

Die Destillation wird aber erst dann abgebrochen, wenn bei der Titration von weiteren 6—7 ccm Destillat nicht mehr als 0.05—0.08 ccm  $n_{50}$ -carbonatfreier NaOH verbraucht werden.

2) Verseifung in alkalischem Medium: Dieselbe Menge Substanz wurde in gleicher Weise mit 10 ccm  $n_1$ -KOH unter Zugabe von 10 ccm  $H_2O$ , das notfalls (s. o.) durch absolutes, säurefreies Methanol ersetzt werden muß, verseift. (Dauer: O-Acyly: 15 Min.; N-Acyly: 45—60 Min.) Ausspülen des Kühlers mit 5 ccm  $H_2O$ . Nach dem Erkalten muß beim Arbeiten in Methanol vor dem Ansäuern der Alkohol abdestilliert werden. Dann wird mit der hinreichenden Menge konz.  $H_3PO_4$  oder fester *p*-Toluolsulfonsäure angesäuert und die flüchtige organische Säure wie unter 1) übergetrieben und titriert.

Zum Schluß sollen einige Beleganalysen mitgeteilt sein:

Substanz	Formel (Mol.-Gew.)	Einwaage g	Acyl gef.: g	Acyl gef.: %	Acyl ber.: %	Fehler %
1) Saure Verseifung						
Penta- acetyl- loganin	$C_{17}H_{21}O_{10}(OC.CH_3)_5$ (600.28)	0.0373	0.0134	35.99	35.83	+ 0.16
		0.0310	0.0111	35.82	35.83	—0.01
		0.0326	0.0117	35.86	35.83	+ 0.03
2) Alkalische Verseifung						
Penta- acetyl- loganin	$C_{17}H_{21}O_{10}(OC.CH_3)_5$ (600.28)	0.0297	0.0106	35.72	35.83	—0.11
		0.0285	0.0102	35.79	35.83	—0.04
		0.0309	0.0111	35.80	35.83	—0.03
Penta- benzoyl- loganin	$C_{17}H_{21}O_{10}(OC.C_6H_5)_5$ (910.36)	0.0256	0.0148	57.93	57.69	+ 0.24
		0.0315	0.0182	57.87	57.69	+ 0.18
		0.0222	0.0128	57.83	57.69	+ 0.14
Hexa- benzoyl- loganin	$C_{17}H_{20}O_{10}(OC.C_6H_5)_6$ (1014.39)	0.0278	0.0173	62.32	62.13	+ 0.19
		0.0238	0.0148	62.21	62.13	+ 0.08
		0.0246	0.0153	62.17	62.13	+ 0.04
Hippur- säure	$C_2H_4O_2N(OC.C_6H_5)$ (179.0)	0.0314	0.0185	58.96	58.66	+ 0.30
		0.0292	0.0172	58.99	58.66	+ 0.33
		0.0305	0.0180	59.14	58.66	+ 0.48

## 50. Yasuhiko Asahina und Tyotaro Tukamoto: Über den Isoaminocampher.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokio.]  
(Eingegangen am 11. Dezember 1937.)

Durch Einwirkung von starken Mineralsäuren auf Campheroxim oder Campholennitril oder auch auf Campholenamid erhielt F. Tiemann<sup>1)</sup> eine Base  $C_{10}H_{17}ON$ , die er als ein Aminoderivat des Camphers betrachtete und „Isoaminocampher“ nannte. Durch Einwirkung von Hydroxylamin erhielt er daraus das Oxim  $C_{10}H_{17}O_2N$  in zwei Formen und erklärte dessen Bildung allerdings mit Vorbehalt so, daß der Sauerstoff des Ketocarboxyls im Isoaminocampher gegen die Oximinogruppe ausgetauscht worden und gleichzeitig an Stelle einer primären Aminogruppe ein Hydroxyl getreten ist. Zum Beweis

<sup>1)</sup> B. 30, 321 [1897].

der primären Natur der Aminogruppe stellte er ein Benzyliden-Derivat (Schmp. 98<sup>o</sup>, ohne Analyse) und ein Dimethylamino-Derivat dar. Dabei bemerkte er, daß die Haftfestigkeit der Aminogruppe im Isoaminocampher äußerst gering ist und dieser schon beim Erhitzen mit Wasser teilweise in Ammoniak und Dihydro-campholenolacton (I)<sup>2)</sup> zerfällt.

Durch Einwirkung von Semicarbazid auf Isoaminocampher haben dann M. O. Forster und H. A. H. Howard<sup>3)</sup> zwei Kondensationsprodukte erhalten, die sie für Semicarbazone des  $\beta$ -Oxy-camphers<sup>4)</sup> hielten. Sie zeigten auch die genetische Zusammensetzung zwischen Isoaminocampher und  $\beta$ -Oxy-campher dadurch, daß sie den  $\beta$ -Brom-campher durch Erhitzen mit Ammoniak in Isoaminocampher und umgekehrt das Destillationsprodukt des Isoaminocampher-chlorhydrats durch Bromierung in  $\beta$ -Brom-campher überführten. Ferner fanden sie, daß das  $\alpha$ -Semicarbazon des  $\beta$ -Oxy-camphers beim Erwärmen mit verd. Salzsäure das Dihydro-campholenolacton liefert, während mit Oxalsäure ein nach Borneol riechendes Öl entsteht. Da das letztere beim Erwärmen mit Hydroxylaminacetat dasselbe Produkt liefert, das auch aus Isoaminocampher und Hydroxylamin entsteht, so hielten sie das Öl für  $\beta$ -Oxy-campher, dessen Reindarstellung ihnen nicht gelang. Mit Rücksicht auf den leichten Zerfall des Isoaminocamphers in Ammoniak und Dihydro-campholenolacton haben die englischen Forscher dafür auch die Konstitution (II) (= Dihydro-campholeno-iminolacton) erwogen, die sie jedoch wegen der Indifferenz des Dihydro-campholenolactons gegen Hydroxylamin verworfen haben. Da die in letzterer Zeit in hiesigen Laboratorien dargestellten 10- bzw. 6-Oxy-campher<sup>5)</sup> feste, krystallinische Substanzen bilden, so erschien es uns wünschenswert, den öligen  $\beta$ -Oxy-campher von Forster und Howard von neuem zu untersuchen.

Es hat sich dabei gezeigt, daß der nach Forster und Howard dargestellte, sog.  $\beta$ -Oxy-campher noch Semicarbazid enthält, denn er liefert beim Mischen mit konz. Natronlauge Krystalle der Zusammensetzung  $C_{11}H_{20}O_3N_3Na + H_2O$ , die beim Stehenlassen in Wasser in Dihydro-campholenolacton übergehen. Forster und Howard<sup>3)</sup> haben Toluolsulfonyl-isoaminocampher dargestellt, der beim Kochen mit Wasser Dihydro-campholenolacton gibt. Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Isoaminocampher in alkalischer Lösung konnten sie aber unter den Reaktionsprodukten nur  $\alpha$ -Campholensäureamid feststellen. Dagegen haben wir den Benzolsulfonyl-isoaminocampher rein isoliert, der sich bei gelindem Erwärmen mit Alkalilauge in Dihydro-campholenolacton und Benzolsulfamid spalten läßt. Die chemischen Umwandlungen (ganz besonders die überaus leichte Bildung des Dihydro-campholenolactons) sowie die Entstehungsweise des Isoaminocamphers sprechen also eher dafür, daß er doch das Dihydro-campholeno-iminolacton (II) sein dürfte.

<sup>2)</sup> Früher haben wir (B. 70, 584 [1937]) das Dihydro-campholenolacton (Schmp. 30<sup>o</sup>) als Oxy-dihydro-campholenolacton bezeichnet, weil es das der Oxy-dihydro- $\beta$ -campholensäure (Schmp. 105<sup>o</sup>) entsprechende Lacton ist. Da aber der Name mit dem Oxydihydro-campholenolacton (Schmp. 144<sup>o</sup>) von Tiemann (B. 30, 411 [1897]) verwechselt werden kann, so benutzen wir für die erstere auch den alten Namen Dihydro-campholenolacton.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 103, 63 [1913].

<sup>4)</sup> Nach der heutigen Auffassung 10-Oxy-campher, vergl. J. L. Simonsen, „The terpenes“, II., S. 321 [1932].

<sup>5)</sup> B. 67, 1202 [1934]; 70, 584 [1937].

Bekanntlich werden Iminoäther durch Einwirkung von Hydroxylamin sowie von Schwefelwasserstoff unter Verdrängung der Iminogruppe in Oximinoäther<sup>6)</sup> bzw. Thionsäure-ester<sup>7)</sup> übergeführt. Wird nun der Isoaminocampher in ätherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht eine Verbindung  $C_{10}H_{16}OS$ ; die Iminogruppe ist also durch Schwefel ersetzt worden. Wird diese Thio-Verbindung mit Hydroxylamin behandelt, so wird ein schwefelfreies Oxim  $C_{10}H_{17}O_2N$  in zwei Formen erhalten, das sich als identisch mit den aus Isoaminocampher erhaltenen erwies — ein weiterer Beweis, daß im Isoaminocampher durch Einwirkung vom Hydroxylamin nicht die Ketogruppe, sondern die Ketimin-Gruppe angegriffen wird. Hieraus folgt, daß der Isoaminocampher wirklich Dihydrocampholeno-imino-lacton (II) ist und durch Schwefelwasserstoff in das Thion-lacton (III) übergeführt wird. Genau so wie bei Cumarin und Thiocumarin liefert das Dihydro-campholenolacton als Carbonlacton kein Oxim, wohl aber dessen Thionlacton.

Um nun das Dihydrocampholeno-thionlacton auf anderem Wege darzustellen, haben wir aus dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure-nitril nach der üblichen Methode die Imino-äther IV und V dargestellt, welche sich leicht in die Thionsäure-ester IV' und V' überführen ließen.

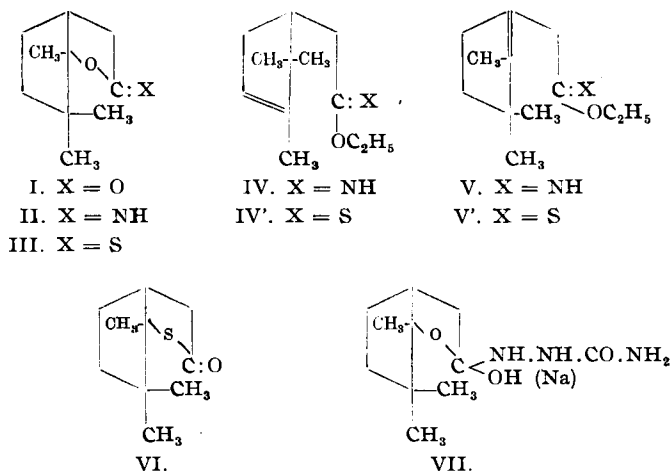
Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure lieferten beide Thionsäure-ester ein und dieselbe Verbindung  $C_{10}H_{16}OS$ , welche sich als nicht identisch mit dem Dihydrocampholeno-thionlacton II erwies. Da nach Hantzsch<sup>8)</sup> das Gleichgewicht zwischen Thionsäure und Thiolsäure stark zu Gunsten der letzteren verschoben wird, so hatte sich hier auch Campholeno-thionsäure-ester beim Verseifen in die Campholeno-thiolsäuren umgelagert, woraus beim Erhitzen mit Säuren nicht Thion-lacton, sondern das Dihydrocampholeno-thiol-lacton (VI) entsteht. Tatsächlich wird das Thion-lacton III beim Erwärmen mit verd. Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Bildung von Dihydro-campholenolacton zersetzt, während das Thiol-lacton VI dabei intakt bleibt. Wie bei der Oxim-Bildung entsteht das Semicarbazon durch Verdrängung der Imino-Gruppe im Isoaminocampher. Beim Erwärmen mit Oxalsäure wird das Semicarbazon wohl zunächst zu Semicarbazino-oxy-Verbindung VII hydratisiert, deren Natriumsalz wir als krystalline Substanz  $C_{11}H_{20}O_3N_3Na$  fassen konnten.

Daß der  $\beta$ -Brom-campher (= 10-Brom-campher)<sup>9)</sup> beim Erhitzen mit Ammoniak Isoaminocampher liefert, ist kein Beweis für die  $\beta$ -Stellung der Aminogruppe im Isoaminocampher, denn der  $\beta$ -Brom-campher liefert mit Alkalien Campholensäure und durch Ammoniak unter Druck Campholensäureamid, welches letzteres unter Umständen in den Isoaminocampher übergehen kann. Um die Bildung des  $\beta$ -Brom-camphers aus Isoaminocampher nach Forster und Howard nachzuprüfen, haben wir dessen Chlorhydrat unter vermindertem Druck destilliert, wobei wir statt des sog. Cyclo-imins vom Schmp.  $71^\circ$  direkt das  $\beta$ -Campholenamid (Schmp.  $86^\circ$ ) erhielten, in welches das Cyclo-imin auch beim Stehenlassen übergehen soll.

<sup>6)</sup> Pinner, B. 17, 184 [1884].

<sup>7)</sup> Matsui, Mem. Coll. Eng. Kyoto I, 285 [1908] (C. 1909 II, 423).

<sup>8)</sup> B. 46, 3581 [1913].



Wenn das Cyclo-imin von Forster und Howard, das wir leider nicht fassen konnten, überhaupt eine selbständige Substanz ist, so stellt dessen Bildung eine merkwürdige Reaktion der Rückbildung des Camphan-Skeletts aus dem Campholensäure-Derivat dar.

### Beschreibung der Versuche.

Dihydro- $\beta$ -campholeno-iminolacton (Isoaminocampher).

Der nach Tiemann<sup>1)</sup> aus Campher-oxim und Jodwasserstoffsäure dargestellte Isoaminocampher bildet farblose Krystalle vom Schmp. 39°, die einen schwachen, eigentümlichen Geruch besitzen und in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind.

3.840 mg Sbst.: 10.080 mg CO<sub>2</sub>, 3.510 mg H<sub>2</sub>O. — 2.320 mg Sbst.: 0.157 ccm N (16°, 771 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.38. Gef. C 71.59, H 10.23, N 8.10.

Oxalat: Dargestellt durch Hinzufügen von Oxalsäure in Äther. Farblose Krystalle vom Schmp. 148°.

3.460 mg Sbst.: 0.170 ccm N (16.5°, 766 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 5.44. Gef. N 5.84.

Chlorhydrat: Dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Isoaminocamphers. Farblose Krystalle vom Schmp. 89° (aus Alkohol-Äther). Bei 2-tägigem Stehenlassen der wäßrigen Lösung scheidet sich ein Öl ab, das sich durch den Sdp.<sub>10</sub> 116° und Schmp. 30° als identisch mit dem Dihydro-campholenolacton erweist.

$\alpha$ -Semicarbazon: 3.5 g Isoaminocampher-chlorhydrat, 3.5 g Natriumacetat und 2.2 g Semicarbazid-hydrochlorid werden in 20 ccm Wasser gelöst und 10 Stdn. stehen gelassen. Das so ausgeschiedene Rohprodukt wird durch Digerieren mit heißem Petroläther vom leichter löslichen Isomeren befreit und aus Benzol umgelöst, wobei farblose Nadeln vom Schmp. 170° (162° nach Forster und Howard) erhalten werden. Ausb. 3.4 g.

3.775 mg Sbst.: 8.160 mg CO<sub>2</sub>, 2.845 mg H<sub>2</sub>O. — 3.250 mg Sbst.: 0.512 ccm N (13.5°, 759 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 58.67, H 8.44, N 18.67. Gef. C 58.95, H 8.43, N 18.75.

Oxime: Löst man 1 g Isoaminocampher-chlorhydrat, 0.5 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 1.5 g Kaliumacetat in verd. Alkohol, so tritt alsbald Ausscheidung des Oxims ein. Beim Umlösen aus verd. Alkohol bildet es farblose Krystalle vom Schmp. 171° (165° nach Tiemann). Der Äther-Auszug der Mutterlauge hinterläßt beim Verdampfen ein Öl, das im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Beim Umlösen aus Ligroin bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 111°.

4.800 mg Sbst. (Schmp. 171°): 0.312 ccm N (16°, 767 mm). — 3.390 mg Sbst. (Schmp. 111°): 0.225 ccm N (16°, 768 mm).

$C_{10}H_{17}O_2N$ . Ber. N 7.65. Gef. N 7.75 bzw. 7.92.

Trockne Destillation des Isoaminocampher-chlorhydrats.

Beim Destillieren des scharf getrockneten Isoaminocampher-chlorhydrats unter 25 mm geht bei 173° eine farblose Substanz über, die bald krystallinisch erstarrt. Aus Benzol-Ligroin umgelöst, bildet sie farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 86°. Eine Mischprobe mit  $\beta$ -Campholenamid zeigt keine Schmp.-Depression.

Partielle Hydrolyse des Dihydrocampholenolacton-semi-carbazons.

Wird eine Suspension von 2.5 g Semicarbazon (Schmp. 171°) in 15 ccm 15-proz. Oxalsäure-Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht ein angenehm riechendes Öl, das mit Äther extrahiert wird. Beim Verdampfen des mit Sodalösung gewaschenen und dann entwässerten Äther-Auszugs verbleibt ein Öl, welches Forster und Howard als  $\beta$ -Oxy-campher bezeichneten. Beim Mischen mit wenig 30-proz. Natronlauge wandelt es sich augenblicklich in einen Krystallbrei um, welcher sofort durch ein Glas-Filter abgesaugt wird. Zur Reinigung wird das Produkt auf Ton getrocknet, in Alkohol gelöst und durch Äther-Zusatz gefällt. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Blättchen vom Schmp. 160°. Sie enthält Krystallwasser, das bei 80° über Phosphorpentoxyd ausgetrieben wird. Wasserfrei schmilzt sie bei 185°.

3.880 mg Sbst. (wasserfrei): 7.130 mg  $CO_2$ , 2.530 mg  $H_2O$ . — 3.692 mg Sbst. (wasserfrei): 0.987 mg  $Na_2SO_4$ .

$C_{11}H_{20}O_3N_3Na$ . Ber. C 49.81, H 7.54, Na 8.67. Gef. C 50.12, H 7.29, Na 8.65.

4.025 mg Sbst. (wasserhaltig): 6.905 mg  $CO_2$ , 2.805 mg  $H_2O$ . — 3.900 mg Sbst. (wasserhaltig): 0.491 ccm N (13°, 759 mm). — 42.895 mg Sbst. (wasserhaltig): 2.496 mg Gew.-Verlust.

$C_{11}H_{20}O_3N_3Na + H_2O$ . Ber. C 46.64, H 7.77, N 14.84,  $H_2O$  6.36.

Gef. „ 46.79, „ 7.80, „ 15.01, „ 5.82.

(Die Verbrennung wurde unter Zusatz von Kaliumbichromat ausgeführt.)

Benzolsulfonyl-Derivat des Dihydrocampholeno-imino-lactons.

Je 1 g Isoaminocampher und Benzolsulfochlorid werden in 20 ccm 10-proz. Kalilauge eingetragen, etwa 1 Stde. geschüttelt und das unlösliche Produkt abgesaugt. Beim Umlösen aus Ligroin bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 108°. Ausb. 1.5 g.

3.675 mg Sbst.: 8.415 mg  $CO_2$ , 2.300 mg  $H_2O$ . — 4.100 mg Sbst.: 0.172 ccm N (26°, 762 mm).

$C_{16}H_{21}O_3NS$ . Ber. C 62.54, H 6.84, N 4.56. Gef. C 62.45, H 7.00, N 4.80.

Werden 0.5 g des Benzolsulfonyl-Derivats mit 10 ccm 5-proz. Kalilauge 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Äther extrahiert, so entsteht ein neutrales Produkt (etwa 0.2 g), welches sich durch die Bildung des bei 89° schmelzenden Natriumsalzes und der Oxydihydro- $\beta$ -campholensäure (Schmp. 105°) als Dihydro-campholenolacton erweist.

Beim Ansäuern scheidet sich aus der alkalischen Reaktionsflüssigkeit eine krystalline Substanz (0.2 g) ab, die, aus Wasser umgelöst, farblose Schuppen vom Schmp. 153° (Benzolsulfamid!) bildet.

4.050 mg Sbst.: 6.760 mg CO<sub>2</sub>, 1.620 mg H<sub>2</sub>O. — 4.675 mg Sbst.: 0.385 ccm N (31°, 758 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 45.86, H 4.45, N 8.91. Gef. C 45.52, H 4.48, N 9.22.

#### Dihydro- $\beta$ -campholeno-thion-lacton.

Man löst 10 g Isoaminocampher in 200 ccm Äther, leitet während 8 Stdn. trocknen Schwefelwasserstoff ein, wäscht die Äther-Lösung mit Wasser und verdampft. Der mit Krystallen durchsetzte, ölige Rückstand, dem man durch Umrühren mit verd. Salzsäure unveränderten Isoaminocampher entzogen hat, bildet beim Lösen in Alkohol und Fällen durch Wasser-Zusatz farblose Nadeln vom Schmp. 60°. Ausb. 6 g. Außer Wasser ist die Substanz in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

3.560 mg Sbst.: 8.500 mg CO<sub>2</sub>, 2.752 mg H<sub>2</sub>O. — 6.145 mg Sbst.: 6.79 ccm 0.01-n. NaOH (S-Best. nach Pregl).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>OS. Ber. C 65.22, H 8.69, S 17.41. Gef. C 65.12, H 8.65, S 17.73.

Bei 5-stdg. Erhitzen mit 10-proz. Salzsäure geht das Thion-lacton unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff größtenteils in Dihydro-campholenolacton über.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf das Thion-lacton (Bildung des Dihydro-campholenolacton-oxims).

Man löst 1 g Thionlacton in wenig Alkohol und kocht unter Zusatz von freier Hydroxylaminlösung (dargestellt durch Lösen von 0.4 g Hydroxylaminhydrochlorid in äquimolekularer alkohol. Natriumäthylatlösung) 4 Stdn. auf dem Wasserbade. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Roh-Oxim ausgefällt, das aus verd. Alkohol umgelöst wird. Das schwerer lösliche Produkt bildet bei weiterem Umlösen aus verd. Alkohol farblose Krystalle, die für sich, wie auch gemischt mit dem höher schmelzenden Oxim aus Isoaminocampher, bei 171° schmelzen. Das im verd. Alkohol leichter lösliche Produkt bildet bei wiederholtem Umlösen aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 111°. Eine Mischprobe mit dem niedriger schmelzenden Oxim aus Isoaminocampher zeigte keine Schmp.-Depression.

$\alpha$ -Campholen-imino-äther: Man löst 8 g  $\alpha$ -Campholen-nitril und 2.5 g absol. Alkohol in 50 ccm wasserfreiem Äther und leitet unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff während 5 Stdn. ein. Dann schüttelt man den Äther mit Eiswasser durch und extrahiert die wäßrige Lösung nach Alkalisieren mit Äther. Beim Verdampfen des Äthers verbleiben etwa 8 g Öl, das beim Destillieren eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>42</sub> 123° bildet und aminartig riecht.

2.688 mg Sbst.: 7.257 mg CO<sub>2</sub>, 2.599 mg H<sub>2</sub>O. — 5.612 mg Sbst.: 0.350 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 73.84, H 10.76, N 7.17. Gef. C 73.63, H 10.82, N 7.18.

$\beta$ -Campholen-imino-äther: Wie oben vorgegangen, läßt sich auch aus  $\beta$ -Campholen-nitril der Imino-äther gewinnen. Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub> 109—111°.

3.275 mg Sbst.: 8.833 mg CO<sub>2</sub>, 3.060 mg H<sub>2</sub>O. — 3.517 mg Sbst.: 0.206 ccm N (16°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 73.84, H 10.76, N 7.17. Gef. C 73.56, H 10.45, N 6.93.

Semicarbazon: Dargestellt nach der üblichen Methode aus  $\alpha$ -Campholen-imino-äther. Farblose Nadeln vom Schmp. 165° (aus 50-proz. Alkohol).

3.825 mg Sbst.: 8.605 mg CO<sub>2</sub>, 3.021 mg H<sub>2</sub>O. — 2.310 mg Sbst.: 0.328 ccm N (18°, 771 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 61.66, H 9.09, N 16.60. Gef. C 61.36, H 8.83, N 16.90.

Das aus dem  $\beta$ -Campholen-imino-äther dargestellte Semicarbazon bildet farblose Blättchen vom Schmp. 180° (aus 50-proz. Alkohol).

3.565 mg Sbst.: 8.080 mg CO<sub>2</sub>, 2.899 mg H<sub>2</sub>O. — 2.315 mg Sbst.: 0.333 ccm N (20°, 768 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 61.66, H 9.09, N 16.60. Gef. C 61.81, H 9.10, N 16.93.

#### Campholen-thionsäure-äthylester.

$\alpha$ -Campholen-thionsäure-äthylester: Man löst 5 g  $\alpha$ -Campholen-iminoäther in Äther und leitet trocknen Schwefelwasserstoff während 8 Stdn. ein. Dann schüttelt man die Äther-Lösung mit verd. Salzsäure (Entfernung des unveränderten Imino-äthers) und verdampft. Der Rückstand (3.5 g) bildet beim Destillieren eine hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>5</sub> 106—107°.

4.885 mg Sbst.: 12.226 mg CO<sub>2</sub>, 4.088 mg H<sub>2</sub>O. — 5.455 mg Sbst.: 5.13 ccm 0.01-n. NaOH (S-Best. nach Pregl).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>OS. Ber. C 67.92, H 9.43, S 15.09. Gef. C 68.26, H 9.37, S 15.07.

$\beta$ -Campholen-thionsäure-äthylester: Der wie oben aus  $\beta$ -Campholen-imino-äther dargestellte Thionsäure-äthylester bildet eine hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>20</sub> 127°.

4.585 mg Sbst.: 11.460 mg CO<sub>2</sub>, 3.970 mg H<sub>2</sub>O. — 6.165 mg Sbst.: 5.68 ccm 0.01-n. NaOH (S-Best. nach Pregl).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>OS. Ber. C 67.92, H 9.43, S 15.09. Gef. C 68.17, H 9.69, S 14.77.

#### Dihydrocampholeno-thiol-lacton.

Man erwärmt ein Gemisch von 1.5 g  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholen-thionsäure-äthylester und 3 g Jodwasserstoffsäure (*d* 2.00) kurze Zeit auf dem Wasserbade, dann geht die Reaktion unter Selbsterwärmung vor sich. Nach einigen Minuten schüttelt man die mit Wasser verdünnte Lösung mit Äther und wäscht den Äther mit Sodalösung. Beim Verdampfen des Äthers verbleibt ein bald erstarrendes Öl, das beim Lösen in Alkohol und Füllen mit Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 58° bildet. Ausb. 0.6 g. Es ist in den meisten Lösungsmitteln (außer Wasser) leicht löslich. Eine Mischprobe mit dem Campholeno-thion-lacton (Schmp. 60°) verflüssigt sich schon bei Zimmertemperatur. Bei 5-stdg. Erhitzen mit 10-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade entwickelt es keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff und die Substanz wird unverändert zurückgewonnen.

3.708 mg Sbst.: 8.895 mg CO<sub>2</sub>, 2.790 mg H<sub>2</sub>O. — 5.340 mg Sbst.: 5.83 ccm 0.01-n. NaOH (S-Best. nach Pregl).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>OS. Ber. C 65.22, H 8.69, S 17.41. Gef. C 65.42, H 8.42, S 17.51.