

Aber der Formaldehyd des Präparates überstieg mit 58.6% etwas den theoretischen Wert (56.16%).

Triacetaldehyd-allylamin, $(C_2H_4)_3O_2:N.CH_2.CH:CH_2$.

Aus 3 g Allylamin mit 20 g Acetaldehyd (großer Überschuß) unter guter Kühlung. Wenn man schon nach 15 Min. aufarbeitet, erhält man erhebliche Mengen (3.2 g) Triacetaldehyd-Verbindung als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 48—50° unter 2.5 mm. Sie ist äußerst unbeständig und auch bei Feuchtigkeitsabschluß nach wenigen Stunden völlig zersetzt. Darum sind die Analysenzahlen für Kohlenstoff nicht ganz scharf.

0.1273 g Sbst.: 0.2920 g CO_2 , 0.1149 g H_2O . — 0.1458 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 756 mm, 33-proz. KOH).

$C_9H_{17}O_2N$ (171.15). Ber. C 63.10, H 10.01, N 8.19. Gef. C 62.56, H 10.10, N 8.25.

Benzyliden-allylamin, $C_6H_5.CH:N.CH_2.CH:CH_2$.

In 12 g Allylamin wurden unter guter Kühlung allmählich 20 g reiner Benzaldehyd in mehreren Portionen gegeben. Dabei findet jedesmal unter Selbsterwärmung starke Trübung und Wasserabspaltung statt. Schließlich sammelt sich am Boden eine beträchtliche wäßrige Schicht. Man hebt die obere nach Zugabe von wenig Äther ab, trocknet mit Pottasche und destilliert. Bei 12 mm und 96° geht die Benzyliden-Base sofort scharf und mit nahezu quantitativer Ausbeute als kaum gefärbte, angenehm riechende Flüssigkeit über.

0.1460 g Sbst.: 0.4422 g CO_2 , 0.1000 g H_2O . — 0.1432 g Sbst.: 12.3 ccm N (16°, 754 mm, 33-proz. KOH).

$C_{10}H_{11}N$ (145.10). Ber. C 82.70, H 7.64, N 9.65. Gef. C 82.63, H 7.66, N 9.96.

Die Base färbt sich an der Luft allmählich gelb. Sie entfärbt Permanganat augenblicklich energisch. Von verd. Salzsäure wird sie gelöst, aber sehr schnell unter Abspaltung von Benzaldehyd zersetzt.

Brom wird momentan addiert. Das in quantitativer Ausbeute gebildete *N*-Benzyliden- β,γ -dibrom-propylamin läßt sich aus der Lösung in Petroläther durch Verdunsten oder aus Methylalkohol mit wenig Wasser in gut ausgebildeten zentimeterlangen, glasglänzenden Prismen und Platten vom Schmp. 36—37° erhalten.

$C_{10}H_{11}NBr_2$ (305.01). Ber. C 39.34, H 3.63, N 4.59, Br 52.43.

Gef. » 39.12, » 3.70, » 4.69, » 52.51.

Auch das Dibromid wird trotz seiner geringen Löslichkeit in Wasser von warmer verd. Salzsäure sofort in Dibrompropylaminsalz und Benzaldehyd gespalten.

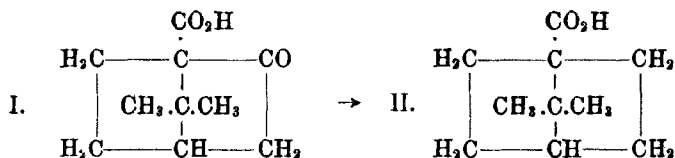
121. E. Wedekind: Zur Kenntnis der Ketopinsäure; Überführung in Nor-camphan-1-carbonsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hamm-Münden.]

(Eingegangen am 12. Februar 1924.)

Die Konstitution der Ketopinsäure = Nor-10-campher-1-carbonsäure (I) kann auf Grund der kürzlich mitgeteilten Versuche von E. Wedekind, D. Schenk und R. Stüsser¹⁾ als gesichert bezeichnet werden. Es lag daher nahe, von dieser Ketonsäure durch Ersatz des Keton-Sauerstoffes durch Wasserstoff zu der bisher nicht bekannten Nor-camphan-1-carbonsäure (II), dem niederen Homologen der Camphan-carbonsäuren zu gelangen:

¹⁾ B. 56, 633 ff. [1923].



Die sonst so brauchbare Reduktionsmethode nach Clemmensen versagt hier, wie so oft bei Ketonen²⁾, es wurde deshalb das Verfahren von L. Wolff³⁾ — Erhitzen des Semicarbazons mit Natriumalkoholat unter Druck — in der von A. Windaus²⁾ angegebenen Ausführungsform benutzt. Hierbei entsteht in guter Ausbeute die gewünschte Nor-camphan-carbonsäure, die durch ihr sehr gut krystallisierendes Calciumsalz charakterisiert ist und in fast allen Eigenschaften den beiden homologen Camphan-carbonsäuren⁴⁾ ähnlich ist; vor allem ist die Nor-camphan-carbonsäure auch mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Die Beschäftigung mit der Ketopinsäure gab mir Veranlassung, unsere Kenntnisse über diese bisher wenig studierte Säure etwas zu erweitern. Dargestellt wurde das gut krystallisierende Phenyl-hydrazid und das Ketopinsäure-amid durch Umsetzung des früher beschriebenen Säurechlorides⁵⁾ mit Phenyl-hydrazin bzw. Ammoniak.

Der für die letzthin bewiesene Strukturformel der Ketopinsäure auffallend hoch liegende Schmp. (234°) bestimmte mich, einige Molekulargewichts-Bestimmungen zunächst in Benzol kryoskopisch, dann in Äther ebullioskopisch ausführen zu lassen. In Äther erwies sich Ketopinsäure als monomolekular, während in Benzol eine Abhängigkeit des Molgewichtes von der Konzentration festzustellen war, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

Konzentration	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.83 %	254	monomolekular = 182
1.81 »	282	bimolekular = 364
2.41 »	375	

Ketopinsäure ist also bereits in relativ verdünnten benzolischen Lösungen ziemlich weitgehend assoziiert entsprechend dem Verhalten von Benzoesäure in Benzol.

Beschreibung der Versuche.

(Ausgeführt von Hrn. Dr. Cl. Weinand.)

Ketopinsäure-semicarbazon.

Das Semicarbazon wurde in üblicher Weise mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat in verd. alkohol. Lösung dargestellt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol schmolz der Körper bei 226°. 0.1004 g Subst.: 15.4 ccm N (20°, 765 mm). — C₁₁H₁₇O₃N₃. Ber. N 17.6. Gef. N 17.98.

Nor-camphan-1-carbonsäure.

2 g Ketopinsäure-semicarbazon wurden mit 2.5 g Natrium in kleinen Scheiben und 10—15 ccm absol. Alkohol im Bombenrohr eingeschmolzen und im Ullmann-Rohr ca. 15 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalte in Wasser gebracht, worin er sich voll-

²⁾ vergl. Ph. Ch. 117, 146 [1921]. ³⁾ A. 394, 86.

⁴⁾ Camphan-1-carbonsäure (Hydropropinencarbonsäure), vergl. B. 35, 4117 [1902], 38, 3799 [1905] und Camphan-2-carbonsäure, vergl. A. 366, 60.

⁵⁾ E. Wedekind und Cl. Weinand, B. 55, 948 [1922].

ständig klar auflöste. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure fiel ein feinkrySTALLINISCHER Körper aus. Dieser wurde abfiltriert, und auf der Nutsche solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Schwefelsäure mehr enthielt. Nach dem Trocknen auf Ton wurde das Produkt mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 221—222°, im Vakuum bei 110° sublimiert es und bildet dann schöne, rosettenförmig angeordnete Krystalle.

0.1058 g Sbst.: 0.2755 g CO₂, 0.0883 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.40, H 9.5. Gef. C 71.02, H 9.34.

Nor-camphan-carbonsäure ist in Wasser unlöslich, mehr oder weniger leicht löslich dagegen in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Alkalisalze sind leicht wasserlöslich; konz. Lösungen derselben geben Fällungen mit Kupfer-, Blei-, Quecksilber-, Silber- und Zinksalzen. Die Erdalkalisalze sind wasserlöslich. Besonders charakteristisch und daher zur Identifizierung der Nor-camphan-carbonsäure besonders geeignet ist das Calciumsalz.

Man erhält dasselbe durch Kochen der freien Säure mit fein gepulvertem Calciumcarbonat und Einengen der vom Unlöslichen abfiltrierten Lösung. Es krystallisieren dann schöne, farblose, schwach doppelbrechende Blättchen heraus. Diese unterscheiden sich deutlich von dem auf entsprechende Weise hergestellten Calciumsalz der Ketopinsäure. Erwähnt sei bei der Gelegenheit, daß Lösungen der Alkalisalze der Ketopinsäure mit den oben erwähnten Schwermetallsalzlösungen keine Niederschläge geben. Das trockne Kaliumsalz der Nor-camphan-carbonsäure gibt beim Erhitzen für sich einen ziemlich terpen-artigen Geruch, während das ketopinsäure Calcium unter denselben Bedingungen einen überwiegend brenzlichen Geruch zeigte.

Ketopinsäure-phenyl-hydrazid.

Berechnete Mengen Ketopinsäure-chlorid und frisch destilliertes Phenyl-hydrazin, in Äther gelöst, wurden unter äußerer Kühlung langsam zusammengegeben. Die entstandene Krystallmasse wurde mit Wasser versetzt, die ätherische Schicht abgehoben und getrocknet. Das beim Einengen derselben auskrystallisierende Phenyl-hydrazid wurde für die Analyse aus Benzol umkrystallisiert, Schmp. 140°.

0.1281 g Sbst.: 11.6 ccm N (16°, 754 mm). — C₁₆H₂₀O₂N₂. Ber. N 10.30. Gef. N 10.61.

Ketopinsäure-amid.

In eine ätherische Lösung von Ketopinsäure-chlorid wird unter guter Kühlung scharf getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet; die erhaltene Krystallmasse wird wie oben aufgearbeitet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther schmilzt das Säure-amid bei 192.5°.

0.1669 g Sbst.: 11.9 ccm N (23°, 748 mm). — C₁₀H₁₅O₂N. Ber. N 7.74. Gef. N 8.09.

Bei der Behandlung mit Brom und Kalilauge liefert das Ketopinsäure-amid eine unbeständige, amin-artig riechende Base, die als krystallinisches Hydrochlorid isoliert, aber aus Materialmangel nicht weiter untersucht werden konnte.

Molekulargewichts-Bestimmungen der Ketopinsäure.

1. Kryoskopisch: 0.1083 g Sbst. in 13.107 g Benzol: $\Delta = 0.166^\circ$, wonach $M = 254$. — 0.1784 g Sbst. in 14.754 g Benzol: $\Delta = 0.134^\circ$, wonach $M = 282$. — 0.3558 g Sbst. in 14.754 g Benzol: $\Delta = 0.328^\circ$, wonach $M = 375$.

2. Ebullioskopisch: 0.1986, 0.3208, 0.4121 g Sbst. in 8.68 g Äther: $\Delta = 0.281^\circ$, 0.450° , 0.574° , wonach $M = 172$, 173 , 174.5 . (Berechnet $M = 182$).

Meinem derzeitigen Privatassistenten Hrn. Dr. R. Krecke danke ich auch an dieser Stelle für seine Hilfe bei einigen nachträglich erforderlich gewordenen Analysen.