benzol: T<sub>1</sub> — T<sub>2</sub> = 0.218°. — 0.4050 g Sbst. in 13.918 g Benzol: T<sub>1</sub> — T<sub>3</sub> = 0.429°.

(C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 74.11, H 7.92.

Gef. > 74.08, 74.31, > 7.73, 7.92.

Mol.-Gew. Ber. 356. Gef. 341, 346.

Die Polymeren haben annähernd denselben Schmelzpunkt, und auch die Mischung beider schmilzt nicht tiefer. Daß die beiden Körper aber nicht identisch sind, zeigt sowohl die Krystallgestalt als

<sup>1)</sup> Es ist nicht festgestellt, welchem Produkt die Formel VIa (*cis*) und welchem die Formel VIb (*trans*) zukommt. Vorläufig geben wir dem etwas unbeständigeren Produkt die Formel VIa (*cis*).

<sup>2)</sup> Näheres in der Dissertation von S. Schotz.

auch das verschiedene Drehungsvermögen; endlich geht es aus dem unterschiedlichen Verhalten gegen Eisenchlorid hervor<sup>1)</sup>.

#### Polymeres VIa.

0.9985 g Sbst. in 10 ccm Benzollösung:  $\alpha = + 11.61^\circ$ ,  $[\alpha]_D = + 116.3^\circ$ . —  
0.5006 g Sbst. in 10 ccm Essigesterlösung:  $\alpha = + 6.35^\circ$ ,  $[\alpha]_D = + 126.8^\circ$ .

#### Polymeres VIb.

1.0006 g Sbst. in 10 ccm Benzollösung:  $\alpha = + 6.11^\circ$ ,  $[\alpha]_D = + 61.1^\circ$ . —  
0.5009 g Sbst. in 10 ccm Essigesterlösung:  $\alpha = + 3.15^\circ$ ,  $[\alpha]_D = + 62.9^\circ$ .

### Reaktionen der beiden Dicumpho-cyclobutandione.

#### a) Verhalten beim Erhitzen.

Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt färbt sich das Polymere VIa sofort gelb; das Polymere VIb erst einige Sekunden später. Die Färbung rührt vom Auftreten freien Ketens infolge Sprengung des Vierriings her; das Keten ist aber nicht zu isolieren. Erhitzt man kurze Zeit (ca. 10 Minuten) auf  $160-170^\circ$ , so erstarrt nämlich die gelbe Schmelze zu einer farblosen Krystallmasse, die aus dem reinen Polymeren vom Schmp.  $196^\circ$  besteht. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Drehungsvermögen ist fast das gleiche wie das des früher beschriebenen Produktes.

0.3717 g in 10 ccm Essigester:  $\alpha = + 10.71^\circ$ ,  $[\alpha]_D = + 296.1^\circ$ .

Reines Polymeres Schmp.  $196^\circ$ :  $[\alpha]_D = + 302.6^\circ$ .

Ein Versuch, das Keten im absoluten Vakuum rasch abzudestillieren, und es durch schnelles Abkühlen zu fassen, hatte keinen Erfolg; neben Zersetzungsprodukten wurde nur das Polymere vom Schmp.  $196^\circ$  erhalten. Es wurden weiter die Polymeren mit Petroläther kurze Zeit (1 Stde.) in einer Bombenröhre auf ca.  $160^\circ$  erhitzt, in der Hoffnung, das Keten so in Petroläther-Lösung zu erhalten. Nach dem Erkalten war die Petroläther-Lösung gelb gefärbt, sie enthielt aber nur sehr geringe Mengen von Substanz; die Haupt-

<sup>1)</sup> Verhalten gegen Eisenchlorid:

Polymeres VIa. Nach Hinzugeben eines Tropfens 10-proz. methylalkoholischen Eisenchlorids entsteht eine schön ultramarinblaue Färbung, welche nach Hinzugeben eines Tropfens 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge in eine violette Färbung umschlägt.

Polymeres VIb. Nach Hinzugeben eines Tropfens Eisenchlorids entsteht eine grasgrüne Färbung, welche nach Hinzugeben eines Tropfens Kalilösung in granatroten umschlägt.

menge war auskristallisiert und bestand aus dem Polymeren vom Schmp. 196°. Also war wieder Umwandlung eingetreten<sup>1)</sup>).

b) Aufspaltung mit *p*-Toluidin.

Je 0.5 g der Polymeren wurde mit 1 g *p*-Toluidin ca. 6 Stdn. auf 105° erhitzt, die dunkle Schmelze in Äther aufgenommen und nach Entfernen der überschüssigen Base aus beiden Polymeren das gleiche Camphocarbonsäure-*p*-toluidid erhalten.

c) Spaltung der Polymeren mit konz. Salzsäure.

1 g Polymeres VIa wurde über Nacht mit konz. Salzsäure geschüttelt. Das Produkt wurde abgenutscht, in Soda gelöst, filtriert und ausgefällt. Die so gewonnene Säure schmolz bei 251—253° und wurde durch Mischprobe als identisch mit der aus Polymerem 196° erhaltenen Säure nachgewiesen.

Das gleiche Resultat wurde mit Polymerem VIb erhalten.

d) Spaltung mit methylalkoholischem Kali.

Die Aufspaltung des Cyclobutan-Derivates zu Camphocarbonsäureester gelingt leicht mit Methylalkohol bei Gegenwart von etwas Alkali, das den Vorgang begünstigt<sup>2)</sup>. 5 g des Polymeren VIb in 100 ccm Methylalkohol wurden mit 1.5 ccm 10-proz. methylalkoholischem Kali ( $\frac{2}{10}$  Mol.) versetzt. Nach zweitägigem Stehen wurde nach Zusatz von Wasser aufgearbeitet. Als Säure ließ sich nur eine ganz geringe Menge Substanz erhalten, die nicht aus Camphocarbonsäure bestand und nicht weiter untersucht wurde. An neutralen Produkten verblieben 4 g Öl, welches bei 143—145° unter einem Vakuum von 12 mm überdestillierte, durch Verseifen in Camphocarbonsäure überging und aus Camphocarbonsäure-methylester bestand, wie ein Vergleich mit dem weiter unten beschriebenen Ester zeigte.

0.3050 g Sbst. in 10 ccm Essigester:  $\alpha = +1.74^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +57.05^\circ$ .

Aus 3 g des Polymeren VIa wurden beim Behandeln mit methylalkoholischem Kali in der gleichen Weise 2.3 g Camphocarbonsäure-methylester erhalten. Sdp. 142° bei 13 mm.

<sup>1)</sup> Autoxydationsversuch. Beim Einleiten von Sauerstoff in eine Campho-*keten*-Lösung, dargestellt durch Erhitzen von Polymerem I in Brombenzol-Lösung, wurde bloß das 196° Polymere erhalten. Autoxydationsprodukte (Campherchinon) wurden nicht beobachtet.

<sup>2)</sup> Vergl. die mittlerweile von G. Schroeter beschriebenen Spaltungen von Cyclobutan-Derivaten, B. 49, 2741 [1916].

0.3160 g Sbst. in 10 ccm Essigester:  $\alpha = +1.83^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +57.91^\circ$ .

Der Methylester wurde weiter zur Identifizierung analysiert:

0.2395 g Sbst.: 0.6008 g CO<sub>2</sub>, 0.1807 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.52, H 8.63.

Gef. » 68.42, » 8.44.

Camphocarbonsäure-methylester, aus rohem Camphocarbonsäurechlorid und Methylalkohol hergestellt, siedet bei 15–16 mm Druck bei 146° und zeigt folgendes Drehvermögen:

0.3163 g Sbst. in 10 ccm Essigester:  $\alpha = +1.83^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +57.86^\circ$ .

#### d) Spaltung mit äthylalkoholischem Kali.

Je 0.5 g der Polymeren wurden in 10 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 3 Mol. (2.4 ccm) 10-proz. äthylalkoholischer Kalilauge versetzt. Beim Aufarbeiten wurde eine geringe Menge (ca. 0.1 g) einer neuen Säure erhalten, die bei ca. 187° schmolz. Das Entstehen von Camphocarbonsäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden, ebensowenig Camphocarbonsäure-äthylester. Das Hauptreaktionsprodukt war ein Keton, welches noch günstiger nach der folgenden Vorschrift erhalten wird.

#### Dicamphoketon, Schmp. 182°<sup>1)</sup>

(vergl. Formel V des theoretischen Teiles).

Beim Erwärmen der Polymeren mit verdünnter Natronlauge werden dieselben sehr rasch zersetzt, und es entsteht außer einer geringen Menge einer noch unbekanntenen Säure (Schmp. ca. 177°) wieder das obige Keton. Dasselbe erhält man am besten, wenn man eine ätherische Lösung der Polymeren (je 2 g in 40 ccm Äther) 4 Tage lang mit der berechneten Menge verd. Natronlauge schüttelt (5 g Ätznatron in 20 ccm Wasser). Aus 2 g des Polymeren VIa wurden 1.4 g des Ketons, aus 2 g des Polymeren VIb 1.6 g erhalten, die nach Mischprobe identisch sind und auch annähernd dasselbe Drehungsvermögen in Essigester-Lösung aufweisen.

Zur Analyse wurde das Keton öfter aus Methylalkohol umkrystallisiert (Schmp. 180–182°).

0.2126 g Sbst.: 0.5958 g CO<sub>2</sub>, 0.1731 g H<sub>2</sub>O. — 0.1632 g Sbst.: 0.4558 g CO<sub>2</sub>, 0.1322 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.31, H 9.16.

Gef. » 76.43, 76.17, » 9.11, 9.07.

<sup>1)</sup> Es wurde versucht, das Keton aus Natrium-campher und Phosgen herzustellen; dabei entsteht das schon auf andere Weise erhaltene Born-eol-carbonat, Schmp. 216–217°.

Das Keton gibt als  $\beta$ -Diketonderivat eine intensive Färbung mit Eisenchlorid. Wird die Lösung in Methylalkohol mit einem Tropfen 10-proz. methylalkoholischen Eisenchlorids versetzt, so entsteht eine schön kobaltblaue Färbung, welche nach weiterem Zusatz eines Tropfens 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge in rötlichbraun übergeht.

### Anlagerung von Campho-keten an Benzyliden-anilin.

( $\beta$ -Lactame von der Formel IX des theoretischen Teiles.)

5 g des Polymeren VIb (1 Mol.) wurden mit 5 g Benzyliden-anilin (2 Mol.) nach Zusatz von 10 ccm reinem Petroläther in einer mit Kohlensäure gefüllten Bombe  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $150-160^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des Benzyliden-anilins mit Petroläther ausgekocht, der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert und so 2 g des Anlagerungsproduktes vom Schmp.  $165^\circ$  erhalten. Zur Analyse wurde das Lactam aus Alkohol umkrystallisiert und stellte dann farblose Nadeln vom Schmp.  $166.5^\circ$  dar.

0.2299 g Sbst.: 0.6743 g  $\text{CO}_2$ , 0.1422 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3480 g Sbst.: 12 ccm N ( $17.5^\circ$ , 722.8 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 80.18, H 7.02, N 3.90.  
Gef.  $\triangleright$  79.99,  $\bullet$  6.92,  $\triangleright$  3.87.

0.4957 g Sbst. in 10 ccm Essigester:  $\alpha = +4.63^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +93.1^\circ$ .

Aus den Mutterlaugen konnte in geringen Mengen noch ein zweites isomeres Anlagerungsprodukt erhalten werden, dessen Reindarstellung schwierig war und erst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol gelang. Man gewinnt es so in langen, weichen Nadeln vom Schmp.  $195-196^\circ$ .

0.2028 g Sbst.: 0.5985 g  $\text{CO}_2$ , 0.1286 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1687 g Sbst.: 5.9 ccm N ( $18^\circ$ , 724 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 80.18, H 7.02, N 3.90.  
Gef.  $\bullet$  80.49,  $\triangleright$  7.10,  $\triangleright$  3.91.

Aus dem Polymeren VIa konnte beim Erhitzen mit Benzyliden-anilin ebenfalls als Hauptprodukt das Lactam vom Schmp.  $165-165.5^\circ$  erhalten werden; in geringer Menge entstand daneben wieder der Körper vom Schmp.  $195-196^\circ$ .

Spez. Drehung des Lactams aus dem Polymeren VIa: 0.4957 g Sbst. in 10 ccm Essigester:  $\alpha = +4.62^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +93.2^\circ$ .

Campho-keten + *p*-Benzochinon<sup>1)</sup>:

## Dicampho-chinodimethan.

(Formel X des theoretischen Teiles.)

5 g (1 Mol.) eines Gemisches der Polymeren und 1.8 g Chinon (1½ Mol.) wurden mit 10 ccm Äther in einer mit Kohlensäure gefüllten Bombe 1½ Stdn. auf 150—160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von überschüssigem Chinon mit Wasserdampf destilliert; dabei ging neben dem Chinon auch merkwürdigerweise noch Campher über (Schmp. 175° und Mischprobe). Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so 0.1 g gelber Krystalle des Chinodimethan-Derivates erhalten, das nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in schön orangefarbenen Krystallen vom Schmp. 305—306° erhalten werden kann.

8.255 mg Sbst.: 25.005 mg CO<sub>2</sub>, 6.140 mg H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>.

C<sub>76</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.92, H 8.57.

Gef. » 82.61, »<sup>1</sup> 8.32.

<sup>1)</sup> Dibenzal-aceton kann mit dem Keten unter gleichen Bedingungen nicht in Reaktion gebracht werden; es bildet sich daher nur das bei 196° schmelzende Polymere.

<sup>2)</sup> Ausgeführt im Laboratorium von Dr. H. Weil in München.