

und dem Thymol; es wäre Hoffnung vorhanden, es auch in Thymol umzuwandeln und die beiden isomeren Oxycymole in einander überzuführen.

298. J. de Santos e Silva: Ueber die Brom-camphocarbonsäure.
(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Aug. Kekulé.)

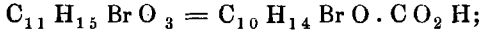
Baubigny¹⁾ hat vor einigen Jahren gezeigt, dass der Campher, wenn er in siedender Toluollösung mit Natrium behandelt wird, eine höchst eigenthümliche Umwandlung erfährt. Aus einem Theil entsteht ein Natriumsubstitutionsproduct, während ein anderer Theil zu Borneol, resp. der Natriumverbindung des Borneol reducirt wird. Behandelt man das entstehende Magma mit Kohlensäure, so werden zwei Natronsalze gebildet: das leicht zersetzbare Salz der Borneol-Kohlensäure und das beständigere Salz der Camphocarbonsäure. Man kann so leicht Borneol darstellen und ausserdem die durch eine wahre Synthese gebildete Camphocarbonsäure, die zum Campher in derselben Beziehung steht wie die Benzoessäure zum Benzol, und deren Bildung völlig der von Kolbe aufgefundenen Synthese der Salicylsäure entspricht.

Es schien mir von Interesse, einige Abkömmlinge dieser seither nicht weiter bearbeiteten Camphocarbonsäure näher zu untersuchen. In Betreff der Camphocarbonsäure selbst bemerke ich nur, dass die wässrige Flüssigkeit, aus welcher das Borneol durch mehrtägiges Stehen sich vollständig abgeschieden hat, nach Zusatz von Salzsäure die Camphocarbonsäure direkt nur absetzt, wenn sie sehr concentrirt ist, dass aber verdünntere Lösungen die Camphocarbonsäure erst bei längerem Stehen abscheidet, dann aber in grossen zu Gruppen vereinigten Krystallen. Eindampfen der wässrigen Lösung der Camphocarbonsäure ist zu vermeiden, aber die Säure kann der wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden. Den Schmelzpunkt der Camphocarbonsäure fand ich bei 118—119⁰; dabei tritt jedoch Zersetzung in Campher und Kohlensäure ein.

Brom wirkt energisch und unter Entwicklung von Bromwasserstoff auf Camphocarbonsäure ein. Wenn die Masse sich erwärmt, so findet Zersetzung und Kohlensäureentwicklung statt; vermeidet man dagegen durch Abkühlen jede Temperaturerhöhung, so entweicht nur Bromwasserstoff. Wendet man auf 1 Mol. Camphocarbonsäure etwas mehr als 1 Mol. Brom an, so wird ein beim Stehen krystallinisch werdendes gelbliches Produkt erhalten, welches sich vollständig in verdünnter Kali- oder Natronlauge löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung

¹⁾ Ann. chim. phys. [IV] XIX, 221.

ein völlig weisses krystallinisches Pulver; ist die Lösung verdünnt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, ist aber dann besser krystallisirt. Der so erhaltene Körper ist nach mehreren übereinstimmenden Analysen Monobromcamphocarbonsäure:



er schmilzt im Glasfaden bei 109–110°.

Die Bromcamphocarbonsäure ist in Alkohol und Aether sehr löslich, von Wasser wird sie nur wenig gelöst. Sie zerfällt ausnehmend leicht in Kohlensäure und Monobromcampher. Die trockne Säure erleidet diese Zersetzung schon beim Erhitzen auf 65°; eine Lösung in Alkohol oder in wässrigem Alkohol wird beim Kochen leicht und vollständig zerlegt; bei gewöhnlicher Temperatur kann die Säure unverändert aufbewahrt werden. Der bei dieser Zersetzung entstehende Monobromcampher ist mehrfach analysirt worden; er krystallisirt leicht aus wässrigem Alkohol, schmilzt bei 76° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem bekannten Monobromcampher überein.

Auch die Salze der Bromcamphersäure sind sehr wenig beständig. Löst man die Säure in Barytwasser, so scheidet sich beim Kochen direct kohlenaurer Baryt aus; Lösungen in Alkalien zerfallen schon beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure; der Verdunstungsrückstand besteht aus kohlensaurem Salz und Bromcampher. Trotz dieser leichten Zersetzbarkeit ist es mir doch gelungen, einige monobromcamphersaure Salze in krystallisirtem und zur Analyse geeignetem Zustand zu erkalten. Schüttelt man nämlich überschüssige Bromcamphersäure mit wässrigem Ammoniak und giesst man die abfiltrirte, stets alkalisch reagirende Flüssigkeit in eine heisse Lösung von essigsaurem Baryt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, dessen Baryumgehalt nahezu mit der Formel $(\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{BrO}_3)_2 \text{Ba}$ übereinstimmt. Das in derselben Weise dargestellte krystallinische Silber-salz entspricht der Formel: $\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{BrO}_3 \text{Ag}$. Beide Salze werden reiner und besser krystallisirt erhalten, wenn die Lösungen des essigsauren Baryt's und des salpetersauren Silbers verdünnter und kalt in Anwendung gebracht werden. Die Flüssigkeiten bleiben dann anfangs klar, aber beim Stehen und namentlich beim Kratzen an der Gefässwand setzen sich die betreffenden Salze als grösser krystallinische Niederschläge ab.

Versuche zur Darstellung der Jodcamphocarbonsäure und der Nitrocamphersäure, durch deren Zersetzung jodirter und nitrirter Campher entstehen könnten, sind bis jetzt nicht abgeschlossen.