

211. P. Lipp: Zur Geschichte der Ketopinsäure und der »Nor-camphan-1-carbonsäure«.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 5. Mai 1924.)

Vor Jahresfrist haben Wedekind, Schenk und Stüsser in einer wichtigen Abhandlung über die Reychlersche Campher-sulfonsäure und einige neue Derivate derselben¹ die Stellung der Sulfon-Gruppe festgelegt. Ausgangspunkt für diesen Stellungsbeweis bildete die Konstitution der Ketopinsäure, die dort aus dem schon vorliegenden Tatsachenmaterial abgeleitet wird (S. 637). Dabei ist leider unerwähnt geblieben, daß es schon 1911 G. Komppa gelungen ist², das Produkt der Säurespaltung der Ketopinsäure, die Pinophansäure, zu synthetisieren. Durch diese Synthese war also schon 12 Jahre früher die Konstitution der Ketopinsäure aufgeklärt als die einer β -Ketonsäure, obgleich sie sich durch ihre ungewöhnliche Beständigkeit von den übrigen β -Ketonsäuren wesentlich unterscheidet³).

Unlängst haben nun Wedekind und Weinand den Keton-Sauerstoff dieser Ketopinsäure über ihr Semicarbazon hinweg-nach Kishner-Wolff durch Wasserstoff ersetzt⁴). Die entstandene Säure $C_{10}H_{16}O_2$ vom Schmp. 221—222° wird dort als »Nor-camphan-1-carbonsäure« bezeichnet. Da man mit dem Präfix »Nor« vollständig entmethylierte Produkte zu benennen pflegt⁵), möchte ich dem Namen Apo-camphan-carbonsäure den Vorzug geben. Unter diesem Namen ist aber die von Wedekind als bisher unbekannt bezeichnete Säure schon 1910 von Bredt und May kurz erwähnt worden⁶). Sie erhielten sie damals durch Reduktion des Bromwasserstoff-Additionsproduktes an Tricyclensäure mit dem Schmp. 218°. Etwas eingehender habe ich sie dann 1914 beschrieben⁷), als ich ihr Nitril überraschenderweise aus dem Brom-camphan-hydroximsäurebromid gewann. Das Apo-camphanonitril lieferte mir beim Verseifen quantitativ Apo-camphan-carbonsäure als permanganatbeständige, flache Nadeln bzw. Dendriten vom Schmp. 221—222° (korr.). Wedekinds Angaben über diese Konstanten decken sich also vollkommen mit der meinigen. Der von ihm beschriebene Übergang von der Ketopinsäure zur Apo-camphan-carbonsäure bildet eine willkommene Vervollständigung unserer Kenntnisse über das Camphocean-System.

¹ B. 56, 633 [1923]; vergl. auch B. 57, 664 [1924]. ² B. 44, 1536 [1911].

³ vergl. Bredt und May, Ch. Z. 1910, 65. ⁴ B. 57, 664 [1924].

⁵ vergl. auch P. Lipp und F. Lausberg, A. 436, 275 [1924].

⁶ l. c. ⁷ A. 402, 363 [1914].

212. Otto Gerngroß und Manfred Dunkel: Notiz über Schmelzpunkts-Bestimmung. (Nachtrag zu der Abhandlung: Über eine para-Verkettung des Benzolringes¹.)

(Eingegangen am 2. Mai 1924.)

Zufolge einiger Anfragen wegen der Befestigung der kleinen Schmelzpunktsbestimmungs-Apparatur für hochschmelzende Stoffe, die wir in Heft 4 diesr. »Berichte«² beschrieben haben, möchten wir Folgendes ergänzend mitteilen: Durch die beiden Tuben³) wird ein dünner Draht gezogen und an diesem wie an einem Bande das Kölbchen an einem Stativ über einem mit Drahtnetz versehenen Dreifuß aufgehängt. Die Fixierung des Apparates erfolgt also durch Unterstützung auf dem Drahtnetz und durch das Aufhängen.

¹ B. 57, 739 [1924]. ² B. 57, 745 [1924]. ³) vergl. ebenda, Abbildung.