

**364. J. Houben und E. Pfankuch: Über Anlagerungen und Umlagerungen in der Campher-Reihe und über die Isoborneol-, Campher-, Camphol- und Campherchinon-carbonsäure.**  
(Über Campher und Terpene, IV. 1)).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichsanstalt, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 5. August 1926.)

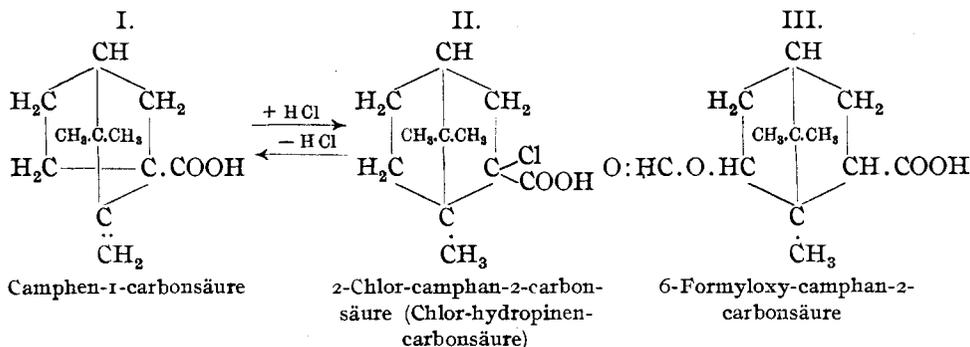
In Mitteilung III<sup>1)</sup> haben wir die Formel der ungesättigten Säure, die aus Pinen-Chlorhydrat über die 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure durch Chlorierung und Chlorwasserstoff-Abspaltung gewonnen werden kann, als die einer Camphen-1-carbonsäure (I) sicher gestellt. Sie ergibt sich aus dem Abbau mit Permanganat, der zu der noch bicyclischen Camphenonsäure und weiterhin zu der nur noch ein Ringsystem enthaltenden Camphen-camphersäure führt, Körpern von bekannter, keinem Zweifel unterliegender Konstitution.

Entsprechend dem bekannten Übergang des Camphens in Isobornylchlorid haben wir unsere Camphen-1-carbonsäure mit Chlorwasserstoff in die 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure (II) verwandeln können, und zwar vollzieht sich dieser Übergang sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von Wasser, ist aber anscheinend gleichwohl an die Mitwirkung von Hydroxyl gebunden und auf die Mitwirkung des Wassers wahrscheinlich nur aus dem Grunde nicht angewiesen, weil die Säure in ihrer Carboxylgruppe ein Hydroxyl bereits enthält. Denn läßt man auf das Camphen-1-carbonsäure-amid Chlorwasserstoff einwirken, so lagert er sich bei Abwesenheit von Wasser nur an die Amidgruppe an, während bei Gegenwart von Wasser die Umwandlung in das 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amid mit einer Leichtigkeit erfolgt, die völlig der leichten Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amid und dessen Rückgang in das Camphen-1-carbonsäure-amid entspricht. Der bei den beiden Amidgruppen zu beobachtende wechselseitige Übergang des Camphen-Ringes in das Camphan-Skelett ist wohl der am glattesten und leichtesten sich vollziehende System-Wechsel in der ganzen Campher-Reihe. Dieser System-Wechsel ist noch besonders sichergestellt durch das Ergebnis der katalytischen Hydrierung bzw. Reduktion: Während das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt der Camphen-1-carbonsäure bzw. ihres Amids hierbei Camphan-2-carbonsäure (Hydropinen-carbonsäure) bzw. deren Amid liefert, gibt die Camphen-1-carbonsäure eine isomere Säure, die Dihydro-camphen-1-carbonsäure.

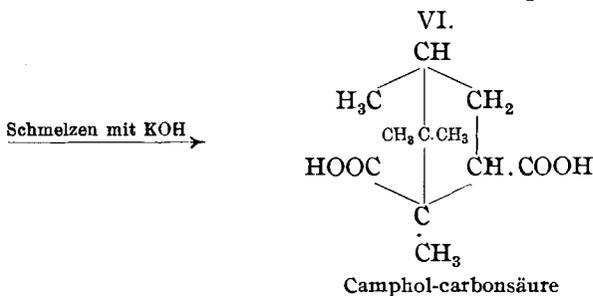
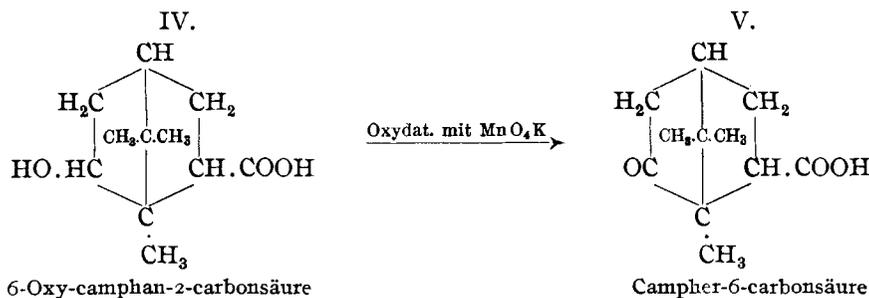
Überraschenderweise verläuft die Umlagerung des Camphen-Skeletts der Camphen-1-carbonsäure völlig anders, wenn sie mit Ameisensäure oder Essigsäure unter Zusatz konz. Schwefelsäure oder von Chlorzink vorgenommen wird. Es bildet sich dann mit guter Ausbeute eine Formyl- bzw. Acetyl-6-oxy-camphan-2-carbonsäure (III). Und zwar verläuft diese Umlagerung unter Wanderung eines Wasserstoff-Atoms anscheinend völlig einheitlich. Die analoge Umlagerung läßt sich auch mit dem Camphen-1-carbonsäure-amid, sowie mit dem Nitril erzielen; nur muß dann an Stelle

<sup>1)</sup> Mitt. III.: J. Houben und E. Pfankuch, B. 59, 956 [1926]. — Der hier auf S. 959 angegebene Schmelzpunkt der Camphenonsäure ist infolge eines Druckfehlers mit 124° angeführt. Es muß heißen: 134°.

der Ameisen- bzw. Essigsäure die stärker ionisierbare Trichlor-essigsäure genommen werden, die merkwürdigerweise die Camphen-1-carbonsäure weit weniger gut umlagert als Ameisen- oder Essigsäure.



Warum die Umlagerung des Camphen-Skeletts der Camphen-1-carbonsäure völlig entgegengesetzt verläuft, je nachdem, ob man Chlorwasserstoff oder Ameisensäure und Schwefelsäure einwirken läßt, ist, wenn wir auch bestimmte Vermutungen hierüber haben, noch ungeklärt<sup>2)</sup>. Die Tatsache als solche ist jedoch nach unseren Beobachtungen dem Zweifel entrückt. Sie ergibt sich aus dem Folgenden: Die Formyl- bzw. Acetyl-oxy-camphan-carbonsäure, die aus Camphen-1-carbonsäure wie angegeben entsteht, läßt sich zu einer Oxy-camphan-carbonsäure (IV) verseifen, die bei der Oxydation mit Permanganat quantitativ in eine Campher-carbonsäure (V) übergeht. Dies wäre normalerweise nicht möglich, wenn Hydroxyl und Carboxyl am gleichen Kohlenstoff-Atom hafteten.



<sup>2)</sup> vergl. auch Bredt und Sandkuhl, A. **366**, 39 [1909]; Bredt, J. pr. [2] **104**, 1ff. [1921].

Entsprechend ihrer Konstitution als Keto-säure bildet diese Säure ein Oxim, also eine Campher-oxim-carbonsäure. Die Unversehrtheit ihres Carboxyls wurde durch Darstellung des Äthylesters bewiesen. Auch läßt sie sich mit schmelzendem Ätzkali mit fast quantitativer Ausbeute zu einer carboxylierten Campholsäure aufspalten, die wir Camphol-carbonsäure (VI) nennen wollen. Diese Aufspaltung vollzieht sich bei weitem glatter als die des Camphers selbst, was sich wohl mit der Löslichkeit des Kaliumsalzes im schmelzenden Alkali erklärt. Dagegen ließ sich die Bildung der Campholen-säure-nitrile, die beim Behandeln des Campher-oxims mit wasser-entziehenden Mitteln eintritt, auf unsere Campher-oxim-carbonsäure nicht übertragen und damit eine zweite Art der Ringspaltung bisher nicht durchführen.

Denn die mit siedendem Acetylchlorid aus der Campher-oxim-carbonsäure entstehende Campher-oxim-acetat-carbonsäure ist recht beständig. Mit Phosphorpentachlorid und Thionylchlorid behandelt, erleidet aber die Campher-oxim-carbonsäure anscheinend weitgehende Zersetzungen.

Die gewonnene Keto-säure ist die erste beständige Campher-carbonsäure, die wir kennen, und von der aus Campher, Natrium und Kohlensäure gewinnbaren, unbeständigen Camphocarbonsäure insbesondere dadurch verschieden, daß sie die charakteristische  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ -Gruppe des Camphers unversehrt enthält. Sie erlaubt es, den Campher ohne Veränderung dieser Gruppe in Salzform bzw. in wäßrige Lösung zu bringen. Den Beweis dafür, daß die  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ -Gruppe in der Säure enthalten ist, konnten wir durch ihre Überführung in eine 3-Isonitroso-campher-6-carbonsäure und eine Campherchinon-6-carbonsäure erbringen. Diese erweist sich nicht nur durch ihre Reaktionen, sondern auch durch ihre ausgesprochen gelbe Farbe augenfällig als Abkömmling des Campherchinons.

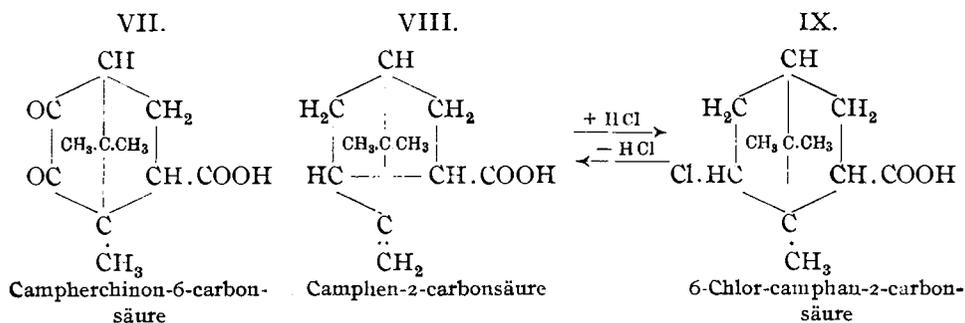
Die direkte Darstellung der Isonitroso-campher-carbonsäure aus der Campher-carbonsäure gelang bis jetzt nicht, weil das mit dem Natrium-amid entstehende Natriumsalz in dem als Lösungsmittel dienenden Benzol bzw. Äther unlöslich ist und deshalb von weiterem Natrium-amid bzw. Anilnitril nicht mehr angegriffen wird. Dagegen entsteht die Isonitroso-säure bei der Isonitrosierung des Campher-6-carbonsäure-esters, wenn auch nur als Nebenprodukt. Das Hauptprodukt ist ein Gemisch von Isonitroso-ester und -amid, welches sich bis jetzt in seine Bestandteile nicht trennen ließ.

Die Abspaltung der Oximidogruppe mit Bisulfit, Eisessig und Salzsäure<sup>3)</sup> gelingt dagegen sehr glatt, und die entstehende Campherchinon-6-carbonsäure (VII) ist gut isolierbar. Das Carboxyl wirkt hier hypsochrom. Die Farbe der Säure ist demgemäß hellgelb, während das Campherchinon als goldgelb beschrieben ist.

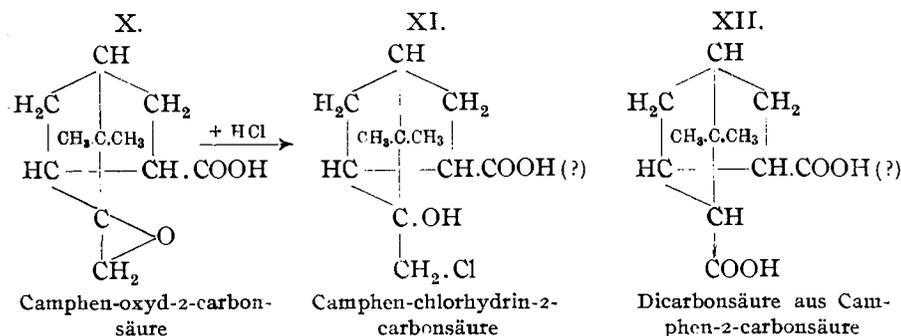
Unterwirft man die als 6-Oxy-camphan-2-carbonsäure zu bezeichnende Säure der Wasser-Entziehung, so erhält man das Ausgangsmaterial, die Camphen-1-carbonsäure nicht zurück, vielmehr eine Camphen-2-carbonsäure (VIII), deren Entstehen wir in der vorigen Mitteilung bei der Besprechung der Chlorwasserstoff-Entziehung aus 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure bereits erörterten, aber auf Grund der dortigen Versuchsergebnisse hatten ausschließen müssen. Lagert man an diese Camphen

<sup>3)</sup> Nach dem von Lapworth und Chapman, Soc. 79, 380 [1901], sowie von Bredt, J. pr. [2] 95, 65 [1917], 96, 72 [1917], für die Überführung des Isonitroso-camphers in Campherchinon angewandten Verfahren.

2-carbonsäure Wasser mit Hilfe von Ameisen- oder Essigsäure wieder an, so erhält man die 6-Oxy-camphan-2-carbonsäure wieder zurück. Anlagerung von Chlorwasserstoff bei Ab- oder Anwesenheit von Wasser an die Camphen-2-carbonsäure führt zu einer der 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure sehr ähnlichen, jedoch deutlich davon verschiedenen, gechlorten Säure, der die Konstitution einer 6-Chlor-camphan-2-carbonsäure (IX) zukommt und die beim Chlorwasserstoff-Entzug glatt in die Camphen-2-carbonsäure zurückgeht.



Das uns im Hinblick auf das charakteristische Verhalten des Camphen-1-carbonsäure-amids besonders interessierende Amid der Camphen-2-carbonsäure ließ sich bis jetzt nicht rein darstellen, da die Behandlung der genannten Säure mit Thionylchlorid und des so gewonnenen Chlorids mit Ammoniak ein nicht einheitliches, chlor-haltiges Amid ergibt. Offenbar lagert sich die bei der Umsetzung der Säure mit Thionylchlorid freiwerdende Chlorwasserstoffsäure teilweise an die doppelte Bindung an. Dagegen läßt sich das Amid der 6-Chlor-camphan-2-carbonsäure in einheitlichem Zustande gewinnen, wenn man das vorhin erwähnte, nicht einheitliche, chlor-haltige Amid mit Chlorwasserstoff behandelt.



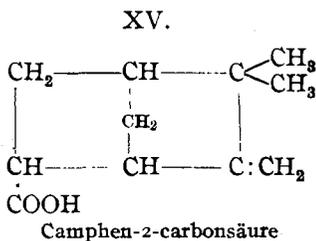
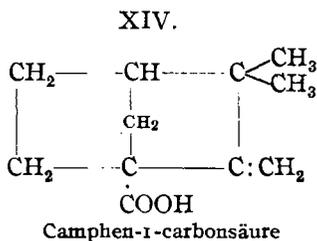
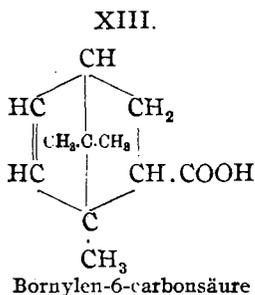
Die Konstitution der Camphen-2-carbonsäure suchten wir ebenso wie wir dies bei der Camphen-1-carbonsäure getan haben, durch Oxydation mit Permanganat-Lösung festzulegen, indem wir erwarteten, hierbei unter Aboxydation der Methylengruppe zu einer Iso-camphenensäure zu gelangen. Wie so häufig in der Campher-Chemie, war aber das Ergebnis ein ganz anderes, gleichwohl, wie uns scheint, dennoch beweisend für das Vorliegen einer

Camphen-carbonsäure. Denn wir erhielten eine Säure von der gleichen Anzahl Kohlenstoff-Atome und einem Mehrgehalt von nur einem Sauerstoff-Atom, der wir die Formel X, d. h. die einer Camphen-oxyd-2-carbonsäure beilegen. Entsprechend dieser Formel nimmt sie eine Molekel Chlorwasserstoff unter Erzeugung einer Chlor-hydroxy-säure (XI) auf, bei welcher freilich bisher nicht sicher zu entscheiden war, ob das Chlor oder das Hydroxyl an dem tertiären Kohlenstoff haftet.

Außer der als Hauptprodukt auftretenden Camphen-oxyd-2-carbonsäure erhielten wir ganz geringe Mengen einer Dicarbonsäure, der wir mit allem Vorbehalt die Formel XII geben.

Das Verhalten der Camphen-2-carbonsäure gegenüber Mercuri-acetat entspricht völlig der semicyclischen Doppelbindung, die die angenommene Konstitution erfordert. Vinyl-Verbindungen liefern mit dem genannten Mittel unlösliche Additions-Verbindungen, während Allyl- und ähnliche Verbindungen nur eine Reduktion zu Mercurio-acetat bewirken<sup>4)</sup>. Die in Rede stehende Säure lieferte, und zwar noch schneller als die Camphen-1-carbonsäure, ein charakteristisches Additions-Produkt.

Die mit Halogenen und Halogenwasserstoff entstehenden Anlagerungs-Verbindungen der beiden Camphen-carbonsäuren gleichen sich in Löslichkeit und Schmelzpunkt überraschend derart, daß z. B. die Dibromide fast gleichen Zersetzungspunkt haben und nach dem Mischen auch keine Depression dieses Punktes erkennen lassen. Trotzdem sind beide Anlagerungs-Verbindungen sicher verschieden, da das Dibromid der Camphen-2-carbonsäure mit Carbonaten oder Alkalien bedeutend langsamer Bromwasserstoff abspaltet als das Isomere. Keinesfalls ergibt das Verhalten der Camphen-2-carbonsäure Veranlassung, an eine Bornylen-6-carbonsäure (XIII) zu denken, deren Bildung aus der 6-Oxy-camphan-2-carbonsäure an sich am nahe-legendsten wäre. Denn die katalytische Reduktion mit Palladium-Wasserstoff ergibt keine Camphan-2-carbonsäure (Hydropinen-carbonsäure). Es entsteht vielmehr eine Dihydro-camphen-2-carbonsäure, die mit dem aus der Camphen-1-carbonsäure gewonnenen Dihydro-Derivat isomer ist. Ebenso wenig tritt bei der Oxydation mit Permanganat eine Carboxyl-camphen-camphersäure auf, wie sie Bredt<sup>5)</sup> bei der Oxydation der von ihm aus Camphocarbonsäure gewonnenen ungesättigten Säure erhielt.



Das Ergebnis der Wasser-Anlagerung an die Camphen-1-carbonsäure und der darauffolgenden Wasser-Wiederabspaltung stellt sich eigentüm-

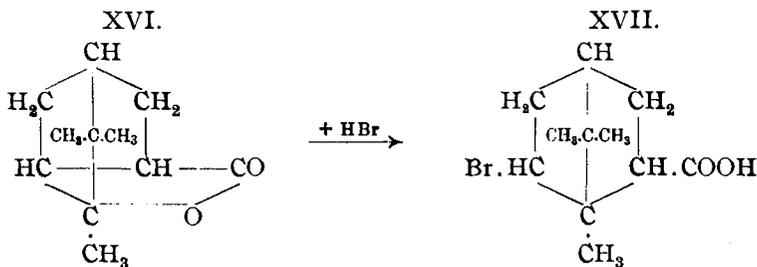
<sup>4)</sup> vergl. Balbiano, B. **36**, 3575 [1903], **42**, 1502 [1909]; R. A. I. [5] **24**, 165 [1915].

<sup>5)</sup> J. pr. [2] **104**, 9 [1921].

licherweise als eine Carboxyl-Wanderung dar, wie klar hervortritt, wenn man beide Säuren mit der gewöhnlich üblichen Camphen-Formel unter Betonung des 6-Ringes schreibt (Formel XIV und XV).

Auffällig ist das Verhalten der Camphen-oxyd-2-carbonsäure gegen Hydroxylamin, welches wir bei der anfänglichen Erörterung einer Aldehyd-Formel prüften: Es entstand ein völlig stickstoff-freies Produkt, und zwar von den Eigenschaften eines Lactons, vermutlich der Formel XVI. Die Lacton-Natur der Verbindung gestaltete die Gewinnung und Reinigung sehr bequem. Mit Bromwasserstoff in Eisessig ließ es sich wie andere Lactone zu einer gebromten Säure aufspalten. Diese gebromte Säure (XVII) spaltet leicht wieder Bromwasserstoff ab unter Bildung von Camphen-2-carbonsäure, von der man also über Oxyd-säure, Lacton und gebromte Säure wieder zum Ausgangspunkt zurückgelangt, indem die Oxydation durch die Umsetzung des Oxydationsprodukts mit Hydroxylamin und die anschließende Weiterbehandlung wieder rückgängig gemacht wird.

Bezüglich der aus dem Lacton mit Bromwasserstoff entstehenden gebromten Säure ist zu bemerken, daß sie auch aus der Camphen-2-carbonsäure durch direkte Bromwasserstoff-Anlagerung und nachfolgende Umlagerung entsteht. Die Identität der auf diesen zwei verschiedenen Wegen dargestellten gebromten Säuren erweist die wiedergegebene Lacton-Formel als den richtigen Ausdruck der Konstitution.



Insbesondere ist damit für die Lösung der Sauerstoff-Brücke der Camphen-oxyd-2-carbonsäure bei der Einwirkung von Hydroxylamin das Entstehen eines Hydroxyls an dem endständigen Methylen, was zu einem  $\delta$ -Lacton und bei der Aufspaltung mit Bromwasserstoff zu einer  $\omega$ -gebromten, einer Umlagerung in 6-Brom-camphan-2-carbonsäure unzugänglichen Säure führen müßte, ausgeschaltet.

### Beschreibung der Versuche.

#### Camphen-1-carbonsäure-Dibromid.

Eine gesättigte Lösung von Camphen-1-carbonsäure in Petroläther wird unter gutem Rühren und Wasser-Kühlung mit der berechneten Menge Brom-Petroläther-Lösung versetzt. Das Brom verschwindet sehr schnell, und das Dibromid scheidet sich als sandiges Pulver aus. Es wird gut mit Petroläther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Kali getrocknet. Zers.-Pkt. 182°. Es ist schwer löslich in Petroläther, Ligroin, Benzol, Chloroform, krystallisierbar aus Alkohol oder Xylol. Die Ausbeute beträgt 46% der Theorie bei Anwendung ungereinigter Camphen-carbonsäure.

0.2276 g Sbst.: 0.2502 g AgBr. —  $C_{11}H_{18}O_2Br_2$  (340). Ber. Br 47.0. Gef. Br 46.9.

## Brom-camphen-1-carbonsäure (?).

Löst man obiges Dibromid in Soda oder Alkali und äthert nach Wiederansäuern aus, so erhält man als Äther-Rückstand eine zähflüssige, auch im Hochvakuum kaum unzersetzt destillierbare Säure, die trotz des gelegentlich stimmenden Brom-Gehaltes vielleicht doch nicht einheitliche Brom-camphen-carbonsäure darstellt und daraufhin noch untersucht wird.

0.1989 g Sbst.: 0.1435 g AgBr. —  $C_{11}H_{15}O_2Br$  (259.1). Ber. Br 30.8. Gef. Br 30.7.

## Brom-camphen-1-carbonsäure-amid.

Eine bei etwa 30° gesättigte Lösung von Camphen-carbonsäure-amid in Eisessig wird bei Zimmer-Temperatur mit einer 50-proz. Brom-Eisessig-Lösung unter Wasser-Kühlung versetzt. Die Bromfarbe verschwindet sehr schnell. Nach längerer Zeit krystallisiert unter Bromwasserstoff-Entwicklung das neue Amid aus und kann dann aus Eisessig oder Alkohol krystallisiert werden. Schmp. 232° (Cap.).

0.1444 g Sbst.: 0.1046 g AgBr. —  $C_{11}H_{16}ONBr$  (258.1). Ber. Br 30.9. Gef. Br 30.85.

## Camphen-1-carbonsäurenitril (Nitril der Säure I).

Die Umsetzung des Amids zum Nitril wird mit 1½ Mol Phosphor-pentachlorid in wenig Phosphoroxychlorid als Verflüssigungsmittel bewirkt. Die Reaktion beginnt bei 40° und ist nach 15 Min. bei 60° beendet. Trotzdem gelingt es nicht, die Chlorwasserstoff-Anlagerung völlig zu vermeiden. Man erhitzt daher das Rohprodukt mit Natriumacetat und Eisessig 20 Stdn. auf 60–80°. Schmp. 77–79° (Cap.). Das Nitril ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute beträgt bis 80% der Theorie.

0.1633 g Sbst.: 12.1 ccm N (15°, 750 mm, 33-proz. KOH).

$C_{11}H_{16}N$  (161.2). Ber. N 8.69. Gef. N 8.57.

6-Trichlor-acetoxy-camphan-2-carbonsäurenitril  
(Trichlor-acetat der Säure IV).

20 g obigen Nitrils werden mit 120 g Trichlor-essigsäure 3–4 Tage auf 75–85° erhitzt. Man gießt in Kaliumcarbonat-Lösung, äthert aus, versetzt den Äther-Rückstand mit dem gleichen Vol. Methanol und impft mit Krystallen aus einer Reagensglas-Probe. Das langsam ausgefallene Nitril kann aus Methanol umkrystallisiert werden, zeigt aber trotzdem immer einen Mindergehalt an Chlor. Schmp. 108° (Cap.). Die Ausbeute beträgt 45–50% d. Th., doch sind im Methanol noch erhebliche Mengen enthalten, die zur Verseifung verwandt werden können.

0.2258 g Sbst.: 0.2900 g AgCl. — 0.2040 g Sbst.: 0.2630 g AgCl. — 0.4304 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 770 mm, 50-proz. KOH). — 0.6727 g Sbst. in 10 ccm Benzol:  $\Delta = 1.17^\circ, 1.18^\circ$ .

$C_{12}H_{16}O_2NCl_3$  (324.6). Ber. Cl 32.8, N 4.31, Mol.-Gew. 324.6.

Gef. „ 31.8, 31.85, „ 4.26, „ 330, 329.

## 6-Oxy-camphan-carbonsäurenitril (Nitril der Säure IV).

Die Verseifung zum Oxy-nitril erfolgt am besten durch einen sehr großen Überschuß starker methylalkoholischer Kalilauge bei 4-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wird ausgeäthert. Hat man krystallisiertes trichlor-acetyliertes Nitril verwandt, so ist das Verseifungsprodukt praktisch rein, bei quantitativer Ausbeute. Für präparative Zwecke kann man noch die methylalkoholische Mutterlauge des acetylierten Nitrils verwenden, muß aber dann das rohe Oxy-nitril lange auf dem Wasserbade zur vollständigen Entfernung des Methylalkohols er-

hitzen und dann aus Ligroin krystallisieren. Schmp. 217—218° (Cap.). Es ist sehr leicht löslich in Benzol und in Xylol, unlöslich in Petroläther.

0.2479 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 759 mm, 33-proz. KOH). — 1.2850 g Sbst. in 15 ccm Eisessig:  $\Delta = 1.37^\circ$ , in 25 ccm Eisessig:  $\Delta = 0.83^\circ$ .

$C_{11}H_{17}ON$  (179,2). Ber. N 7.84, Mol.-Gew. 179. Gef. N 7.70, Mol.-Gew. 234, 232.

(Mol.-Gew. von 1 Nitril +  $CH_3 \cdot COOH = 239$ .)

0.8498 g Sbst. in 15 ccm Benzol:  $\Delta = 1.09^\circ, 1.08^\circ$ , in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 0.75^\circ$   
Ber. Mol.-Gew. 179. Gef. Mol.-Gew. 296, 299, 259.

Das Nitril nimmt also beim Lösen in Eisessig Essigsäure auf.

### 2-Chlor-camphan-2-carbonsäurenitril (Nitril der Säure II).

Das Nitril entsteht aus Camphen-1-carbonsäurenitril mit Chlorwasserstoff in Äther oder aus Chlor-hydropinen-carbonsäure-amid mit Phosphoroxychlorid bei 60°. Es ist aus mäßig verd. Alkohol krystallisierbar und hat den Schmp. 170—171° (Cap.).

0.1546 g Sbst.: 0.1140 g AgCl. — 0.1215 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 759 mm, 50-proz. KOH).

$C_{11}H_{16}NCl$  (197.7). Ber. Cl 17.94, N 7.09. Gef. Cl 18.21, N 7.41.

### 6-Acetyloxy-camphan-2-carbonsäure (Acetat der Säure IV).

60 g Camphen-carbonsäure werden mit 300 g Eisessig und 10 ccm 50-proz. Schwefelsäure versetzt, 48 Stdn. auf 80° erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Man nimmt mit Äther auf, schüttelt mehrmals mit viel Wasser die Essigsäure vollständig aus und destilliert den Äther ab. Der ölige Rückstand wird in Petroläther gelöst und unter öfterem Schütteln und Reiben mit dem Glasstab auf Eis gestellt. Die Säure scheidet sich dabei pulverig ab und wird noch mehrmals mit Petroläther gewaschen. Schmp. 107—110° (Cap.). Sie ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, mäßig löslich in Wasser.

0.1237 g Sbst.: 0.2935 g  $CO_2$ , 0.0913 g  $H_2O$ . — 0.2593 g Sbst. verbrauchten 10.7 ccm  $n_{10}^{20}$ -Lauge, nach 1-stdg. Kochen mit Laugen-Überschuß weitere 10.5 ccm, statt 10.7 ccm.  $C_{13}H_{20}O_4$  (240.2). Ber. C 65.00, H 8.47, Mol.-Gew. 240. Gef. C 64.7, H 8.24, Mol.-Gew. 242.

### 6-Formyloxy-camphan-2-carbonsäure (III).

Sie entsteht ganz analog mit Ameisensäure und Schwefelsäure oder Chlorzink als Katalysator. Der Schmelzpunkt liegt bei 99—100° (Cap.), die Löslichkeiten sind ähnlich derjenigen der Acetyloxy-säure.

0.1224 g Sbst.: 0.2863 g  $CO_2$ , 0.0913 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{18}O_4$  (226.2). Ber. C 63.67, H 8.03. Gef. C 63.74, H 8.33.

### 6-Oxy-camphan-2-carbonsäure (Isborneol-carbonsäure, IV).

Die Verseifung der acylierten Säuren erfolgt mit Alkali leicht beim gelinden Erwärmen. Die Oxy-säure fällt zum größten Teil beim Ansäuern mit Salzsäure in der Kälte aus, ein kleiner Teil wird noch durch Ausäthern gewonnen. Man verseift am zweckmäßigsten gleich die Rohprodukte der Anlagerung von Essigsäure an Camphen-carbonsäure und trennt dann von dieser und von Hydropinen-carbonsäure durch Petroläther, in dem die Oxy-säure fast unlöslich ist. Die Ausbeute beträgt höchstens 45—50% d. Th. bei Anwendung ungereinigter Camphen-1-carbonsäure.

Sie ist schwer löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, wenig löslich in Wasser, krystallisierbar aus Xylol oder Ligroin in kranz- oder sternförmig verwachsenen Nadeln. Schmp. 216—220° unt. Zers. (Cap.)

0.1155 g Sbst.: 0.2827 g CO<sub>2</sub>, 0.0966 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (198.2). Ber. C 66.65, H 9.15. Gef. C 66.80, H 9.35.

#### 6-Trichlor-acetyloxy-camphan-2-carbonsäure-amid.

Es entsteht aus dem ungesättigten Amid in derselben Versuchsanordnung wie das Nitril, nur schon in etwa 30 Stdn. Aus Methyl- oder Äthylalkohol krystallisiert es mit dem Schmp. 154° (Cap.). Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.2314 g Sbst.: 0.2909 g AgCl. — 0.2112 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 751 mm, 33-proz. KOH).

Ber. Cl 31.05, N 4.09. Gef. Cl 31.1, N 4.01.

#### 6-Oxy-camphan-2-carbonsäure-amid (Isoborneol-carbonsäure-amid, Amid der Säure IV).

Die Verseifung des trichlor-acetylierten Amids erfolgt ebenso wie die des entsprechenden Nitrils. Das Oxy-amid ist nicht leicht löslich in Äther, scheidet sich daher schon während des Abdestillierens aus. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, wenig löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, krystallisierbar aus Wasser oder Xylol. Schmp. 206—208° (Cap.). Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie.

0.1535 g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 753 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N (197.2). Ber. N 7.12. Gef. N 7.25.

#### Camphen-1-carbonsäure-hydrazid.

Aus Camphen-1-carbonsäure-methylester (aus destilliertem Chlorid + Methanol) und 2 Mol. Hydrazin-Hydrat durch mehrstündiges Kochen in alkohol. Lösung. Alkohol und überschüssiges Hydrazin-Hydrat werden im Vakuum abdestilliert, worauf der Rückstand erstarrt. Es ist wenig löslich in Wasser, Petroläther, Äther, leicht löslich in Alkoholen. Schmp. 103° (Cap.).

Sein Chlorhydrat schmilzt gegen 115—120° (Zers., Gasentwicklung, Cap.).

0.1463 g Sbst.: 18.3 ccm N (18°, 758 mm, 50-proz. KOH).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> (194.2). Ber. N 14.45. Gef. N 14.63.

#### Camphen-2-carbonsäure (VIII).

6-Oxy-camphan-2-carbonsäure (Isoborneol-carbonsäure) wird im Quarzkolben mit aufgesetztem, abwärts gebogenem Rohr 3—4 Stdn. so zum Sieden erhitzt, daß das abgespaltene Wasser abdestilliert, aber keine Säure übergeht. Im Säbelkölbchen wird dann bis zur beginnenden Zersetzung des Rückstandes abdestilliert, das erstarrte Destillat in Kaliumbicarbonat-Lösung gelöst, durch Ausäthern von Neutralkörpern befreit und durch Säuren die fast vollkommen reine Camphen-2-carbonsäure in Freiheit gesetzt. Zur Analyse wurde aus Petroläther, dann aus sehr wenig Essigäther umkrystallisiert. Die Säure ist leicht löslich auch in anderen organischen Lösungsmitteln, einschließlich Tetrachlorkohlenstoff und Xylol, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 159—160° (Cap.). Die Ausbeute beträgt 12 g aus

20 g Oxy-säure. Schneller und glatter entsteht sie unter Essigsäure-Abspaltung aus Isobornylacetat-carbonsäure, doch ist deren Darstellung wieder un-  
bequemer und verlustreicher.

0.1598 g Sbst.: 0.4288 g CO<sub>2</sub>, 0.1316 g H<sub>2</sub>O. — 0.3367 g Sbst. verbrauchten 18.9 ccm *n*/<sub>10</sub>-Lauge.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180). Ber. C 73.3, H 8.95, Mol.-Gew. 180. Gef. C 73.2, H 9.21, Mol.-Gew. 178.

#### Dihydro-camphen-2-carbonsäure.

Die Reduktion der Camphen-2-carbonsäure mit Palladium-Wasserstoff in wenig Eisessig geht sehr glatt. 1 g Säure verbrauchten 130 ccm Wasserstoff statt 125 ccm, auf Normalverhältnisse umgerechnet. Der Schmelzpunkt der gesättigten Säure läßt sich durch öfteres Krystallisieren aus Petroläther und verd. Essigsäure bis auf 170° (Cap.) erhöhen.

0.1287 g Sbst.: 0.3409 g CO<sub>2</sub>, 0.1150 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (182). Ber. C 72.47, H 9.95. Gef. C 72.55, H 10.0.

#### Mercuriacetat-Verbindung der Camphen-2-carbonsäure.

Das Anlagerungsprodukt von Mercuriacetat an Camphen-2-carbonsäure bildet sich sogar noch rascher als das in einem Kontrollversuch gewonnene der 1-Säure. Es entsteht beim Stehen einer ätherischen Lösung der Säure mit einer konz. wäßrigen Lösung von Mercuriacetat und hat die typischen Eigenschaften dieser Anlagerungsprodukte, ist ganz schwach gelb gefärbt zum Unterschied vom weißen Quecksilbersalz, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, mit Säure zu Quecksilbersalz und Camphen-2-carbonsäure zersetzbar.

0.3410 g Sbst.: 0.1741 g HgS. — Ber. Hg 43.92. Gef. Hg 44.05.

#### Camphen-2-carbonsäure-Dibromid.

Bei der Bromierung der Camphen-2-carbonsäure in Petroläther entsteht ein Dibromid, das dem der 1-Säure sehr ähnlich ist. Der Zersetzungspunkt liegt ebenfalls gegen 184—185°. Die Löslichkeiten sind fast die gleichen.

0.1685 g Sbst.: 0.1851 g AgBr. — C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (340). Ber. Br 47.0. Gef. Br 46.8.

#### 6-Chlor-camphan-2-carbonsäure (IX).

Auch die Anlagerung von Chlorwasserstoff in Äther ergibt eine Säure, die im Schmelzpunkt und in der Löslichkeit dem Isomeren sehr ähnlich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 140—142°. Sie krystallisiert aus Ligroin, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Alkohol und Äther, mäßig löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1620 g Sbst.: 14.8 ccm *n*/<sub>10</sub>-Lauge. — Lösung angesäuert mit HNO<sub>3</sub>, titriert nach Volhard: 7.4 ccm *n*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl (216.7). Ber. Cl 16.3, Mol.-Gew. 216.7. Gef. Cl 16.15, Mol.-Gew. 218.

#### Camphen-2-carbonsäure-amid.

Es wurde versucht, die Camphen-2-carbonsäure mit Thionylchlorid bzw. Phosphorpentachlorid in das Säure-chlorid zu verwandeln und dieses mit Ammoniak zu Amid umzusetzen. Diese Umsetzung geht auch ziemlich glatt vor sich. Es konnte aber kein chlor-freies Amid erhalten werden, weil bei der Überführung der Säure in das Chlorid der frei werdende Chlorwasserstoff sich teilweise bereits an die Doppelbindung anlagerte.

### 6-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amid.

Dieses Amid läßt sich, entgegen dem vorhergehenden, analysenrein gewinnen, wenn man an das vorhin erwähnte chlor-haltige Amid weiterhin Chlorwasserstoff anlagert. Man löst zu diesem Zwecke das Camphen-2-carbonsäure-amid bzw. das chlor-haltige Roh-amid in Äther oder einem anderen Lösungsmittel und versetzt die Lösung mit starker wäßriger Salzsäure. Da das ungesättigte Amid schwer löslich in Äther ist, erfordert die Lösung verhältnismäßig viel Lösungsmittel. Das gewonnene gechlorte Amid wird aus Xylol umkrystallisiert und so mit dem Schmp. 129—130° (Cap.) erhalten. Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Alkohol, mäßig in Xylol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, so gut wie nicht in Petroläther. Die Derivate der 6-Chlor-camphan-2-carbonsäure sind bei fast gleichem Schmelzpunkt etwas schwerer löslich als die entsprechenden Abkömmlinge der 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure.

0.1736 g Sbst.: 0.1151 g AgCl. —  $C_{11}H_{16}ONCl$  (215.7). Ber. Cl 16.45. Gef. Cl 16.4.

Reduktion des 6-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amids zu Camphan-2-carbonsäure-amid (Hydropinen-carbonsäure-amid).

Die Reduktion mit Palladium-Wasserstoff wurde mit Eisessig als Lösungsmittel vorgenommen, dem etwas Natriumacetat zugesetzt war. 1 g Sbst. verbrauchten 111 ccm Wasserstoff statt der berechneten 104 ccm (0°, 760 mm). Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme wurde der Eisessig neutralisiert, ausgeäthert und der Äther-Rückstand aus Ligroin krystallisiert. Der Schmelzpunkt lag sodann bei 134—135° (Cap.). Mit Hydropinen-carbonsäure-amid gemischt, zeigte das Präparat keine Depression.

Oxydation der Camphen-2-carbonsäure zu Camphen-oxyd-2-carbonsäure (X) und einer Dicarbonsäure (XII).

Man oxydiert das Natriumsalz am besten langsam unter Kühlung mit 2 Atomen Sauerstoff (4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung), fügt dann noch die 1 Atom O entsprechende Menge Permanganat-Lösung hinzu und läßt über Nacht stehen. Die nach dem Ansäuern durch Ausäthern gewonnene Säure wird aus Xylol umkrystallisiert, dann mittels Chloroforms von einer sehr geringen Menge einer schwer löslichen Dicarbonsäure getrennt, nach dem Verdampfen des Chloroforms für Analysen-Zwecke nochmals aus Xylol krystallisiert und mit Petroläther gewaschen. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Xylol, Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 184—185° (Cap.).

I. 0.1623 g Sbst.: 0.4003 g  $CO_2$ , 0.1163 g  $H_2O$ . — II. 0.1611 g Sbst.: 0.3957 g  $CO_2$ , 0.1131 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{16}O_3$  (196). Ber. C 67.3, H 8.2. Gef. C 67.1, H 8.01.

Die Dicarbonsäure, mit Chloroform gewaschen, begann sich erst gegen 300° unter Schwärzung zu zersetzen. Die äußerst geringe Menge reichte nicht für weitere Versuche.

0.1384 g Sbst.: 0.3179 g  $CO_2$ , 0.0955 g  $H_2O$ . — 0.1833 g Sbst.: 16.95 ccm  $n_{10}$ -Lauge.

$C_{11}H_{16}O_4$  (212). Ber. C 62.4, H 7.6, Mol.-Gew. 106. Gef. C 62.6, H 7.7, Mol.-Gew. 108.

Lacton aus der Camphenoxyd-2-carbonsäure (XVI).

Obige Oxyd-säure wird mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt und so viel Alkali, daß gerade die ganze Säure

in Lösung geht. Nach Stehen über Nacht wird die nötigenfalls filtrierte Lösung unter Eiskühlung mit Kohlensäure gesättigt. Das Lacton fällt fast vollkommen rein aus, kann aber noch aus verd. Alkohol krystallisiert werden. Schmp. 168° (Cap.).

0.1522 g Sbst.: 0.4075 g CO<sub>2</sub>, 0.1198 g H<sub>2</sub>O. — 0.0940 g Sbst.: 5.1 ccm n<sub>10</sub>-Lauge. C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180). Ber. C 73.28, H 8.95, Mol.-Gew. 180. Gef. C 73.05, H 8.80, Mol.-Gew. 184.

#### Chlor-oxy-isocamphan-carbonsäure (XI?).

In eine ätherische Lösung der Camphen-oxyd-carbonsäure wird Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, über Nacht stehen gelassen, der Äther verdunstet, der Rückstand getrocknet und mit Petroläther gewaschen. Schmelzpunkt gegen 150° unt. Zers. (Cap.)

0.1834 g Sbst.: 0.1120 g AgCl. — C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl (232.5). Ber. Cl 15.23. Gef. Cl 15.1.

#### 6-Brom-camphan-2-carbonsäure.

Diese Säure wurde in derselben Weise sowohl aus dem Lacton XVI, wie aus Camphen-2-carbonsäure gewonnen. 1.5 g Lacton wurden in 5–6 ccm Eisessig gelöst und trockner Bromwasserstoff unter Wasserkühlung eingeleitet. Bei beginnender Sättigung erstarrt alles zu einem dicken Brei, bleibt noch 1 Tag stehen und wird dann auf Ton abgesaugt und im Hochvakuum über Kali und Natronkalk schnell getrocknet. Beim Umkrystallisieren dissoziiert zu leicht etwas Bromwasserstoff ab, am wenigsten noch bei Krystallisieren aus sehr wenig bromwasserstoff-haltigem Eisessig. Schmp. 169–170° unter Schäumen (Cap.). Die Ausbeute beträgt 2.1 g.

0.1862 g Sbst.: 0.1330 g AgBr. — C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br (260.9). Ber. Br 30.6. Gef. Br 30.4.

#### Campher-6-carbonsäure (V).

20 g 6-Oxy-camphan-2-carbonsäure, in Natriumcarbonat gelöst, werden in 5 Anteilen mit insgesamt etwa 280 ccm 4-proz. Permanganatlösung (statt ber. 265) bei Wasserbad-Temperatur oxydiert, wobei man jedesmal fast vollständige Entfärbung abwartet. Ein etwa verbleibender Permanganat-Überschuß wird mit Alkohol entfernt, von Braunstein abgesaugt, angesäuert und die Säure nach einigem Stehen in Eis abgesaugt. In der Mutterlauge verbleiben nur geringe, mit Äther extrahierbare Mengen. Krystallisiert wird aus Ligroin oder Wasser. Schmp. 215° (Cap.). Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Säure ist wenig löslich in Petroläther, mäßig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Benzol, Aceton, Alkoholen, Xylol, besonders in Chloroform. Sie spaltet weder in saurer noch alkalischer, Pyridin- oder Chinolin-Lösung Kohlensäure ab.

0.1218 g Sbst.: 0.2996 g CO<sub>2</sub>, 0.0878 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (196). Ber. C 67.3, H 8.23. Gef. C 67.1, H 8.06.

#### Campher-6-carbonsäure-äthylester

entsteht bei 8-stdg. Kochen eines Gemisches von 20 g Campher-carbonsäure, 120 ccm Alkohol, 5 g Schwefelsäure. Sdp.<sub>17</sub> 148–149°. Der Geruch ist sehr ähnlich dem des Hydropinen-carbonsäure-esters. Ausbeute 18 g.

0.1316 g Sbst.: 0.3351 g CO<sub>2</sub>, 0.1092 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (224.2). Ber. C 69.6, H 9.00. Gef. C 69.5, H 9.28.

#### Campher-oxim-6-carbonsäure.

Man läßt Campher-carbonsäure mit 3–4 Mol. Hydroxylamin-Hydrochlorid und der zur Lösung nötigen Menge Natronlauge 2 Tage stehen,

fällt unter Eis-Kühlung mit verd. Salzsäure und filtriert nach einigem Stehen in Eis ab. Zur Trennung von unveränderter Keto-säure wird die trockne Oxim-säure mit Chloroform verrieben, abgesaugt und mit Chloroform gewaschen, zur Analyse noch aus Alkohol krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 220° (Cap.). (Zersetzung mit Gasentwicklung). Die Säure ist leichtlöslich in Äther, Alkalien und Säuren, mäßig löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, wenig löslich in Wasser, Ligroin, Benzol, Xylol, Chloroform. Die Ausbeute beträgt 71% d. Th.

0.2380 g Sbst.: 13.6 ccm N (21°, 753 mm, 33-proz. KOH).

$C_{11}H_{17}O_3N$ . Ber. N 6.64. Gef. N 6.48.

Die Umsetzung der Oximsäure mit Acetylchlorid bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen führt nur bis zur Oxim-acetat-säure. Man zersetzt mit Eis, äthert aus, verreibt den Äther-Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff und wäscht mit diesem aus. Schmelzpunkt ca. 210° unt. Zers. (Cap.). Der Chlorkohlenstoff-Rückstand ist ölig, liefert aber beim Verseifen mit starkem Alkali wieder die Oxim-säure.

0.2500 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 755 mm, 33-proz. KOH).

$C_{13}H_{19}O_4N$  (253.2). Ber. N 5.53. Gef. N 5.75.

#### Camphol-carbonsäure (VI).

Campher-6-carbonsäure wird mit der 6–8-fachen Menge Kaliumhydroxyd und wenig Wasser  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 230–250° geschmolzen, die heiße Lösung in viel Wasser mit Tierkohle  $\frac{1}{2}$  Stde. behandelt und das Filtrat angesäuert. Nach kurzem Stehen in Eis wird abgesaugt, getrocknet und zur Trennung von etwa noch vorhandenem Ausgangsstoff mit Chloroform verrieben und gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Analyse kann aus Xylol oder Wasser krystallisiert werden. Schmp. 197–198° (Cap.).

0.1529 g Sbst.: 0.3450 g  $CO_2$ , 0.1136 g  $H_2O$ . — 0.1330 g Sbst.: 12.4 ccm  $n_{10}$ -Lauge.

$C_{11}H_{18}O_4$  (214). Ber. C 61.7, H 8.47, Mol.-Gew. 214.2.

Gef. „ 61.5, „ 8.3, „ 214.5 (zweibas.).

#### Camphol-carbonsäure-anhydrid.

Das Anhydrid entsteht aus der Säure bei 2-stdg. Sieden mit der 3-fachen Menge Essigsäure-anhydrid. Vom Überschuß des letzteren im Vakuum befreit, wird es aus Aceton krystallisiert. Schmp. 175° unt. Zers. (Cap.). Es ist wenig löslich in Benzol, Xylol, Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

0.1266 g Sbst.: 0.3120 g  $CO_2$ , 0.0941 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{16}O_3$  (196). Ber. C 67.4, H 8.24. Gef. C 67.2, H 8.3.

#### Campherchinon-oxim-carbonsäure (3-Isonitroso-campher-6-carbonsäure).

10 g Campher-6-carbonsäure-ester, 3 g Natriumamid und 50 ccm Benzol werden auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln 2 Stdn. erhitzt. Man setzt dann unter Eiskühlung 7 ccm Amylnitrit zu und läßt, anfangs unter Wasser-Kühlung, 2 Tage stehen. Das tief dunkelbraunrote Gemisch wird dann mit Äther verdünnt und mit Wasser und verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung, mit Kohlensäure gesättigt, scheidet ein Öl ab, das vermutlich ein Gemisch von Campherchinon-oxim-carbonsäure-ester mit -amid ist und noch untersucht wird. Nach dem Ausäthern dieses Hauptproduktes fallen Mineralsäuren ein stark nach Valeriansäure riechendes, öliges Säure-Gemisch, das ausgeäthert und nach dem Ver-

dampfen des Äthers mit Chloroform getrennt wird. Die ausgefallene Chinon-oxim-säure wird vorsichtig mit nicht zu viel Chloroform gewaschen. Krystallisiert wird aus verd. Alkohol. In der Capillare schmilzt die Substanz gegen 195° unter heftigem Aufschäumen. Die Ausbeute ist sehr gering und beträgt 0,5–0,8 g. Die Säure ist schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Benzol, mäßig löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Alkohol. Farblos, unreinere Präparate sind schwach hellgelblich. Löslich in Carbonaten mit recht intensiver hellgelber Farbe.

0,2396 g Subst.: 13,0 ccm N (26°, 761 mm, 33-proz. KOH). — 0,1229 g Subst.: 0,2639 g CO<sub>2</sub>, 0,0761 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N (225). Ber. C 58,6, H 6,71, N 6,22. Gef. C 58,6, H 6,93, N 6,1.

#### Campherchinon-6-carbonsäure (VII).

2 g Campherchinon-oxim-säure, 8 ccm Eisessig und 8 g Natriumbisulfit werden 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, nach Zusatz von 8 ccm verd. Salzsäure eine weitere halbe Stunde. Nach Verdünnen mit viel Äther und Wasser wird die Äther-Schicht einige Male mit Wasser zur Entfernung der Essigsäure ausgeschüttelt und getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers bleibt die Chinon-carbonsäure krystallinisch zurück und kann dann aus wenig Xylol oder stark verd. Äthylalkohol krystallisiert werden. Schmp. 234–235° unt. Zers. Die hellgelb gefärbte Säure ist schwer löslich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther, mäßig löslich in Benzol, Xylol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol. Die Ausbeute beträgt 80 %.

0,1116 g Subst.: 0,2570 g CO<sub>2</sub>, 0,0670 g H<sub>2</sub>O. — 0,1282 g Subst.: 6,1 ccm n<sub>10</sub>-Lauge. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (210). Ber. C 62,9, H 6,71, Mol.-Gew. 210. Gef. C 62,8, H 6,7, Mol.-Gew. 210.

### 365. Otto Zeitschel und Harry Schmidt: Über die Raum-Isomerie in der Menthol-Reihe.

[Aus d. Laborat. d. Firma Anton Deppe Söhne in Hamburg-Billbrook.]

(Eingegangen am 24. August 1926.)

G. Vavon<sup>1)</sup> beschreibt in einer kürzlich erschienenen Arbeit, in der er über die Resultate von Untersuchungen, die er mit einer Anzahl von Mitarbeitern angestellt hat, zusammenfassend berichtet, „eine Methode, um die *cis-trans*-Isomerie cyclischer Verbindungen zu bestimmen“. Er gründet seine Methode auf den Begriff der sterischen Hinderung im Sinne der Victor Meyerschen Theorie, indem er diese von der COOH-Gruppe der aromatischen Reihe auf die OH-Gruppe der hydro-aromatischen Reihe überträgt.

Nach Ansicht Vavons übt der in Nachbarschaft zu einer funktionellen Gruppe stehende Substituent in solchen Molekülen nicht nur eine chemische, sondern auch eine sterische Wirkung aus. Ist dieser Substituent nun z. B. ein Alkylradikal und als solcher wenig reaktionsfähig, so tritt der chemische Effekt sehr zurück, und der sterische wird vorwiegend zur Auswirkung kommen. Dieser Einfluß mache sich bei hydrierten cyclischen Alkoholen dahin geltend, daß die *cis*-Verbindungen (funktionelle Gruppe und Radikal in *cis*-Stellung) sich schwerer verestern lassen und ihre Ester schwerer verseifbar seien, als

<sup>1)</sup> Bl. [4] 39, 666 [1926] (C. 1926, II 198).