

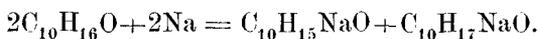
# Untersuchungen über Borneolkohlensäure und Campherkohlen­säure.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer**.

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1881.)

Die ersten Angaben über die Borneolkohlensäure und die Campherkohlen­säure (Camphocarbonsäure) hat **Baubigny**<sup>1</sup> gemacht; er gibt darüber Folgendes an: Wenn man auf eine Lösung von Campher in Toluol Natrium unter Erwärmen einwirken lässt, so wird kein Wasserstoff entwickelt und es entstehen die Natriumverbindungen des Borneols und des Camphers.



Leitet man in dieses Gemenge Kohlensäure bis zur Sättigung und behandelt darauf die Masse mit Wasser, so scheidet die von dem Kohlenwasserstoff getrennte wässrige Lösung allmählig Borneol in reichlicher Menge aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Versetzen mit Säure einen in Äther und Alkohol leicht, in Wasser wenig löslichen Niederschlag, welcher eine einbasische nach der Formel  $C_{11}H_{16}O_3$  zusammengesetzte Säure ist, die durch einfache Anlagerung von Kohlensäure an den Campher entstanden gedacht werden kann, und welche er als Camphocarbonsäure bezeichnet. Er erklärt sich den Vorgang in der Weise, dass bei der Einwirkung der Kohlensäure auf die Natriumverbindungen des Borneols und des Camphers die Natriumsalze der Borneolkohlensäure und der Camphocarbonsäure entstehen, dass ersteres jedoch unbeständig ist und analog dem äthylkohlen­sauren Salze schon durch Wasser zerlegt wird.

<sup>1</sup> Zeitschrift für Chemie 1868, 481 u. 647. Annales de Chim. Phys. (4) 1870, XIX, 221.

J. de Santos e Silva<sup>1</sup> hat durch Einwirkung von Brom auf Camphocarbonsäure ein Bromderivat  $C_{11}H_{15}BrO_3$  erhalten, welches beim Erhitzen in Kohlensäure und Monobromcampher zerfällt.

Es erschien uns von Interesse, das Studium dieser Verbindungen wieder aufzunehmen, um womöglich weitere Anhaltspunkte zur Ermittlung ihrer Constitution zu gewinnen.

### Borneolkohlensäure.

Baubigny hat weder diese Verbindung, noch ein Derivat derselben dargestellt, sondern glaubt aus den bei der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf eine Campherlösung entstehenden Zersetzungsproducten auf die Bildung derselben schliessen zu dürfen.

Wir haben getrachtet, diese bis jetzt fragliche, wenig beständige Verbindung in Form eines Natriumsalzes darzustellen.

Versucht man die Producte der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf eine Campherlösung direct, ohne selbe mit Wasser in Berührung zu bringen, dadurch zu isoliren, dass man das Magma durch Filtriren und Pressen vom Lösungsmittel befreit, so erhält man eine schwach gelblich gefärbte, durchscheinende Salzmasse, die sich dem Anscheine nach an der Luft nicht verändert. Dieselbe hat einen starken Geruch nach Borneol und den Kohlenwasserstoffen; um sie von letzteren zu befreien, wurde die zerriebene Substanz an der Luft liegen gelassen und dann aufbewahrt. Bei einem Versuche, die Salzmasse zu sublimiren, wurden anfangs ölige Tropfen (Benzol, Toluol), später Borneol erhalten; bei stärkerem Erhitzen entwickelten sich Campherdämpfe und im Rückstande hinterblieb kohlen-saures Natron. Mit absolutem Äther behandelt, löst sich ein grosser Theil auf; die Lösung hinterliess beim Abdunsten eine weisse Krystallmasse, welche beim Erhitzen ohne Rückstand sublimirte. Das Sublimat zeigte den Schmelzpunkt von  $197^{\circ} C.$  und alle Eigenschaften des Borneols. Der in Äther unlösliche Theil war pulverig und im warmen Wasser vollkommen löslich; beim Kochen der Lösung entwichen Campherdämpfe. Auf Zusatz von Säuren trübte

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. VI, 1092.

sich dieselbe unter Aufbrausen. Durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Äther konnte Campherkohlen- säure erhalten werden.

Aus diesem Verhalten ist zu ersehen, dass die abgepresste Salzmasse bereits freies Borneol neben kohlen- saurem Natron und campherkohlen- saurem Natron enthalten hat.

Wenn die Natrium- verbindung der Borneolkohlensäure über- haupt entstanden ist, so hat die längere Berührung mit der Luft (Feuchtigkeit etc.) während der Operation, oder vielleicht das längere Aufbewahren genügt, um sie zu zersetzen.

Wir versuchten unter Vermeidung der Bildung der Campher- kohlen- säure, die Borneolkohlensäure, respective deren Natrium- verbindung, direct aus Borneol darzustellen.

Einwirkung von Natrium auf Borneol. 3 Grm. subli- mirtes Borneol wurden in 20 C. C. hochsiedenden (110—150°), durch Destillation gereinigten Benzol gelöst und unter Erwärmung im Ölbade 0·5 Grm. blankes Natrium eingetragen. Bei 80° C. beginnt Wasserstoffentwicklung, welche zwischen 100 und 130° C. sehr heftig wird. Nach einiger Zeit hörte die Gasentwicklung auf und es blieb eine kleine Natriumkugel zurück, ohne dass aus der Lösung sich etwas ausgeschieden hätte. Wurde ein kleiner Theil des Reactionsproductes mit Wasser geschüttelt, so entstand eine Trübung und die wässrige Flüssigkeit enthielt Ätznatron.

Beim Verdunsten des Kohlenwasserstoffes bildeten sich an- fangs schöne farblose, sechsseitige Blättchen, die später die Flüssigkeit erfüllten. Als nun die dicke, etwas gefärbte Masse durch Stehen über Paraffin im Vacuum allmähig trocken geworden war, stellte sie eine schwach gefärbte, lockere Substanz dar, die sich in Wasser in Folge etwas noch anhaftendem Benzols nicht vollkommen löst. Wird dieselbe jedoch mit Äther gewaschen, so ist sie in Wasser vollständig löslich. Bei längerem Stehen der Lösung oder beim Kochen derselben scheidet sich Borneol aus, während Ätznatron gelöst bleibt.

0·4147 Grm. der über Chlorcalcium getrockneten Substanz gaben 0·1667 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Für  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NaO}$  berechnet

Na . . . . 13·06 %

Gefunden

13·02 %

Dieses Resultat lässt die so erhaltene Verbindung ausser allem Zweifel als Borneolnatrium erscheinen. Dasselbe ist analog den gewöhnlichen Alkoholaten, sowohl in der Zusammensetzung als in den Eigenschaften. Bei längerem Aufbewahren tritt theilweise Zersetzung ein, wobei dann die Löslichkeit in Wasser mehr und mehr abnimmt, indem sich freies Borneol und Ätznatron oder auch kohlen-saures Natron bildet.

Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Borneol. Nachdem durch die eben angeführte Reaction bewiesen war, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Borneol, Borneolnatrium ( $C_{10}H_{17}NaO$ ) entsteht, so war die Möglichkeit geboten, daraus durch Einwirkung von Kohlensäure direct borneolkohlensaures Natron darzustellen. Es wurden wieder 5 Grm. sublimirtes Borneol in etwa 20 Grm. hochsiedendem mittelst Natrium gereinigtem Benzol gelöst und unter Erwärmen im Ölbad auf etwa  $110-130^{\circ}C$ . 1 Grm. Natrium eingetragen. Sobald die Einwirkung beendet war, wurde nach dem Erkalten die geringe Menge unangegriffenen Natriums entfernt, hierauf neuerdings auf  $130^{\circ}C$ . erwärmt und bei dieser Temperatur trockene Kohlensäure eingeleitet. Dabei war ebenfalls keine Ausscheidung zu bemerken; erst nachdem während des fortgesetzten Einleitens die Temperatur auf etwa  $100^{\circ}C$ . gesunken war, begann sich die Lösung zu trüben. Das Einleiten von Kohlensäure wurde noch bis zur vollständigen Abkühlung fortgesetzt. Nach einiger Zeit hatte sich eine feinkrystallinische Salzmasse abgeschieden, welche vom Lösungsmittel abfiltrirt, gepresst und fein verrieben, über Paraffin und Schwefelsäure gestellt wurde.

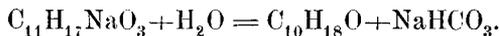
I. 0.2729 Grm. Substanz ergaben beim Glühen 0.0639 Grm. kohlen-saures Natron.

II. 0.3654 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz ergaben 0.0876 Grm. kohlen-saures Natron.

$C_{11}H_{17}NaO_3$	Gefunden	
Na. . . 10.45 %	I	II
	10.15 %	10.40 %

Daraus ergibt sich, dass bei Einwirkung von Kohlensäure auf Borneolnatrium borneolkohlensaures Natron  $C_{11}H_{17}NaO_3$  gebildet wird. Dasselbe ist frisch bereitet, im kalten

Wasser leicht und vollkommen klar löslich. Die alkalisch reagirende, verdünnte Lösung beginnt jedoch bald Borneol in schönen, glänzenden Blättchen auszuschcheiden, während dies bei einer concentrirten Lösung erst nach einiger Zeit eintritt. Diese Zersetzung ist nach zwei bis drei Tagen vollständig; die vom Borneol getrennte Flüssigkeit enthält nur saures kohlensaures Natron.



Durch Säuren wird diese Zerlegung sofort unter Entweichen von Kohlensäure bewirkt.

Die Bildung und die Eigenschaften des borneolkohlensauren Natrons entsprechen vollkommen der Entstehung und dem Verhalten der äthylkohlensauren Salze, so dass dem ersteren wohl die Formel  $C_{10}H_{17}O.CO.ONa$  zukommt.

### Campherkohlensäure.

Die Campherkohlensäure bildet sich, wie bereits erwähnt, neben Borneolkohlensäure in Form ihres Natriumsalzes, wenn eine Campherlösung mit Natrium und Kohlensäure behandelt wird.

Während durch Wasser das borneolkohlensaure Salz sich rasch unter Ausscheidung von Borneol zerlegt, bleibt das campherkohlensaure Natron in Lösung.

War die wässerige Lösung concentrirt, so scheidet diese beim Versetzen mit Säure einen Theil der freien Campherkohlensäure in Form eines gelblichweissen, deutlich krystallinischen Niederschlages ab; wenn die Lösung verdünnt war, so tritt beim Ansäuern bloss Trübung ein. Durch wiederholtes Ausschütteln der Flüssigkeit mit Äther wird die Campherkohlensäure angezogen und nach dem Abdestilliren des ersteren hinterbleibt ein gelblich gefärbter, dicker Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die erhaltene Substanz, welche zwischen Papier gepresst bei 118 bis 119°C. schmilzt, ist jedoch nicht rein, sondern enthält neben Campherkohlensäure zum Theile harzige, zum Theile krystallinische Körper, von denen sie am besten durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt werden kann. Zu diesem Zwecke wird die zerriebene rohe Säure in einem Kolben mit heissem Wasser heftig durchgeschüttelt, da die rohe Säure zu einer zähen

Masse zusammenschmilzt. Dabei wird ein Theil der Campherkohlenensäure gelöst und kann die bald klar werdende Lösung durch feine Leinwand oder ein gut durchlassendes Filter abgegossen werden. Beim Auskühlen erscheinen schöne lange, farblose Krystallnadeln der Campherkohlenensäure. Die Mutterlauge wird wieder heiss gemacht und auf den erstarrten Kolbeninhalt gegossen und durch Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade neue Mengen der Säure in Lösung gebracht. Man muss die Siedetemperatur des Wassers vermeiden, da dabei ein Verlust durch Zerlegung der Säure in Campher und Kohlenensäure stattfindet. Bei dem Umkrystallisiren grösserer Mengen roher Campherkohlenensäure erhält man schliesslich einen zähen, leicht schmelzenden Rückstand, aus dem Wasser nur schwer die darin noch enthaltene Campherkohlenensäure aufnimmt. Es ist in diesem Falle zweckmässig, denselben in der Kälte mit mässig concentrirter Kalilauge zu behandeln, worin er sich bis auf eine kleine Menge Borneol leicht löst. Die klare alkalische Lösung liefert beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure eine nicht unbedeutliche Menge Campherkohlenensäure, so dass manchmal das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach dem Abpressen kann dieser Theil der Säure wie früher aus Wasser umkrystallisirt werden. Schliesslich bleibt eine harzige Masse zurück, die sich wohl in Kalilauge, aber nicht mehr in Wasser löst. Durch Behandeln mit Alkohol kann ein krystallinischer, bei circa 200°C. schmelzender, bis jetzt jedoch nicht näher untersuchter Körper erhalten werden. 340 Grm. rohe Campherkohlenensäure lieferten nach diesem Verfahren 252 Grm. reine Campherkohlenensäure, 20 bis 30 Grm. Borneol und 20 bis 30 Grm. der in Wasser unlöslichen, krystallinischen Substanz.

Die Campherkohlenensäure krystallisirt aus einer warmen concentrirten, wässrigen Lösung in langen, weissen, seiden-glänzenden Nadeln; ist die Lösung verdünnt, so bilden sich, wie auch aus Alkohol oder Äther, grössere, farblose, durchsichtige Krystalle, die nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Prof. v. Zepharovich folgende krystallographische Verhältnisse zeigen.

„Vier- oder sechsseitige orthodiagonal gestreckte Säulehen, welche seitlich durch das Klinodoma geschlossen sind, zum Theil

Zwillinge mit dem Hemiorthodoma als Zwillingsebene, nach *OP* vollkommen spaltbar. Krystallsystem monosymmetrisch.

Elemente:  $a : b : c = 1.0474 : 1 : 1.5000$ .

$$\beta = (ac) = 85^\circ 11'.$$

Beobachtete Formen: *OP*,  $\infty P\infty$ , *P* $\infty$ , + *P* $\infty$

Die Krystalle schmelzen bei 123 bis 124°C.; sie sind in Äther, Alkohol, Chloroform leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine abgekühlte, ätherische Lösung wird die Säure unverändert gefällt.

Die Analyse der Campherkohlen- säure gab folgende Zahlen: 0.3509 Grm. über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0.8659 Grm. CO<sub>2</sub> und 0.2577 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C. . . . 67.34 %	67.29 %
H. . . . 8.16 „	8.16 „ .

Concentrirte Schwefelsäure löst Campherkohlen- säure bei gelinder Wärme leicht auf, Wasser fällt sie unverändert wieder aus. Beim Erhitzen bräunt sich die Schwefelsäure, es entwickelt sich Kohlensäure und schwefelige Säure, wobei theilweise Verkohlung eintritt. Concentrirte Salpetersäure wirkt energisch ein; kocht man damit so lange als noch rothe Dämpfe entweichen, und lässt dann auskühlen, so erhält man breite, nadelförmige Krystalle, welche, entsprechend gereinigt, sich als bei 178°C. schmelzende Camphersäure erweisen, während die Mutterlauge geringe Mengen von Camphoronsäure enthielt. Mit rauchender Salpetersäure tritt schon in der Kälte eine sehr heftige Einwirkung ein. Wird nach der Reaction mit Wasser verdünnt und abgedampft, so erhält man ebenfalls Camphersäure neben sehr geringen Mengen harziger Substanz. Es scheint also, dass die rauchende Salpetersäure aus Campherkohlen- säure ziemlich glatt Camphersäure und Kohlen- säure bildet.

Baubigny hat von der Campherkohlen- säure die Salze der Alkalien, ferner das Silber und Bleisalz dargestellt, jedoch nur letzteres analysirt. Er gibt für dasselbe die Formel  $\left[ \begin{matrix} C_{11}H_{15}O_2 \\ Pb'' \end{matrix} \right]_2 O_2$  an

und schliesst daraus, dass die Campherkohlsäure eine einbasische Säure sei. Wir haben weiterhin ein Baryumsalz und eine Natriumverbindung dargestellt und bei der letzteren eine für die Molecularformel der Campherkohlsäure massgebende Zusammensetzung gefunden.

Baryumsalz. Wird die Campherkohlsäure mit Barytwasser im Überschuss erwärmt, so löst sich selbe leicht auf; fällt man nun den überschüssigen Baryt in der Hitze durch Kohlsäure, filtrirt und verdunstet die neutral reagirende Flüssigkeit über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, so bilden sich bald schöne, zu Büscheln vereinigte, flache Nadeln eines Baryumsalzes, das getrocknet an der Luft vollkommen haltbar ist.

0.1366 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0.0634 Grm. schwefelsauren Baryt.

Daraus ergibt sich:

$$\text{Ba} \dots 25.98 \frac{0}{0} \qquad \underbrace{\text{Für } C_{22}H_{30}BaO_6 \text{ berechnet}}_{25.99 \frac{0}{0}}$$

Dasselbe ist demnach eine neutrale, dem von Baubigny untersuchten Bleisalze analoge Verbindung.

Natriumsalz. Dasselbe wurde abweichend von der gewöhnlichen Bereitung nicht durch Sättigen mit Ätznatron oder kohlsaurem Natron, sondern durch Einwirkung von metallischem Natrium dargestellt. Eine verdünnte Lösung der Campherkohlsäure in absolutem Äther wurde mit Natrium zusammengebracht; es trat dabei lebhaftere Wasserstoffentwicklung ein, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines weissen Niederschlages. Die Reaction wurde durch Erwärmen am Wasserbade zu Ende geführt und das Salz nach dem Auskühlen abfiltrirt, dabei auch das unverändert gebliebene Natrium entfernt. Nach dem Waschen mit absolutem Äther und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum erscheint die Natriumverbindung als blendend weisse, lockere Masse, die aus feinen mikroskopischen Nadeln besteht. Sie ist nicht hygroskopisch, jedoch in Wasser leicht löslich. Die Lösung reagirt sauer, liefert beim Verdunsten wieder das krystallinische Natriumsalz, und wird durch die Nitrate von Baryum, Silber, Kupfer und Blei nicht gefällt. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz leicht;

es sublimirt dabei Campher und kohlensaures Natron hinterbleibt. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.3597 Grm. über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.8225 Grm.  $\text{CO}_2$ , 0.2446 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.0468 Grm.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

II. 0.3763 Grm. getrockneter Substanz ergaben beim Glühen 0.0476 Grm.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Daraus berechnet sich:

I.	II.
C . . . . 63.81 %	
H . . . . 7.55 „	
Na . . . 5.64 „	5.49 %.

Auf diese Zahlen passt nur die Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NaO}_6$ , welche verlangt:

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NaO}_6$
C . . . 63.76 %
H . . . 7.49 „
Na . . . 5.55 „ .

Bei der Darstellungsweise dieses Salzes ist wegen der leichten Löslichkeit der Campherkohlensäure in Äther nicht anzunehmen, dass die vorliegende Verbindung aus neutralem Salze  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NaO}_3$  und freier Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$  bestehe.

Es muss demnach für die Campherkohlensäure die Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$  angenommen werden, in welcher ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzbar sind.

Um einen Aufschluss über die Constitution der Campherkohlensäure zu erhalten, haben wir die folgenden Reactionen mit derselben ausgeführt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Campherkohlensäure. Wird die Campherkohlensäure mit einem grösseren Überschusse von Acetylchlorid zusammengebracht, so ist bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung zu bemerken, erst wenn das Gemenge auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wird, tritt Lösung ein; zugleich reichliche Entwicklung von Salzsäure, die nach einiger Zeit wieder aufhört. Zur Vervollständigung der Reaction wurde das Erwärmen längere Zeit

fortgesetzt und dann das überschüssige Acetylchlorid bei Wasserbadtemperatur abdestillirt. Wird der Rückstand zur Entfernung der Essigsäure in Wasser gegossen, so scheidet sich eine butterartige Masse aus, die dann bald zu einem harten, weissen Krystallkuchen erstarrt. Es ist vortheilhaft, denselben in Äther zu lösen und die noch anhaftende Essigsäure durch öfteres Schütteln mit Wasser möglichst zu entfernen. Nachdem die Lösung mit Chlorcalcium entwässert ist, bringt man sie zur Trockene und krystallisirt aus absolutem Alkohol um. Dabei bilden sich feine, weisse Krystallnadeln, welche zu Drusen vereinigt sind. Nach dem Waschen mit Alkohol und Pressen zwischen Papier zeigten dieselben den Schmelzpunkt von 195 bis 196°C.; beim Abkühlen erstarrte die Substanz und schmolz beim Erwärmen wieder bei derselben Temperatur. Die letzten Mutterlaugen enthalten meistens noch etwas unveränderte Campherkohlen-säure, die durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entfernt werden kann.

Die neue bei 196° C. schmelzende Substanz zeigte folgende analytische Resultate:

I. 0·2755 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben 0·7463 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1933 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·2790 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz ergaben 0·7534 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·2024 Grm. H<sub>2</sub>O.

Diese Zahlen stimmen für die Formel C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>.

Für C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> berechnet	Gefunden	
	I	II
C . . . . 74·15%	C . . . . 73·88	73·65%
H . . . . 7·86%	H . . . . 7·79	8·06%

Daraus geht hervor, dass das Acetylchlorid auf die Campherkohlen-säure eigentlich bloss wasserentziehend wirkt.



Dieser Verlauf der Reaction lässt schliessen, dass in der Campherkohlen-säure wahrscheinlich keine Hydroxylgruppe enthalten ist.

Die Verbindung C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> krystallisirt aus Alkohol in schnee-weissen Nadeln, die zu blumenkohlartigen Gruppen vereinigt sind

und welche bei 195—196° C. ohne Zersetzung schmelzen. Dieselben sind in Wasser nicht, in Alkohol und Äther leichter löslich. Mit Alkalien tritt selbst beim Kochen nur unvollständige Lösung ein, wobei die alkalische Reaction nicht verschwindet.

Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 20 Stunden auf 90° C. bleibt die Substanz unverändert; mit verdünnter Kalilauge trat erst beim Erhitzen im Rohre auf 100—120° C. Lösung ein, jedoch fiel beim Versetzen mit Säuren unveränderte Substanz wieder aus. Concentrirte Salpetersäure verwandelt den Körper schon in der Kälte in eine schleimige Masse, welche bei gelindem Erwärmen unter sttrmischer Entwicklung von rothen Dämpfen sich löst; beim Erkalten scheiden sich schwach gefärbte, sternförmig gruppirte Krystallaggregate aus. Mit kochendem Wasser behandelt, hinterblieb eine geringe Menge gelben Öles, während die wässrige Lösung beim Auskühlen farblose, salmiakähnliche Krystalle lieferte, welche bei 178° C. schmolzen und sich als Camphersäure erwiesen. Die Mutterlauge ist gelblich gefärbt und enthält noch neben etwas Öl Camphoronsäure. Mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, verändert sich die Verbindung  $C_{22}H_{28}O_4$  nicht, selbst beim Erhitzen bis zum Schmelzen des Phosphorchlorides ist eine Reaction nicht wahrzunehmen.

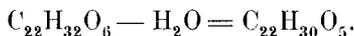
Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Campherkohlen- säure. Das Phosphorsäureanhydrid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf krystallisirte Campherkohlen- säure nicht ein. Eine Erwärmung musste wegen der leichten Zersetz- barkeit der Campherkohlen- säure vermieden werden; wir haben deshalb dieselbe in Chloroform gelöst, grössere Mengen Phosphor- säureanhydrid eingetragen und damit längere Zeit stehen lassen. Dabei wurde häufig geschüttelt und von Zeit zu Zeit neue Mengen Anhydrid zugesetzt. Nach einigen Wochen wurde mit Äther ver- dünnt und das Lösungsmittel am Wasserbade durch Destillation und schliesslich im Vacuum so viel als möglich entfernt. Es bleibt dann, wenn mit kleinen Mengen gearbeitet wird, eine bräunlich gefärbte krystallinische Masse zurück, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade Campferdämpfe entwickelt, die offenbar von der Zerlegung der unveränderten Campherkohlen- säure herrühren und welche durch andauerndes Erwärmen zum grossen Theile

entfernt werden kann. Der Rückstand aus Alkohol oder Alkoholäther umkrystallisirt, liefert feine weisse Krystallnadeln, welche durch Waschen mit kaltem Äther, worin sie sich nicht sehr leicht lösen, rein erhalten werden. Die erste Fraction zeigte den Schmelzpunkt von  $265^{\circ}\text{C}$ ., die zweite  $263^{\circ}$ , die dritte Fraction war mit einer klebrigen Masse durchzogen. Bei der Bereitung grösserer Mengen bleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels der Rückstand syrupartig und kann selbst durch längeres Stehen im Vacuum nicht krystallinisch erhalten werden. Es empfiehlt sich dabei, denselben in gelinder Wärme mit verdünnter Kalilauge zu behandeln. Das Product löst sich darin bis auf eine geringe Menge klebriger Substanz. Die alkalische Lösung wird filtrirt, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein nahezu weisser, krystallinischer Rückstand, der zweckmässig zur möglichst vollständigen Entfernung der noch unveränderten Campherkohlen säure mit warmem Wasser behandelt, hierauf aus Ätheralkohol umkrystallisirt wird. Die Analyse der ersten Fraction ergab folgendes Resultat:

- I. 0·3170 Grm. Substanz gaben 0·8187 Grm.  $\text{CO}_2$  und 2198 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0·3011 Grm. bei  $110^{\circ}\text{C}$ . getrockneter Substanz gaben 0·7754 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·2207 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ . Daraus berechnet sich:

Gefunden		Für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ berechnet
I	II	
C. . . . 70·43%	70·23%	C. . . . 70·58%
H. . . . 7·70 „	8·14 „	H. . . . 8·02 „

Diese Verbindung ist also durch Entziehung von bloss einem Molekül Wasser aus der Campherkohlen säure entstanden.



Wie weiterhin gezeigt werden soll, kann derselben mit Leichtigkeit durch Acetylchlorid noch ein Molekül Wasser entzogen werden, wobei der bereits beschriebene Körper  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$  gebildet wird. Die Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$  ist in Wasser unlöslich, wird dagegen von Alkohol und Äther ziemlich leicht aufgenommen. Aus einer solchen Lösung krystallisirt sie in schönen, weissen,

seidenglänzenden Nadelchen, die bei 265° C. unter schwacher Bräunung schmelzen. Weiter erhitzt, tritt Kohlensäure auf, neben einem gelblichen, später erstarrenden Öl. Mit Wasser gekocht oder im Rohre durch zwanzig Stunden auf 90° C. erhitzt, bleibt die Verbindung unverändert. Verdünnte Kalilauge, mit einem Überschusse der krystallinischen Substanz gekocht, verliert die alkalische Reaction, bei einem Überschusse von Alkali tritt wohl in Folge einer Bildung von leicht löslichem Alkalisalze rasch Lösung ein. Eine alkalische Lösung im Rohre auf 170° C. durch sechzehn Stunden erhitzt, gibt beim Versetzen mit Säure wieder die unveränderte bei 265° C. schmelzende Substanz. Mit Salzsäure gesättigter Äther ist ohne Wirkung. Wird die Verbindung mit einem Überschusse von Ätzbaryt gekocht, so tritt vollständige Lösung ein. Nachdem man in dieselbe in der Kochhitze durch mehrere Stunden Kohlensäure eingeleitet hat, wird filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet; es bilden sich dann allmählig weisse Krystallkrusten einer im Wasser schwer löslichen Baryumverbindung.

I. 0.1363 Grm. der bei 130° C. getrockneten Substanz lieferten 0.0885 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

II. 0.2363 Grm. der aus Wasser unkrystallisirten, bei 120° C. getrockneten Substanz lieferten 0.0672 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

Für C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> BaO <sub>5</sub> <sup>II</sup>	Für C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> BaO <sub>5</sub> <sup>I</sup>	Gefunden	
berechnet	berechnet	I	II
Ba. .26.91%	Ba. .15.51%	Ba. .17.29%	16.72%

Nach diesem Ergebnisse kann angenommen werden, dass die neue Substanz im Gegensatze zur Campherkohlensäure nur ein Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthält. Der für die Formel C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>BaO<sub>5</sub> etwas zu hoch gefundene Baryumgehalt rührt wahrscheinlich von einem geringen Gehalte an campherkohlensaurem Baryt her.

Wird der Körper C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> mit einem Überschusse von Acetylchlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt Salzsäureentwicklung auf.

Nachdem das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt war, wurde der Rückstand nach Zusatz von etwas Alkohol der Krystalli-

sation überlassen. Dabei bildeten sich zu Drusen vereinigte weisse, bei 195—196° C. schmelzende Nadelchen, welche in den Eigenschaften und der Zusammensetzung mit der aus Campherkohlen- säure und Acetylchlorid erhaltenen Verbindung  $C_{22}H_{28}O_4$  überein- stimmen.

0·2872 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben 0·7760 Grm.  $CO_2$  und 0·1925 Grm.  $H_2O$ .

Für $C_{22}H_{28}O_4$ berechnet	Gefunden
C . . . . 74·15%	C . . . . 73·67%
H . . . . 7·86 „	H . . . . 7·45 „

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Champherkohlen- säure. Bei dieser Reaction haben wir zunächst das Verhältniss von einem Molekül  $C_{22}H_{32}O_6$  auf vier Moleküle  $PCl_5$  eingehalten. In einem kleinen Kölbchen, das zur Abhaltung der Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohre versehen war, wurden 21·5 Grm. Phosphorpentachlorid mit Schnee abgekühlt und 10 Grm. gereinigte Campherkohlen- säure in kleinen Portionen eingetragen. Das Gemenge verflüssigt sich allmähig und es ent- weicht Salzsäure, zum Schlusse in reichlicher Menge. Nach zwei- tägigem Stehen wurde obwohl noch etwas festes Phosphorpen- tachlorid in der Flüssigkeit enthalten war, dieselbe in Eiswasser eingetragen; dabei fiel ein Öl aus, das nur allmähig und theil- weise erstarrte. Der erhaltene Krystallbrei auf einer Thonplatte vom anhaftenden Öle befreit und hierauf zwischen Papier gepresst, wurde in ätherischer Lösung mittelst Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung bildeten sich strahlenförmig gruppirte Krystallnadeln, die den Schmelzpunkt von 41·5—42° C. zeigten und sich beim Umkrystallisiren als nahezu homogene Substanz erwiesen. Die Ausbeute an diesem festen Producte war nicht befriedigend. Bei der Analyse wurde Folgendes erhalten:

0·3100 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben 0·5245 Grm.  $CO_2$  und 0·1369 Grm.  $H_2O$ .

0·2203 Grm. Substanz ergaben nach der Methode von Carius 0·3560 Grm.  $AgCl$ ; daraus berechnet sich

C . . . . 46·14%
H . . . . 4·90 „
Cl . . . . 39·97 „

Bei einem zweiten Versuche wurde gleich anfangs etwas mehr Phosphorpentachlorid als früher angewandt. Nach vierzehntägigem Stehen und darauffolgendem Fällen mit Wasser hatte sich ein zähes Öl ausgeschieden, das jedoch selbst bei wiederholtem Waschen mit Wasser nicht erstarrte. Beim Abkühlen auf  $-15^{\circ}$  C. auch nach mehrmonatlichem Stehen mit Wasser blieb es noch flüssig. Aus diesem Ergebnisse glaubten wir entnehmen zu können, dass zur Gewinnung des festen Chlorides, beim Beginn der Reaction ein Überschuss von Phosphorpentachlorid vermieden werden soll. In der Folge haben wir deshalb an dem früheren Verhältnisse von einem Molekül Säure auf vier Moleküle Phosphorchlorid festgehalten, und erst nachträglich zur Vervollständigung der Reaction neuerdings Phosphorpentachlorid zugefügt. Bei dem Umstande, dass die Campherkohlen- säure eine verhältnissmässig leicht zersetz- bare Verbindung ist, haben wir bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorides es auch für nothwendig erachtet, die bei diesem Processe auftretenden gasförmigen Producte zu untersuchen, um zu sehen, ob dabei nur Salzsäure auftritt. Zu diesem Zwecke wurde der Kolben, in welchem die Reaction vor sich gehen sollte, mit zwei entsprechenden Absorptionsapparaten verbunden. Der erstere enthielt Wasser, der zweite Ammoniak und schliesslich war noch ein Gefäss mit Barytwasser vorgelegt. Es zeigte sich, dass, nachdem die Luft verdrängt war, das entweichende Gas im ersten Absorptions- apparate vollständig aufgenommen wurde, da keine Gasblasen in den zweiten Apparat eintraten und derselbe keine Gewichts- zunahme erfuhr; auch das Barytwasser wurde nicht getrübt. Das Wasser enthielt Salzsäure und geringe Mengen Phosphorsäure, letztere offenbar von mitgerissenem Phosphorchlorid herrührend. Mithin ist bei der Reaction bloss Salzsäure entwickelt worden. Wir haben in diesem Apparate 65 Grm. Phosphorpentachlorid auf 30 Grm. Campherkohlen- säure einwirken lassen. Nachdem die Salzsäureentwicklung zum grössten Theile vorüber war, wurden die Absorptionsapparate entfernt, der Kolben nur mit einem Chlorealciumrohr abgesperrt und weiter mittelst Wasser gekühlt. Es war eine gelblich gefärbte rauchende Flüssigkeit entstanden, in der noch etwas festes Phosphorpentachlorid bemerkbar war, welches aber nach etwa zwei Tagen verschwand. Nun erst wurden

weitere 15—20 Grm. Phosphorpentachlorid zugesetzt und nachdem auch diese ohne bemerkbare Reaction nach einigen Tagen aufgebraucht waren, wieder 20 Grm. Phosphorchlorid eingetragen, die jedoch selbst nach mehreren Tagen zum grössten Theile unverändert blieben. Nach vierzehntägigem Stehen mit Eiswasser behandelt, begann das ausgeschiedene Öl bereits nach kurzer Zeit fest zu werden und erstarrte endlich beim häufigen Waschen mit Eiswasser zu einer weichen Krystallmasse. Durch Pressen zwischen Leinwand und Papier konnte die noch anhaftende geringe Menge Öl entfernt werden. Das feste Rohproduct betrug 30 Grm. Dasselbe aus Alkoholäther umkrystallisirt, lieferte wieder wie im ersten Falle die schön krystallisirende Chlorverbindung. Wir lassen jetzt die analytischen Resultate dieses Körpers folgen:

- I. 0·3189 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0·5315 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·1481 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0·2093 Grm. lieferten nach Carius 0·3398 Grm.  $\text{AgCl}$ .
- II. 0·3050 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0·5140 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·1415 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0·1897 Grm. lieferten nach Carius 0·3032 Grm.  $\text{AgCl}$ ; daraus berechnet sich:

I	II
C . . . . 45·45 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	C . . . . 45·96 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
H . . . . 5·16 „	H . . . . 5·15 „
Cl . . . . 40·16 „	Cl . . . . 39·54 „

Diese Zahlen stimmen zwar genügend überein, jedoch lässt sich daraus keine der Reaction entsprechende Formel für die Chlorverbindung ableiten. Wir haben daher die Substanz neuerlich und wiederholt umkrystallisirt, ohne dass diese Operation einen wesentlichen Einfluss auf den Schmelzpunkt der einzelnen Fractionen gehabt hätte. Die Substanz enthält keinen Phosphor, da die bei den Chlorbestimmungen nach Carius vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung keine Phosphorsäurereaction lieferte. Es lag noch die Möglichkeit vor, dass vielleicht in Folge unvollständiger Verbrennung der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde; wir haben deshalb eine Verbrennungsanalyse im Sauerstoffstrom besonders langsam ausgeführt, jedoch

dabei mit den früheren Resultaten übereinstimmende Zahlen gefunden.

0·2873 Grm. längere Zeit über Chlorcalcium getrockneter Substanz ergaben 0·4802 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1257 Grm. H<sub>2</sub>O entsprechend

$$\begin{aligned} \text{C} &\dots 45\cdot58\% \\ \text{H} &\dots 4\cdot86 \text{ „} \end{aligned}$$

Weniger befriedigend war die Übereinstimmung der mit verschiedenen Mengen dieser Substanz nach der Methode von Carius ausgeführten Chlorbestimmungen.

I. 0·2061 Grm. ergaben 0·3330 Grm. AgCl.

II. 0·2940 Grm. ergaben 0·5079 Grm. Ag. Cl.

Daraus berechnet sich:

$$\text{Cl} \dots 39\cdot97\% \qquad \text{Cl} \dots 42\cdot73\%.$$

Da weiter beobachtet wurde, dass bei diesen Chlorbestimmungen nach Carius, die bei einer Temperatur von 160—180°C. ausgeführt wurden, sich immer eine gewisse Menge krystallinischer organischer Substanz fand, haben wir die Bestimmungen durch Glühen mit Ätzkalk ausgeführt.

I. 0·3057 Grm. Substanz lieferten 0·6107 Grm. AgCl.

II. 0·3720 Grm. Substanz lieferten 0·7423 Grm. AgCl.

Diese Zahlen entsprechen

$$\begin{array}{cc} \text{I} & \text{II} \\ \text{Cl} \dots 49\cdot42\% & \text{Cl} \dots 49\cdot36\% \end{array}$$

Stellt man diesen Chlorgehalt mit den früher ausgeführten übereinstimmenden Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen, so findet man sofort, dass das fragliche Chlorid sauerstofffrei ist und nach der Formel C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>8</sub> zusammengesetzt sein muss.

Für C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>8</sub> berechnet	Gefunden
C . . . . 45·83%	45·45 — 45·96 — 45·58%
H . . . . 4·86 „	5·15 — 5·12 — 4·86 „
Cl . . . . 49·31 „	— — — — 49·42 — 49·36%,

Die Bildung dieses sauerstofffreien Chlorides lässt schliessen, dass in der Campherkohlen- säure auch keine Carboxylgruppe enthalten ist.

Es ergibt sich, dass die früheren, zahlreichen Chlorbestimmungen nach der Methode von Carius zu niedrige Resultate gegeben haben. Um nach dieser Methode eine vollständige Oxydation des Chlorides zu erzielen, dürfte es nothwendig sein, concentrirtere Salpetersäure bei höherer Temperatur einwirken zu lassen.

Das Chlorid der Campherkohlsäure zeichnet sich durch eine besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Aus einer Lösung von absolutem Alkohol und Äther scheidet es sich in mehrere Centimeter langen, farblosen, durchsichtigen Krystallen aus. Selbst die letzte Mutterlauge, die manchmal ein dickes Öl bildet, liefert nach längerem Stehen schöne Krystalle.

Herr Professor v. Zepharovich hatte die Freundlichkeit, über die Krystallform Folgendes mitzutheilen:

Krystallsystem asymmetrisch (triklin).

Axenverhältniss:  $a : b : c = 1 : 0.8040 : 0.4697$  ( $a$  Längs-,  $b$  Quer-,  $c$  Verticalaxe).

Axenwinkel im I. Octanten (vorne, oben, rechts):

$$ac = 103^\circ 32' 2''; bc = 91^\circ 57' 12''; ab = 89^\circ 45' 48''.$$

Normalwinkel der Pinakoide:

$$100 : 001 = 76^\circ 28'; 010 : 001 = 83^\circ 3'; 100 : 010 = 89^\circ 47'$$

Beobachtete Flächen:

$$\begin{array}{cccccccc} (100) & . & (010) & . & (001) & . & (\bar{1}20) & . & (120) & . & (\bar{1}10) & . & (110) & . \\ \infty P^\infty & & \infty P^\infty & & 0P & & \infty {}^1P\bar{2} & & \infty P^1\bar{2} & & \infty {}^1P & & \infty P^1 & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ (\bar{2}10) & . & (320) & . & (101) & . & (\bar{1}01) & . & (\bar{1}\bar{2}2) & . & & & & \\ \infty {}^1P\bar{2} & & \infty P^{3/2} & & {}^1P^\infty & & {}_1P_1^\infty & & P_1\bar{2} & & & & & \end{array}$$

Krystalle säulenförmig nach der Verticalaxe; die Prismenflächen vorne und rückwärts nicht correspondirend, indem vorne die sämmtlich beobachteten, rückwärts nur  $\bar{1}20$  und  $\bar{1}20$  auftreten. An den freien Enden erscheinen gewöhnlich  $\bar{1}\bar{2}2$  und  $001$  oder  $\bar{1}01$  .  $001$  . Zwillinge dreiseitiger Säulen ( $\bar{1}\bar{2}0$  .  $\bar{1}20$  .  $100$  .  $001$ ) mit  $100$  als Zwillingsebene.

Die Verbindung zeigt den Schmelzpunkt von  $45-45.5^\circ$  C., ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Chlorkohlenstoff löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Chlorid sehr beständig,

jedoch nicht ohne Zersetzung destillirbar. Noch unter  $100^{\circ}$  C. spaltet es Salzsäure ab, bei höherer Temperatur destillirt unter starker Salzsäureentwicklung eine geringe Menge von bräunlichem Öl über und es hinterbleibt ein klebriger Rückstand. Mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre durch acht Stunden auf  $110^{\circ}$  C. erhitzt, war die feste Substanz in ein Öl verwandelt, welches jedoch von der Salzsäure getrennt und mittelst Chlorcalcium getrocknet, wieder erstarrt. Die feste Substanz war unverändertes Chlorid, dessen Schmelzpunkt dann bei  $-43^{\circ}$  C. gefunden wurde. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch zwanzig Stunden auf  $100-110^{\circ}$  C. erhitzt, spaltet sich viel Salzsäure ab, wobei ein dickflüssiges Öl gebildet wird, welches mit durch Salzsäuregas gesättigtem Äther stehen gelassen, dann in ätherischer Lösung mit Wasser gewaschen, hierauf mittelst Chlorcalcium getrocknet, wieder schöne bei  $44^{\circ}$  C. schmelzende Krystalle des ursprünglichen Chlorides lieferte. Mit Kalilauge gekocht, kommt es zum Schmelzen, erstarrt jedoch wieder beim Erkalten nach einiger Zeit. Nascirender Wasserstoff in der Weise zur Wirkung gebracht, dass man in eine abgekühlte ätherische Lösung, welche Natriumamalgam enthielt, mit Salzsäure gesättigten Äther zutropfen liess und öfters frisches Natriumamalgam zufügte, blieb ohne Einwirkung. Die ätherische Lösung von der Salzmasse abfiltrirt, der grösste Theil des Äthers abdestillirt und mittelst Chlorcalcium getrocknet, gab wieder beim Verdunsten Krystalle des unveränderten Chlorides. Natriumamalgam wirkt auf eine kochende ätherische Lösung desselben nicht ein. Dagegen reagirt metallisches Natrium auf eine solche heftig ein. Mit einem Überschusse von Natrium einige Stunden erwärmt, filtrirt und destillirt, ging, nachdem der Äther entfernt war, über  $160^{\circ}$  C. wenig, angenehm. terpentinartig riechendes Öl über, während ein bedeutender harziger Rückstand zurückblieb.

Vorläufig beschränken wir uns darauf, diesen experimentellen Theil unserer Arbeit mitzuthellen. In Kürze zusammengefasst, hat sich Folgendes daraus ergeben:

Entsprechend den bereits früher gefundenen Eigenschaften des Borneols, verhält sich dieses auch Natrium gegenüber, wie ein einatomiger Alkohol. Das dabei entstehende den Alkoholaten entsprechende Borneolnatrium liefert mit Kohlensäure borneol-

kohlensaures Natron, welches dem äthylkohlensauren Natron analog ist.

Die Campherkohlsäure ist eine nach der Formel  $C_{22}H_{32}O_6$  zusammengesetzte Verbindung, in welcher leicht ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden können. Sie enthält wahrscheinlich keine Hydroxyl- und keine Carboxylgruppe, da Acetylchlorid nur wasserentziehend wirkt und durch Phosphorpentachlorid ein sauerstoffreies Chlorid gebildet wird.

Wir wollen noch erwähnen, dass es uns gelungen ist, die Campherkohlsäure unter Vermeidung einer Borneolbildung aus Bibromcampher  $C_{10}H_{14}Br_2O$  durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure darzustellen. Diese Resultate liefern ein reichliches Material zur Beurtheilung der Constitution der Campherkohlsäure, respective des Camphers; wir behalten uns vor, auf diesen Gegenstand in der nächsten Zeit zurückzukommen.

Weitere Versuche mit der Campherkohlsäure und ihren Derivaten sind im Gange.