

Ursache beruht es nun auch, dass Isomerieen häufig verschwinden, sobald kohlenstoffhaltige Gruppen durch unorganische Radicale oder durch Metalle ersetzt werden. Schwerlich wird es jemals gelingen, dem Cyanmetall ein Isocyanmetall, der Cyänsäure eine Isocyänsäure an die Seite zu stellen, oder die Isomerie von Rhodanäthern und Senfölen, von Salpetrigsäureäther und Nitroäthan auf zugehörige Metallsalze auszudehnen. Und so ist es im Grunde gleichgültig, ob man z. B. die Cyanmetalle als  $M\text{---}CN$  oder als  $M\text{---}NC$  betrachtet, während man doch Alkylcyanide und -Isocyanide neben einander aus ihnen gewinnt.

### 606. W. Roser: Beobachtungen in der Campherreihe. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

#### Bildung der Camphansäure.

Als nach der Vorschrift von Wreden Camphersäure aus Campher durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt und ihre Mutterlauge, nach Verdampfen der Salpetersäure, zur Entfernung der Camphorsäure mit Barythydrat neutralisirt worden war, beobachtete ich beim Concentriren derselben die Ausscheidung eines schön krystallisirenden Baryumsalzes, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0.3016 g gaben bei  $100^{\circ}$  0.0350 Wasser und 0.1168  $BaSO_4$  0.3766 g gaben 0.0441 Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_{10}H_{13}O_4)_2Ba + 4H_2O$		
$H_2O$	11.94	11.6	11.71 pCt.
Ba	22.72	22.77	— „

Aus diesem Baryumsalz wurde eine gegen  $200^{\circ}$  schmelzende, salmiakähnlich krystallisirende, an der Luft verwitternde Säure gewonnen, deren directer Vergleich mit der aus Bromcamphersäureanhydrid dargestellten Camphansäure<sup>1)</sup> sie als mit dieser identisch erkennen liess.

<sup>1)</sup> Das Baryumsalz der Camphersäure wurde vor Kurzem von Woringer (Ann. Chem. Pharm. 227.5) beschrieben, nach ihm enthält es  $3\frac{1}{2}$  Molekül Wasser, er fand 10.5 und 11.3 pCt. Wasser.

### Camphocarbonsäure (Campherkohlsäure).

Durch die Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Champher erhielt Baubigny<sup>1)</sup> neben Borneolkohlensäure die Camphocarbonsäure, welcher nach ihrer Entstehungsweise die Formel  $C_{10}H_{15}O \cdot COOH$  zugeschrieben werden musste. Ueber die nähere Constitution der Säure hat man sich nicht geäußert, die Frage nach derselben fällt zusammen mit derjenigen nach der Constitution des Camphers, wenn man denselben als Keton auffasste, musste jene Säure wohl als Keton-säure betrachtet werden und ihr Verhalten, nämlich der leicht stattfindende Zerfall in Campher und Kohlensäure liess vermuthen, dass sie eine  $\beta$ -Keton-säure wie die Acetessigsäure sei. Die Beobachtungen Silva's<sup>2)</sup> und von R. Schiff und J. Puliti<sup>3)</sup> betreffend die Brom- und Chlorcamphocarbonsäure widersprechen dieser Auffassung nicht; J. Kachler und Spitzer<sup>4)</sup>, welche die Camphocarbonsäure (Campherkohlsäure) ausführlich untersuchten und auch ihre Bildungsweise aus Dibromcampher<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure kennen lehrten, schliessen dagegen aus der Existenz eines Natrium-salzes von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{31}NaO_6$ , dass die Molekular-grösse jener Säure zu verdoppeln sei und dass sie kein Carboxyl enthalte, weil bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dieselbe ein sauerstoffreies Chlorid  $C_{22}H_{28}Cl_8$  entsteht.

Diese Folgerung schien mir indessen nicht genügend begründet und ich beabsichtigte Versuche, in die Camphocarbonsäure Alkyle einzuführen wie in den Acetessigäther; dies ist mir zwar nicht gelungen, Bildungsweise und Eigenschaften des Aethers der Camphocarbonsäure dürften jedoch beweisen, dass derselben die früher angenommene Molekülgrösse  $C_{11}H_{16}O_3$  zukommt und dass sie auch ein Carboxyl enthält.

Den Aether der Camphocarbonsäure erhält man leicht auf gewöhnliche Weise durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure; nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Wasser abgeschieden mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und sodann mit Chlorcalcium getrocknet destillirt der Aether unter nur geringfügiger Zersetzung (Geruch nach Campher) bei  $276^{\circ}$  (uncorr.) als farblose Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei  $15^{\circ}$  zu 1.052 bestimmt wurde.

0.2499 g gaben 0.6388 Kohlensäure und 0.2046 Wasser.

<sup>1)</sup> Baubigny, *Zeitschr. f. Chem.* 1868, IV., 482.

<sup>2)</sup> de Santos e Silva, *diese Berichte* VI, 1092.

<sup>3)</sup> R. Schiff u. S. Puliti, *diese Berichte* XVI, 887.

<sup>4)</sup> Kachler und Spitzer, *Wiener Monatshefte* 1881, II., 233.

<sup>5)</sup> Dasselbe 1882, III., 212.

Ber. für $C_{13}H_{20}O_3$		Gefunden
C	69.64	69.96 pCt.
H	8.92	9.09

Der Siedepunkt des Aethers  $276^{\circ}$  schliesst wohl die Möglichkeit aus, dass in demselben eine Verbindung der Zusammensetzung  $C_{26}H_{40}O_8$  vorliege; der Versuch eine Dampfdichtebestimmung zur Feststellung des Molekulargewichts zu machen, schien mir überflüssig zu sein. Die Existenz des von Kachler und Spitzer beobachteten sauren Salzes  $C_{11}H_{15}NaO_3 \cdot C_{11}H_{16}O_3$  kann auch in diesem Fall nicht maassgebend sein für die Beurtheilung der Molekulargrösse der Camphocarbonsäure.

Lässt man den Camphocarbonsäureäther längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge ohne zu erwärmen stehen, so wird derselbe verseift unter Rückbildung von Camphocarbonsäure. Eine Reduction der Camphocarbonsäure oder ihres Aethers mit Natrium in alkoholischer Lösung analog derjenigen des Camphers zu Borneol ist mir noch nicht gelungen.

Versetzt man die Lösung des camphocarbonsauren Natriums mit Natriumacetat und salzsaurem Phenylhydrazin, so beginnt sehr bald die Ausscheidung einer in schönen Nadeln krystallisirenden Hydrazinverbindung, welche sich jedoch an der Luft leicht verändert, sie wird harzig und färbt sich braun.

Nach den vorhandenen Beobachtungen darf man es als festgestellt ansehen, dass der Camphocarbonsäure die Formel  $C_{11}H_{16}O_3$  zukommt, dass sie ein Carboxyl enthält und dass sie eine Keton-säure ist.

Die Spaltung von Keton-säuren beim Erwärmen in wässriger Lösung, wie sie bei der Camphocarbonsäure stattfindet, ist bis jetzt nur bei  $\beta$ -Keton-säuren beobachtet; die  $\alpha$ -Keton-säuren sind weit beständiger, Phenylglyoxylsäure zerfällt nur bei der Destillation in Kohlensäure und Benzaldehyd. Das Verhalten dieser Säure kann jedoch als Analogiefall zu dem der Camphocarbonsäure angeführt werden und die Beziehung der letzteren als  $\alpha$ -Keton-säure zum Campher würde in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:

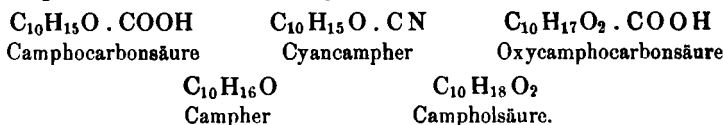


Der Campher selbst würde denn als Aldehyd zu betrachten sein, für welche Auffassung die Entstehung der Campholensäure (des Oxycamphers) sowohl aus dem Camphoroxim nach Goldschmidt und Zürrer <sup>1)</sup> als auch aus dem  $\beta$ -Bibromcampher <sup>2)</sup> spricht.

<sup>1)</sup> Goldschmidt u. Zürrer, diese Berichte XVII, 2069.

<sup>2)</sup> Kachler u. Spitzer, Monatsh. f. Chem. 1882, III., 205.

Der aus Natriumcampher gewonnene Cyancampher Haller's <sup>1)</sup> ist als das Nitril der Camphocarbonsäure aufzufassen und die aus jenem durch Einwirkung von Kalilauge entstehende Oxycamphocarbonsäure scheint zu der Camphocarbonsäure in derselben Beziehung zu stehen wie die Campholsäure zu Campher:

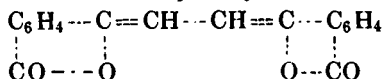


### 607. W. Roser: Ueber Phtalylderivate. V. <sup>2)</sup>

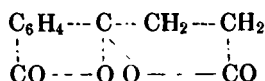
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

In diesen Berichten theilte ich früher mit, dass bei der Condensation der Bernsteinsäure mit Phtalsäureanhydrid ausser dem von Gabriel untersuchten Aethindiphtalyl  $C_{18}H_{10}O_4$



eine Verbindung  $C_{11}H_8O_4$ , das Doppellacton der  $\beta$ -Benzoylpropion-*o*-carbonylsäure



sodann das Isoäthindiphtalyl  $C_{18}H_{10}O_4$  und eine vierte Verbindung entsteht, welche bei der Trennung der genannten Verbindungen, durch Krystallisation aus Anilin, in Form einer Anilinverbindung — ich bezeichne sie als Diphtalsuccinanilid — erhalten wird. In dem Nachstehenden stelle ich die im Verlaufe der Untersuchung jener Verbindungen noch gemachten Beobachtungen zusammen.

#### 1. Derivate des Aethindiphtalyls.

In Alkalien löst sich das Aethindiphtalyl beim Kochen leicht auf, wenn man etwas Alkohol zusetzt; die durch Salzsäure ausgefällte

<sup>1)</sup> Haller, Jahresbericht 1878, 644.

<sup>2)</sup> Frühere Mittheilungen vergl. diese Berichte XVII, 2619, 2623, 2770, 2775; diese Berichte XVIII, 802.