

133. J. Kachler: Ueber die von Hrn. Ballo aus Campher erhaltene vermeintliche Adipinsäure.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit hat Hr. Ballo in diesen Berichten (XII, 1597) angegeben, dass bei der Oxydation des Camphers mittelst Chromsäure Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, neben Essigsäure, Kohlensäure und einem nicht näher untersuchten, sauren Syrup entstehe.

Da die Adipinsäure bisher noch niemals unter den Oxydationsprodukten des Camphers aufgefunden werden konnte, selbe jedoch für die Constitution des Camphers von Wichtigkeit wäre, so schien es mir nothwendig, die diesbezüglichen Versuche des Hrn. Ballo zu wiederholen.

200 g Campher wurden mit der entsprechenden Menge Oxydationsgemisch in einer geräumigen Retorte auf dem Sandbade durch 8 Tage erhitzt, und Tag für Tag der übersublimirte Campher in die Retorte zurückgegeben. Die Einwirkung war eine sehr langsame, denn nach dem Verdünnen und Filtriren wurden 180 g Campher zurückerhalten. Die grüne Flüssigkeit enthielt viel Essigsäure und lieferte nach dem Ausschütteln mit Aether 23 g eines dicken Syrups, in welchen sich nach mehreren Wochen farblose Krystalle bildeten.

Dieselben liessen sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren und lieferten gut ausgebildete, wasserhelle, trikline Krystalle, welche zerrieben und zwischen Papier gepresst, bei $164-165^{\circ}C$. schmelzen ¹⁾ und sowohl ihren äusseren Eigenschaften, als ihrem Verhalten zu essigsaurem Kupfer u. s. w., sich als die von mir schon früher ²⁾ als Oxydationsprodukt des Camphers beschriebene Hydrooxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, erwiesen.

Da ferner in der Mutterlauge durch Kochen mit Ammoniak und Chlorbarium grosse Mengen der ebenfalls von mir beschriebenen Camphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, nachgewiesen werden konnten, so erschien es zweckmässig, das ganze Oxydationsprodukt in der seiner Zeit ³⁾ angegebenen Weise aufzuarbeiten.

Es wurden auf diese Art erhalten:

1. Camphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, als Bariumsalz, das analysirt wurde.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_9Ba_3O_5$	
Ba	51.05	51.02.

¹⁾ Der von Hrn. Ballo zu $148^{\circ}C$. gefundene Schmelzpunkt rührt, wie ich mich überzeugen konnte, von anhängender alkoholischer Mutterlauge her.

²⁾ Sitzungsber. d. kais. Akad. 1877; Ann. Chem. Pharm. 191, 143.

³⁾ Sitzungsber. d. kais. Akad. 1877; Ann. Chem. Pharm. 191, 143.

2. Hydrooxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, welche aus dem Kupfersalz abgeschieden, in ihren Eigenschaften mit den zuerst erhaltenen Krystallen vollkommen übereinstimmte.

Da die Formel der Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, sehr nahe zwei Drittel der Formel der Hydrooxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, ausmacht, und daher auch die von Hrn. Ballo erhaltenen Zahlen sehr gut stimmen, so glaubte ich von einer weiteren Analyse absehen zu können.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_6$		Ballo fand	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$	
C	49.54	49.50	49.64	49.31	
H	6.42	6.79	6.72	6.84	

Zum Ueberflusse wurde jedoch das für die Hydrooxycamphoronsäure charakteristische, saure Ammonsalz, welches nur der Formel $C_9H_{13}(NH_4)O_6$ entsprechen kann, dargestellt. Die wässrige Lösung der Säure wurde zum dritten Theil mit Ammoniak neutralisirt, mit den anderen zwei Drittel der Säure vermischt und über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume eingedampft. Bald entstanden lange, farblose, zu kugligen Aggregaten vereinigte Krystallnadeln des Ammonsalzes, welche den richtigen Schmelzpunkt (176^0) und auch die richtige Zusammensetzung besaßen.

	Berechnet für $C_9H_{13}(NH_4)O_6$	Gefunden
NH_4	7.66	7.32.

3. Wurden noch weitere, nicht näher bestimmbare syrupartige Säuren aufgefunden.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass der Campher bei seiner Oxydation mit Chromsäure keine Adipinsäure, sondern dieselben Oxydationsprodukte liefert, wie mit Salpetersäure, nur wird durch die Chromsäure die zuerst entstehende Camphersäure vollständig in die kohlenstoffärmeren Glieder $C_9H_{12}O_5$, $C_9H_{14}O_6$ u. s. w. verwandelt. Dieselben Resultate wurden auch schon bei einer anderen Gelegenheit ¹⁾ erhalten.

Die von Hrn. Ballo auf Grund der vermeintlichen Bildung der Adipinsäure aus Campher gleichzeitig veröffentlichten theoretischen Spekulationen entfallen hiermit von selbst.

Wien, Laboratorium des Prof. Lieben.

¹⁾ Kachler und Spitzer über das Camphen des Borneols und des Camphers. Sitzungsber. d. kais. Akad. 1879, Juli. Ann. Chem. Pharm. 200, 340.