

Nun enthält aber die Camphersäure nach allem vorher Erwähnten unzweifelhaft keine Ketogruppe und mit Wegfall dieser zu Gunsten der Acidität des alkoholischen Hydroxyls nothwendigen Stütze gewinnen auch die in diesem Abschnitt angeführten Versuche zur Feststellung der Basicität der Camphersäure an Beweiskraft.

Ueberblickt man das gesammte Ergebniss der vorstehenden Versuche, so ergiebt sich, dass für die Auffassung des Hrn. Friedel, die Camphersäure sei eine Oxyketomonocarbonsäure, sich kein einziges überzeugendes Argument anführen lässt. Alles spricht vielmehr gegen die Zulässigkeit einer solchen Annahme und wir betrachten es daher für mehr als wahrscheinlich, dass der berühmte Forscher sich im vorliegenden Falle im Irrthum befindet.

Wir halten vielmehr dafür, dass nach wie vor die allen bis heut bekannten Thatsachen genügende Tetramethylenbicarbonsäureformel als die zur Zeit am besten begründete und wahrscheinlichste zu bezeichnen ist.

Heidelberg, im Mai 1892.

. 265. J. W. Brühl:

Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

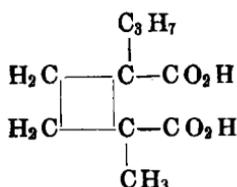
[IX. Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. Mai.)

Ueber die Ester der Camphersäure:
von Richard Braunschweig.

In der vorhergehenden Mittheilung wurde bereits beiläufig erwähnt, dass die Camphersäure zwei Reihen isomerer Monalkylester zu bilden befähigt ist. Ueber einige Beobachtungen dieser Art hat vor Kurzem auch Hr. Friedel berichtet ¹⁾. Er erwähnte, dass die gewöhnliche Rechtsamphersäure zwei Monäthylester liefert, beide flüssig, aber von einander durch ungleich leichte Verseifbarkeit unterschieden. Aehnliches fand er bei der Isocamphersäure, die einen flüssigen und einen festen Monäthylester bildet. Diese für die Kenntniss der Camphersäure, die im hiesigen Laboratorium schon seit einiger Zeit Gegenstand des Studiums ist, bedeutungsvollen Verhältnisse, luden zu einer näheren Untersuchung ein. Die von Brühl vertretene Tetramethylenformel der Camphersäure,

¹⁾ C. Friedel, Compt. rend. 113, 14. December 1891.



weist zwei asymmetrische und unter einander verschiedenartige Kohlenstoffatome auf, welche die Existenz von mindestens sechs optisch verschiedenen Modificationen der Camphersäure erwarten lassen¹⁾. Da die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome mit je einer Carboxylgruppe verbunden sind, so war ebenso sicher vorauszusehen, dass den beiden ungleichartigen Carboxylgruppen abweichende chemische Functionen zukommen, welche in den Salzen und Estern der Camphersäure in Erscheinung treten müssten. Nach Erkenntniss dieser theoretischen Beziehungen wurde denn auch die Untersuchung der Ester, welche einen leichteren Erfolg versprach als die der Salze, sofort in Angriff genommen. Die im Nachstehenden mitgetheilte Untersuchung ist bereits seit Monaten vollkommen abgeschlossen, ihre Veröffentlichung hat sich aber durch eine Erkrankung des einen von uns bis jetzt verzögert.

1. Ortho-Aethyl-Allo-Methyl-Camphersäure-Ester.

Zum leichteren Verständniss des Folgenden sei hier vorausgeschickt, dass wir das in die Camphersäure in erster Phase eingeführte Alkyl als Ortho-Alkyl bezeichnen. Der durch partielle Esterification erhält-

¹⁾ Mit Sicherheit bekannt sind bisher 5 Modificationen, die gewöhnliche Rechts- und die gewöhnliche Linkssäure, nebst der zugehörigen racemischen, der Paracamphersäure, ferner die Links-Isocamphersäure Friedel's und die racemische Verbindung dieser mit Rechtscamphersäure, das ist die Wreden'sche Mesocamphersäure. Mit Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist ferner noch die Entdeckung einer Rechts-Isocamphersäure, der Friedel'schen Links-Isocamphersäure entsprechend, dann eine racemische Verbindung dieser mit gewöhnlicher Linkscamphersäure, das Analogon der Wreden'schen Mesocamphersäure und endlich noch eine Vereinigung von Rechts-Iso- mit Links-Isocamphersäure, das Pendant zur Paracamphersäure. Das wären 8 Modificationen, 4 active und 4 racemisch inactive. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch noch eine Anzahl durch innere Compensation inactiv gemachter Camphersäuren existenzfähig ist (Brühl, diese Berichte XXIV, 3413). An der eben citirten Stelle habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die Wreden'sche Mesocamphersäure eine solche, durch innere Inversion desactivirte Säure sei. Hr. Friedel war so gefällig mich darauf aufmerksam zu machen, dass dies nicht der Fall, die Wreden'sche Säure vielmehr, was mir damals entgangen war, eine racemische Verbindung der gewöhnlichen Rechtscamphersäure mit der von Friedel (Compt. rend. 108, 13. Mai 1889) entdeckten Links-Isocamphersäure sei.

liche saure Aethylester wäre also der Ortho-Aethylester. Wird in diesen ein zweites Aethyl, oder ein anderes Radical eingeführt, so nennen wir dieses das Allo-Alkyl.

20 g des syrupförmigen, sauren Camphersäure-Ortho-Aethylesters, dessen Darstellung aus Camphersäure, Alkohol und Chlorwasserstoff und dessen Eigenschaften vor Kurzem von Brühl¹⁾ beschrieben worden sind, wurden mit einer Auflösung von 2 g Natrium in 32 ccm absoluten Methylalkohols und mit 16 g Jodmethyl (berechnet 12.3 g) vermischt und ca. 5 Stunden bei 100° in Bomben eingeschlossen. Das Reactionsproduct wurde hierauf in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel ausgeäthert und der ätherische Auszug mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, bis eine Probe derselben sich auf Zusatz von Säure nicht mehr trübte. Die Menge des durch Soda ausgezogenen sauren Esters erwies sich als sehr gering. Nach dem Ansäuern, Ausäthern und Verdunsten hinterblieben nur Spuren eines Syrups — offenbar unangegriffener Monäthylester. Die mit Soda extrahirte Aetherlösung, welche den Neutraelester enthalten musste, wurde von dem Aether befreit, durch Einleiten eines warmen Luftstroms völlig getrocknet und im Vacuum fractionirt.

Der neue Körper, welcher aus den oben angegebenen Gründen Camphersäure-Ortho-Aethyl-Allo-Methyl-Ester genannt werden soll, bildet ein schwach gelblich gefärbtes, nicht sehr liquides Oel, von schwachem, angenehmen Geruch. Er siedet bei 33 mm Druck bei 169.5°, bei 746 mm bei 276.5 bis 277° (F. i. D.). Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung $C_{10}H_{14}(C_2H_5)(CH_3)O_4$.

0.2945 g Substanz lieferten 0.6943 g Kohlensäure und 0.2460 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{22}O_4$
C	64.28	64.46 pCt.
H	9.27	9.09 »

Die Bestimmung der Dichte und der spectrometrischen Constanten, welche letztere mittels des Totalreflectometers festgestellt wurden, ergab Folgendes:

Dichte		Brechungsindices n bei 17.7°.					
d_4^{20}	$d_4^{17.7}$	Li	H_α	Na	Tl	H_γ	
1.0548	1.0569	1.45769	1.45809	1.46042	1.46295	1.47063	
n_α	n_{Na}	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	M_α	M_{Na}	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
0.2582	0.2594	0.2643	0.0061	62.49	62.76	63.96	1.47
berechnet für $C_{13}H_{22}O_4 \cdot 2O''_2$:				62.98	63.57	—	1.49

Der Brechungsindex für die Linie H_α ist aus denjenigen für Li und Na nach Cauchy's Formel abgeleitet, für H_γ ist er mit Hilfe der von

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3409 und 3729 (1891).

Brühl früher publicirten Beobachtungen für neutralen Camphersäure-äthylester, nach dem dort angegebenen Verfahren ¹⁾ extrapolirt.

Wie man aus obiger Tabelle ersieht ist in Bezug auf M_α die Uebereinstimmung zwischen der beobachteten und der für einen alicyclischen Körper von der Saturationsformel $C_{13}H_{22}O^{<_2}O''_2$ berechneten Molecularrefraction eine sehr befriedigende. Auch für Natriumlicht, also in Bezug auf M_{Na} , überschreitet die Abweichung kaum die zulässigen Versuchsfehler. Die Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha$ ergibt eine fast absolute Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie.

Die vorliegende Verbindung ist, wie zu erwarten war, optisch activ, und zwar rechtsdrehend. Im 0.992 Decimeter langen Rohr wurde bei einer Temperatur von $22.2^0 \alpha_D$ zu $+ 40.15^0$ beobachtet. Bei derselben Temperatur ist die Dichte $d_4^{22.2} = 1.0528$. Hieraus ergibt sich

$$[\alpha]_D = + 38.43^0.$$

2. Ortho-Methyl-Allo-Aethyl-Camphersäure-Ester.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Körpers diente der zuerst von Loir²⁾ mittelst Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellte, feste Monomethylester der Camphersäure. Weiter unten werden die Eigenschaften und eine vortheilhaftere Darstellung dieses sauren Methylesters beschrieben werden.

20 g dieses Ortho-Methylesters wurden mit einer Auflösung von 2.15 g Natrium in absolutem Aethylalkohol vermischt und da hierbei alles zu einem dicken Brei erstarrte, noch Alkohol bis zur theilweisen Lösung (im Ganzen ca. 60 ccm) und ferner 18 g Bromäthyl hinzugefügt. Nach ungefährl fünfständigem Erhitzen im Bombenofen auf 100^0 wurde der Röhreninhalt in der bei No. 1 beschriebenen Weise behandelt.

Die zur Trennung der sauren von den neutralen Estern benutzte Sodalaugc enthielt im vorliegenden Falle eine nicht ganz unbeträchtliche Menge gelöster Substanz, welche nach dem Ansäuern und Ausäthern syrupförmig hinterblieb und keine Anstalt zur Krystallisation machte. Da hiernach reiner Orthomethylester, welcher leicht krystallisirt, nicht vorzuliegen schien, sondern vielleicht ein Gemenge dieses und daraus gebildeten Orthoäthyläthers, der flüssig ist, so wurde der Syrup mit einer wässrigen Auflösung von Kalihydrat am Rückflusskühler während $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht und zum Theil abdestillirt. Im Destillat konnte in der That durch die Jodoformreaction Aethylalkohol nachgewiesen werden, während der Kolbenrückstand nach dem Ansäuern und Ausäthern Camphersäure, die um-

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3721 und 3728 (1891).

²⁾ Loir, Ann. Chim. Phys. [3] 38, 483 (1853).

krystallisirt bei 186° schmolz, lieferte. Hiernach wird bei obigem Verfahren thatsächlich ein nicht unmerklicher Theil des sauren Methyl-esters in sauren Aethylester umgewandelt, während nach No. 1 eine Umsetzung von Aethylester in Methyl-ester unter analogen Umständen nicht oder nur spurweise erfolgt. Die Erklärung ist wohl darin zu finden, dass der saure Methyl-ester weniger beständig ist als der entsprechende Aethylester. Die Umsetzung scheint indessen nicht bis zur Entstehung von Diäthylester fortzuschreiten; eine Beimengung dieses Körpers in dem Orthomethyl-Alloäthylester ist wenigstens, wie aus Nachstehendem ersichtlich, nicht nachweisbar.

Der nach Entfernung der sauren Bestandtheile wie in No. 1 gereinigte Neutralester, bildet ebenfalls ein schwach gelbliches Liquidum von ähnlichem, schwachem und aromatischem Geruche wie der dort beschriebene. Auch der Siedepunkt ist nur wenig verschieden. Der Camphersäure-Orthomethyl-Alloäthylester siedet bei 38 mm Druck bei 175° , bei 747 mm bei 278° . Dass die Zusammensetzung dieses Körpers der Formel $C_{10}H_{14}(CH_3)(C_2H_5)O_4$ entspricht, ergibt sich aus folgendem Analysenresultat:

0.2205 Substanz lieferten 0.5196 Kohlensäure und 0.1843 Wasser.

	Beobachtet	Ber. für $C_{13}H_{22}O_4$
C	64.22	64.46 pCt.
H	9.29	9.09

Die physikalische Untersuchung lieferte folgende Constanten:

Dichte		Brechungsindices n bei 17.1° .					
d_4^{20}	$d_4^{17.1}$	Li	H_{α}	Na	Tl	H_{γ}	
1.0467	1.0492	1.45616	1.45656	1.45889	1.46140	1.46905	
\mathfrak{N}_{α}	\mathfrak{N}_{Na}	\mathfrak{N}_{γ}	$\mathfrak{N}_{\gamma} - \mathfrak{N}_{\alpha}$	\mathfrak{M}_{α}	\mathfrak{M}_{Na}	\mathfrak{M}_{γ}	$\mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha}$
0.2594	0.2605	0.2655	0.0061	62.77	63.04	64.24	1.47
berechnet für $C_{13}H_{22}O_4$:				62.98	63.57		1.49

Im Vorstehenden sind die Brechungsindices für H_{α} und H_{γ} in gleicher Weise wie bei No. 1 abgeleitet und auch hier haben bei der Extrapolation die Constanten des neutralen camphersauren Aethyls gedient.

Vergleicht man die vorstehenden Constanten mit den oben angeführten des Orthoäthyl-Allomethyl-Esters, so zeigt sich keine erhebliche Verschiedenheit. Die specifischen Gewichte weichen nur um etwa 8 Einheiten in der dritten Decimale ab, die Brechungsindices sogar nur um 1—2 Einheiten derselben Stelle und die Dispersion ist absolut gleich. In Bezug auf die Werthe \mathfrak{M}_{α} und \mathfrak{M}_{Na} der Molecularrefraction ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie hier eine noch etwas vollkommener als bei der vorigen Substanz.

Würde man sich allein auf die Analyse, auf die Vergleichung der Siedepunkte, der Dichte, der Brechungsindices und des Dispersionsvermögens beschränken, so würde man mit einigem Grunde zu der Vermuthung gelangen können, dass der sogen. Orthoäthyl-Allomethyl- und der Orthomethyl-Alloäthyl-Ester identische Verbindungen seien, dass es demnach keinen Unterschied bilde, in welcher Reihenfolge zwei ungleiche Alkyle in die Camphersäure eingeführt werden. Dass indessen eine solche Schlussfolgerung irrig wäre, und die von der Theorie bestimmt vorausgesehene Verschiedenheit thatsächlich vorhanden ist, zeigte sich sofort, als das optische Rotationsvermögen des letzteren, des Methyl-Aethyl-Esters nämlich, bestimmt wurde.

Es ergab sich im vorliegenden Falle in demselben 0.992 dm-Rohre und bei derselben Temperatur von 22.2° eine Rechtsdrehung α_D von 47.15°. Die Dichte wurde bei dieser Temperatur zu $d_{22}^{20} = 1.0448$ gefunden und aus diesen Daten folgt

$$[\alpha]_D = + 45.49^\circ.$$

Für den vorher beschriebenen Aethyl-Methyl-Ester war dagegen

$$[\alpha]_D = + 38.43^\circ$$

gefunden worden, d. h. ein um etwa 15 pCt. niedrigerer Werth und diese Verschiedenheit lässt keinen Zweifel darüber zu, dass hier in der That nicht identische, sondern isomere Körper vorliegen.

Die Rotationsbestimmung kann überdies im vorliegenden Falle auch zur Bestätigung der Reinheit des Untersuchungsobjectes dienen. Zum Nachweis dessen sei hier vorgreifend angeführt, dass der neutrale Diäthylester der Camphersäure, mit welchem, nach der Darstellungsweise des Orthomethyl-Alloäthylesters zu schliessen, der letztere in kleiner Menge verunreinigt angenommen werden könnte, ein viel geringeres Drehungsvermögen besitzt, während der neutrale Dimethylester nur wenig stärker dreht als Orthomethyl-Alloäthylester. Aus der Zusammenstellung der betreffenden Constanten

	$[\alpha]_D$
Dimethylester	+ 48.16°
Orthomethyl-Alloäthylester . . .	+ 45.49°
Orthoäthyl-Allomethylester . . .	+ 38.43°
Diäthylester	+ 36.30°

ergibt sich mindestens ebenso sicher wie aus der Analyse, dass der hier vorliegende Orthomethyl-Alloäthylester durch Diäthylester nicht merklich verunreinigt sein konnte.

Dass die auf das verschiedene Rotationsvermögen des *o*-Methyl-*al*-Aethylesters und des *o*-Aethyl-*al*-Methylesters, wie wir diese Verbindungen abkürzend bezeichnen können, gegründete Annahme einer Isomerie thatsächlich besteht, lässt sich auch auf chemischem Wege in eleganter Weise darthun. Diese Verbindungen liefern nämlich bei

vorsichtiger Verseifung nicht identische, auch nicht isomere Producte, sondern Körper verschiedener procentischer Zusammensetzung.

3. Verseifung des *o*-Methyl-*al*-Aethylesters der Camphersäure.

5 g des Esters wurden mit der 2 Mol. KOH entsprechenden Menge einer ca. 16 procentigen alkoholischen Kalilösung vermischt. Es findet bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine partielle Verseifung statt, die indessen nach 20 Stunden noch nicht beendet war. Es wurde daher noch 15 Minuten gekocht, nach welcher Behandlung sich das Product in Wasser vollständig löste. Die wässrige Lösung wurde angesäuert und mit Ligroïn ausgeschüttelt. Nach Abdunsten desselben hinterblieb eine bald erstarrende Masse, welche zwischen Papier gut abgepresst und aus flüchtigem Ligroïn umkrystallisirt wurde. Man erhält auf diese Weise prächtige, wasserhelle, rechteckige Tafeln, deren Kantenlänge über 1 cm und deren Dicke mehr als 1 mm erreicht. Die Substanz schmilzt in reinem Zustande scharf bei 57°.

Die Analyse ergab die der Formel $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O_4$ entsprechende Zusammensetzung:

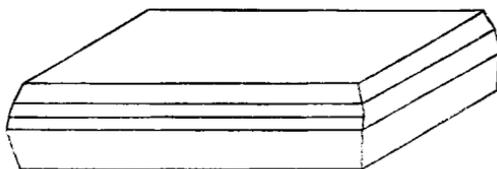
0.2263 Substanz lieferten 0.5237 Kohlensäure und 0.1813 Wasser.

	Beobachtet	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$
C	63.09	63.16 pCt.
H	8.90	8.77 »

Es liegt hier also ein Monäthylester der Camphersäure vor. Derselbe von dem bisher bekannten syrupförmigen, der aus Camphersäure, Aethylalkohol und Chlorwasserstoff erhalten wird und den wir Ortho-Aethylester nennen, verschieden ist, so mag er als Allo-Aethylester bezeichnet werden.

Herr Prof. Dr. A. Osann hatte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten, die Güte, die krystallographische Bestimmung des neuen Körpers im hiesigen mineralogischen Institut auszuführen und theilt uns hierüber das Folgende mit:

Alloäthylester der Camphersäure.



Krystallsystem: Rhombisch hemimorph.

$a : b : c = 1.6184 : 1 : 3.1877.$

Beobachtete Formen:

$0P(001) P \checkmark(011) 2 P \checkmark(021) P \checkmark(101) \frac{3}{2} P \checkmark(302) 3 P \checkmark(301).$

Winkel:

	Gemessen	Berechnet
011:001	72° 35'	
101:001	63° 5'	
021:001	81° 5'	81° 5'
302:001	71° 19'	71° 18'
301:001	80° 18'	80° 24'

Krystalle wasserhell, stets tafelförmig nach 0 P. Quadratischer Habitus dadurch, dass $P \infty$ und $\frac{3}{2} P \infty$ ebenso wie $2 P \infty$ und $3 P \infty$ nahezu gleiche Neigung zu 0 P zeigen. Hemimorphe Ausbildung: an einem Pol der C-Axe treten alle oben angeführten Formen, an dem anderen nur $3 P \infty$ und $2 P \infty$ auf. Auf 0 P tritt die spitze negative Bisectrix aus. Optische Axenebene $\alpha P \infty$. Spaltbarkeit nach 0 P sehr vollkommen.

Der vorliegende *al.*-Aethylester wurde, wie beschrieben, aus *o.*-Methylester erhalten, welcher letzterer aus Camphersäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff durch partielle Esterification gewonnen und dann durch Natriumäthylalkoholat und Bromäthyl zu *o.*-Methyl-*al.*-Aethylester esterificirt wurde. Durch partielle Verseifung dieses letzteren erhielt man dann den *al.*-Aethylester. Wir sind hier also auf einem neuen Wege, von einem sauren Methylester ausgehend, zu einem sauren Aethylester gelangt. Wir haben, mit anderen Worten, gefunden, dass wenn in die zweibasische Camphersäure zuerst ein Alkyl R (Methyl) und dann ein anderes Alkyl R' (Aethyl) eingeführt und dann das Endproduct partiell verseift wird, dasjenige Alkyl R zuerst austritt, welches zuerst eingeführt worden war; im vorliegenden Falle also das Methyl. Das in zweiter Phase eingeführte Radical R', hier das Aethyl, ist somit das fester gebundene. Wir werden alsbald sehen, dass diese verschiedene »Haftfestigkeit« der Radicale keineswegs von ihrer Natur abhängig ist, sondern thatsächlich von der Reihenfolge ihrer Einföhrung.

Dies ergibt sich schon daraus, dass in dem hier beschriebenen *al.*-Aethylester das Aethyl entschieden fester haftet als in dem isomeren *o.*-Aethylester, welcher durch directe partielle Esterification von Camphersäure mittels Aethylalkohol und Chlorwasserstoff erhalten wird. Die angestellten Versuche ergaben nämlich das Folgende.

7.5 g direct dargestellten syrupförmigen, sauren *o.*-Aethylesters, wurden mit 15 g wässriger, ca. 16procentiger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Nach 15 Minuten ist die Verseifung, wie besondere Versuche lehrten, noch nicht beendet, nach 30 Minuten ist sie aber vollständig. Beim Abdestilliren wurde Aethylalkohol durch Aussalzen mit Pottasche in Substanz gewonnen und in der gewöhnlichen Weise charakterisirt. Der Kolbenrückstand lieferte nach dem Ansäuern und Ausäthern Camphersäure.

Alsdann wurde der krystallisirte *al.*-Aethylester unter genau gleichen Bedingungen 30 Minuten mit Kalilauge behandelt. Nach dieser Zeit waren nur Spuren von gebildetem Aethylalkohol nachweisbar. Nach vierstündigem Kochen war jedoch auch hier vollständige Verseifung erfolgt, der Aethylalkohol konnte in Substanz gewonnen und durch Geruch, Geschmack und die Jodoformreaction identificirt und im Rückstande die Camphersäure, mit allen bekannten Merkmalen nachgewiesen werden.

Die beiden Aethylester, Ortho- und Allo-Verbindung, zeigen demnach in allen physikalischen Eigenschaften [eine vollkommene Verschiedenheit, auch die Verseifungsgeschwindigkeit ergibt deutliche Abweichungen, in dem Sinne verschiedener Haffestigkeit des Aethyls in beiden Isomeren.

Hr. Friedel hat in der vorhin citirten Abhandlung einen Monäthylester der Camphersäure beschrieben, welchen er durch partielle Verseifung des Diäthylesters (aus Camphersaurem Silber und Jodäthyl) gewonnen hat. Dieser Ester soll wie der bisher bekannte, hier *o.*-Aethylester genannte, ebenfalls syrpförmig sein, sich aber von diesem, wie unser oben beschriebener krystallisirter *al.*-Aethyl-ester, gleichfalls durch eine langsamere Verseifbarkeit unterscheiden.

Es schien hiernach zunächst, als wenn nicht nur zwei, sondern drei isomere Monäthylester der gewöhnlichen Rechtscamphersäure existirten. Da indessen eine solche Thatsache mit der hier vertretenen Auffassung von der Structur der Camphersäure unvereinbar wäre, so haben wir zu unserer Belehrung die Friedel'schen Versuche wiederholt.

4. Eigenschaften und Verseifung des Camphersäure-Diäthylesters.

Dieser Ester wurde dargestellt durch Esterificirung der Camphersäure mit Aethylalkohol und Chlorwasserstoff, wobei sich, wie Brühl gezeigt hat¹⁾, gegen 30 pCt. Neutralester und im übrigen saurer, *o.*-Aethylester, bildet. Aus dem Gemenge beider wird der Neutralester in der bekannten Weise abgeschieden. Den von Brühl beschriebenen physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sei noch das neu bestimmte Rotationsvermögen hinzugefügt.

Im 0.992 Decimeter langen Rohr wurde bei der Temperatur von 19^o.6 beobachtet $\alpha_D = + 37.095$, während das specifische Gewicht bei dieser Temperatur $d_{4}^{19.6} = 1.0301$ ist. Hieraus ergibt sich

$$[\alpha]_D = + 36^{\circ}.30.$$

Diese und auch alle früher von Brühl ermittelten physikalischen Daten stimmen so vollkommen mit den Constanten des von Hrn.

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3408 (1891).

Friedel für sein aus Camphersaurem Silber und Jodäthyl gewonnenen Productes, wie es nur für zwei von verschiedenen Experimentatoren dargestellte Präparate erwartet werden kann, so dass an der Identität dieser auf verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen nicht zu zweifeln ist.

Der Diäthylester wurde nun mit alkoholischem Kali unter denselben Bedingungen behandelt, wie dies bei dem *o*-Methyl-*al*-Aethylester beschrieben worden ist. Nach dem Ansäuern und Ausziehen des wasserlöslichen Productes mit Ligroïn hinterblieb dann nach Abdunsten des letzteren ein dicker Syrup, wie dies Friedel beschreibt. Während aber das Präparat dieses Forschers, wie er erwähnt, selbst nach drei Jahren keine Neigung zur Krystallisation zeigte, bedurfte das unsrige nur ungefähr eben so vieler Stunden, um zu erstarren. Nach scharfem Abpressen und Umkrystallisiren aus Ligroïn wurden anscheinend dieselben rechteckigen Tafeln erhalten, wie durch partielle Verseifung von *o*-Methyl-*al*-Aethylester, welche auch denselben Schmelzpunkt von 57° besaßen. Wegen der Abweichung dieser unserer Beobachtungen von denjenigen Friedel's wurde der Versuch noch zweimal wiederholt, doch stets mit dem nämlichen Resultate. Die Krystalle aus allen drei Darstellungen wurden Hrn. Prof. Osann zur krystallographischen Vergleichung mit denjenigen des *al*-Aethylesters aus *o*-Methyl *al*-Aethylester vorgelegt und auch auf diesem Wege ergab sich die vollkommene Identität der Präparate. Zum Ueberfluss wurde eines der aus Diäthylester gewonnenen auch analysirt und hierbei erhalten:

0.2441 g Substanz lieferten	0.5644 g Kohlensäure	und 0.1954 g Wasser.
	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ O ₄
	C 63.05	63.16 pCt.
	H 8.88	8.77 >

Beim Kochen des aus Diäthylester dargestellten *al*-Aethylesters mit wässriger 16 procentiger Kalilauge erfolgte die vollständige Verseifung zu Aethylalkohol und Camphersäure ebenfalls erst nach Verlauf mehrerer Stunden, genau so wie bei dem aus *o*-Methyl-*al*-Aethylester gewonnenen Präparate. Die Identität beider ist also über allen Zweifel gestellt und es erübrigt nur der Schluss, dass Hr. Friedel kein reines Präparat in Händen gehabt hat. Welchen Schwierigkeiten dieser erfahrene Forscher bei der Reingewinnung des *al*-Aethylesters begegnet ist, bleibt uns freilich unbegreiflich, da sich der Körper durch eine ganz besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.¹⁾

¹⁾ Wie wir aus einer uns soeben zugehenden Notiz in der »Chemiker-Zeitung« vom 14. Mai ersehen, hat Hr. Friedel nachträglich ebenfalls gefunden, dass der aus Diäthylester erhältliche Monäthylester krystallisirt und den von uns gefundenen Schmelzpunkt besitzt. (Referat über eine mündliche Mittheilung des Hrn. Friedel in der Sitzung der Pariser chem. Gesellschaft. v. 8. April a. c.)

Durch das Vorstehende kann als mit Bestimmtheit festgestellt betrachtet werden, dass es nur zwei und nicht drei isomere Monäthylester der Camphersäure giebt, wie es die von uns angenommene Structurformel dieser Säure von vornherein voraussehen liess.

5. Verseifung des *o*-Aethyl-*al*-Methylesters der Camphersäure.

Nach den obigen Erfahrungen war a priori zu erwarten, dass der *o*-Aethyl-*al*-Methylester bei partieller Verseifung *al*-Methylester liefern würde, welcher identisch sein müsste mit einem durch theilweise Verseifung aus Dimethylester zu erhaltenden Körper, und dass ferner diese Verbindung verschieden sein würde von dem *o*-Methylester, der durch halbseitige Esterification von Camphersäure und Methylalkohol mittels Mineralsäuren gewonnen wird. Alle diese drei Postulate haben sich bestätigt gefunden.

5 g *o*-Aethyl-*al*-Methylester, dessen Darstellung in No. 1 beschrieben wurde, bedürfen bis zur halbseitigen Verseifung (bis zur Wasserlöslichkeit) etwa 30 Minuten langen Kochens mit 2 Mol. 16 procentigem alkoholischen Kali. Die Verseifung erfolgt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, verlangt dann aber ungefähr 24 Stunden. Nach dem Ausziehen des angesäuerten Productes mit Ligroïn hinterlässt dieses eine fest werdende Masse, welche sich durch Schütteln mit viel heissem Wasser auflösen und so leicht krystallisiren lässt. Beim Erkalten schießen vom Boden des Gefässes aus zolllange, farblose Spiesse in die Höhe. Die Substanz schmilzt bei 86—87°, in Ligroïn, Aether, Alkohol etc. ist sie leicht löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{15}(CH_3)_4$.

0.2144 g Substanz lieferten 0.4825 g Kohlensäure und 0.1659 g Wasser.

	Beobachtet	Ber. für $C_{11}H_{18}O_4$
C	61.37	61.68 pCt.
H	8.59	8.41 »

Die Ausbildung der Krystalle lässt leider keine vollständige krystallographische Bestimmung zu, doch hat Hr. Prof. Osann das Folgende feststellen können.

Allo-Methylester der Camphersäure.

Theils stenglige, theils tafelförmige Wachstumsformen bildend. Kleinere isolirte Krystalle sind anscheinend rhombisch mit quadratischem Habitus, sie sind dick tafelförmig nach OP, seitlicher Querschnitt 8seitig durch 2 Pinakoïde und ein Prisma, das die Kante der Pinakoïde nahezu symmetrisch abstumpft, also Prismenwinkel nahezu 90°. Auf der Basis tritt eine positive Bisectrix anscheinend normal aus.

Zur Verseifung dieses Esters durch Kochen mit 16 procentiger Kalilauge (etwa 2 Mol. KOH) bedarf es ungefähr dreier Stunden.

Der Methylalkohol wurde abdestillirt, ausgesalzen und durch den Geruch identificirt, die zurückgebliebene Camphersäure durch Krystallform und Schmelzpunkt.

Der hier geschilderte *al.*-Methylester wurde, was in Erinnerung gebracht werden mag, aus *o.*-Aethylester (durch partielle Esterification der Camphersäure mit Aethylalkohol und Chlorwasserstoff gewonnen), durch Methylierung und darauf folgende halbseitige Verseifung dargestellt. Wir sehen also auch in diesem Falle, dass wenn in die Camphersäure successive zwei verschiedene Alkyle eingeführt werden und dann das eine herausgenommen wird, dasjenige Radical austritt, welches zuerst angelagert wurde. So entsteht also aus *o.*-Aethyl-*al.*-Methylester der *al.*-Methylester, wie aus *o.*-Methyl-*al.*-Aethylester der *al.*-Aethylester gebildet wird. Hierdurch bestätigt sich, dass für die Haftfestigkeit der Radicale in der That nicht ihre Natur, sondern die Reihenfolge ihrer Incorporirung maassgebend ist.

6. Darstellung und Eigenschaften des *o.*-Methylesters der Camphersäure.

Der im Vorstehenden schon mehrfach erwähnte, zu den beschriebenen Synthesen benutzte *o.*-Methylester wurde zuerst von Loir aus Camphersäure, Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure erhalten. Wir zogen es vor, anstatt Schwefelsäure gasförmigen Chlorwasserstoff anzuwenden, da nicht nur der Monomethylester so leichter rein darzustellen ist, sondern gleichzeitig auch der bisher noch unbekannte und zu unseren Zwecken erforderliche Dimethylester gewonnen wird.

Der Verlauf der Reaction ist im Ganzen derselbe wie bei Anwendung von Aethylalkohol. Es bildet sich um so mehr Dimethylester je höher und je länger erhitzt wird. Dieser Ester entsteht immer neben dem sauren, auch ohne äussere Wärmezufuhr. Im letzteren Falle erreicht die Ausbeute an Neutralester ungefähr 17 pCt. der angewandten Camphersäure.

Wenn die Operation des Esterificirens unter den von Brühl¹⁾ angegebenen Vorsichtsmaassregeln geleitet wird, so erhält man beim Eingiessen in Wasser ein fast ganz ungefärbtes Oel. Aus diesem, einem Gemische des sauren und des Neutralesters, werden die beiden Bestandtheile in üblicher Weise abgeschieden. Zur Extraction des sauren Esters aus der angesäuerten Sodalaugé empfiehlt sich die Anwendung von flüchtigem Ligroïn anstatt Aether, da hierdurch etwa noch unangegriffen gebliebene Camphersäure, die in Ligroïn unlöslich ist, getrennt wird.

Nach dem Verdunsten des Ligroïns hinterbleibt ein nahezu farbloser, dicker Syrup, welcher in kurzer Zeit zu einer harten, weissen

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3409 (1891).

Krystallmasse erstarrt. Durch Schütteln mit viel heissem Wasser kann die Substanz in Lösung gebracht werden. Nach dem Erkalten scheiden sich allmählich farblose, rautenförmige, wohl ausgebildete Tafeln aus, von ungefähr 5 mm Kantenlänge und 1 mm Dicke. In Ligroin ist der Körper viel leichter löslich und man erhält aus diesem Mittel die gleichen Krystallformen, meist jedoch in weniger guter Ausbildung. Auch Aether, Alkohol etc. nehmen die Verbindung leicht auf, sind jedoch zur Krystallisation minder geeignet. Im reinen Zustande schmilzt dieser *o.*-Methylester bei 77 bis 78°. Laur, der ihn offenbar nicht ganz rein in Händen hatte, giebt »ungefähr 68°« an. Unter gewöhnlichem Druck ist die Verbindung nicht ohne Zerlegung destillirbar, im Vacuum ist sie jedoch, ebenso wie der *o.*-Aethylester, nahezu unzersetzlich flüchtig. Bei 21 mm Druck wurde der Siedepunkt zu 223° bestimmt. Ob auch die Alloester destillirbar sind bleibt noch festzustellen.

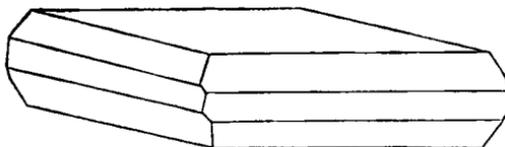
Die Analyse des wie oben angegeben rein dargestellten *o.*-Methylesters führte zu der erwarteten Zusammensetzung $C_{10}H_{18}(CH_3)O_4$.

0.2247 g Substanz lieferten 0.5071 g Kohlensäure und 0.1720 g Wasser.

	Beobachtet	Ber. für $C_{11}H_{18}O_4$
C	61.55	61.68 pCt.
H	8.50	8.41 »

Hr. Prof Osann hatte die Güte uns über das Resultat der krystallographischen Messungen das Folgende mitzutheilen.

Orthomethylester der Camphersäure.



Krystallsystem: Rhombisch sphenoidisch hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0.6316 : 1 : 1.2870.$$

Beobachtete Formen:

$$0P(001) \infty P(110) + P_{\frac{1}{2}} \times (111) - P_{\frac{1}{2}} \times (\bar{1}\bar{1}\bar{1}).$$

Winkel:

	Gemessen	Berechnet
110 : 110	65° 33'	
110 : 111	22° 32'	
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	59° 6'	59° 8'

Krystalle wasserhell, stets tafelförmig nach $0P$. + $P_{\frac{1}{2}}$ und $-P_{\frac{1}{2}}$ z. Th. zusammen, z. Th. allein auftretend. Für die Zugehörigkeit der

Krystalle zur sphenoidischen Hemiëdrie spricht die Circularpolarisation, welche die Substanz in Lösung zeigt. $0P$ gewöhnlich rauh und nicht zu Messungen geeignet ∞P und die Sphenoide sehr gut spiegelnde Flächen.

Auf $0P$ tritt die spitze negative Bisectrix aus.

Optische Axenebene $\infty P \infty$, daher

$$c = a; b = b; a = c.$$

Spaltbarkeit nach $0P$.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass der *o*-Methylester sich in allen physikalischen Eigenschaften von dem vorher beschriebenen *al*-Methylester unterscheidet. Auch durch die Verseifungsgeschwindigkeit ist die Isomerie der beiden Körper nachweisbar.

Während der *al*-Methylester zur vollständigen Verseifung in Metbylalkohol und Camphersäure durch wässrige Kalilauge ungefähr dreistündigen Kochens bedarf, ist unter gleichen Bedingungen ein 30 Minuten andauerndes Sieden genügend, um den *o*-Methylester in dieselben Componenten zu spalten.

7. Dimethylester der Camphersäure.

Dieser bisher noch nicht bekannte Körper, dargestellt wie in No. 6 angegeben und von saurem *o*-Methylester durch Ausschütteln mit Sodalösung befreit, wurde nach dem Trocknen mit erwärmtem Luftstrom durch Fractioniren im Vacuum gereinigt. Er stellt eine fast farblose Flüssigkeit von der Consistenz der englischen Schwefelsäure dar, von schwachem aromatischen, etwas bitterlichen Geruch. Es siedet bei 11 mm Druck bei 149.5° , bei 15 mm bei 155° , bei 738 mm bei 264° .

0.2875 g Substanz lieferten 0.6643 g Kohlensäure und 0.2286 g Wasser.

	Beobachtet	Ber. für $C_{10}H_{14}(CH_3)_2O_2$
C	63.06	63.16 pCt.
H	8.83	8.77 »

Die Messung der Dichte und der Brechungsindices ¹⁾ ergab:

Dichte		Brechungsindices n bei 16.9° .					
d_4^{20}	$d_4^{16.9}$	Li	H $_{\alpha}$	Na	Tl	H $_{\gamma}$	
1.0747	1.0774	1.46058	1.46098	1.46334	1.46590	1.47366	
n_{α}	n_{Na}	n_{γ}	$n_{\gamma} - n_{\alpha}$	M_{α}	M_{Na}	M_{γ}	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
0.2547	0.2558	0.2607	0.0060	58.07	58.32	59.44	1.37
berechnet für $C_{12}H_{20}O \cdot 2O''_2$:				58.41	58.97		1.38

¹⁾ Für H $_{\alpha}$ und H $_{\gamma}$ wurden die Brechungsindices ganz so wie vorher mitgetheilt abgeleitet.

Zwischen den beobachteten und den berechneten Molecularrefractionen findet wie ersichtlich auch hier eine befriedigende Uebereinstimmung statt. In Bezug auf die Moleculardispersion ist die Uebereinstimmung fast vollkommen. Die alicyclische Atomconfiguration in der Camphersäure wird also auf's Neue bestätigt.

Die Messung der optischen Drehung lieferte im 0.992 Decimeterrohr bei 22.0° Temperatur $\alpha_D = + 51.26^\circ$. Aus der zugehörigen Dichte $d_4^{22} = 1.0730$ ergibt sich dann

$$[\alpha]_D = + 48.16^\circ.$$

Erwärmt man diesen Dimethylester ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde mit 2 Molekülen einer 16 procentigen alkoholischen Lösung von Kalihydrat, so ist das Product wasserlöslich geworden. Nach dem Ansäuern, Ausziehen mit Ligroin und Verdunsten erhält man eine feste Masse, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt die charakteristischen, langen Spiesse des aus *o.*-Aethyl *al.*-Methylester zuerst dargestellten *al.*-Methylesters lieferte.

0.1843 g Substanz gaben 0.4146 g Kohlensäure und 0.1425 g Wasser.

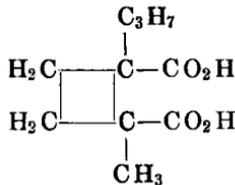
	Beobachtet	Ber. für $C_{10}H_{15}(CH_3)O_4$
C	61.37	61.68 pCt.
H	8.58	8.41 »

Der Schmelzpunkt dieses Körpers, von 86—87°, sowie die von Hrn. Prof. Osann ausgeführte krystallographische Vergleichung, bestätigten die Identität des vorliegenden und des auf dem anderen Wege gewonnenen *al.*-Methylesters. Auch die Verseifung durch Kochen mit wässrigem Kalihydrat erforderte bei beiden Präparaten die gleiche Zeitdauer und lieferte dieselben Producte. Wie nur ein Alloäthylester, so existirt also auch nur ein Allomethylester, neben den entsprechenden Orthoverbindungen.

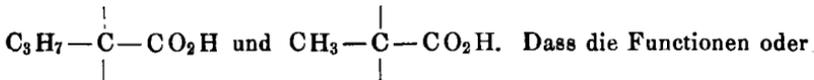
Wenden wir uns nun zur Interpretation der vorstehend geschilderten Erscheinungen, so ist zunächst sofort ersichtlich, dass die beschriebenen Isomerieverhältnisse durch die Friedel'sche Auffassung der Camphersäure als einer einbasischen, zweiatomigen — einer Oxy-carbonsäure — bis zu einem gewissen Grade leicht und ungezwungen zu erklären wären. Die hier als Ortho-Verbindungen bezeichneten Ester wären dann die Oxy-carbonsäureester, die Allo-Verbindungen dagegen Aethersäuren. Allein gegen diese Betrachtungsweise sprechen gewichtige Gründe. Zunächst die Bildungsweise der Neutralester durch directe Esterification mittels Chlorwasserstoff und Alkohol. Die Verseifbarkeit auch der Allo-Verbindungen durch wässrige, verdünnte (16 pCt.) Kalilauge ist der Auffassung dieser Verbindungen als Aethersäuren noch weniger günstig.

Die auch aus anderen, in der vorhergehenden Mittheilung dargelegten, Gründen höchst unwahrscheinliche Annahme, die Camphersäure sei eine Oxyketomonocarbonsäure, ist aber auch zur Erklärung der beschriebenen Isomerie- und Reactionsverhältnisse keineswegs erforderlich. Die Auffassung der Champhersäure als einer asymmetrischen Bicarbonsäure ist vielmehr nicht nur zum Verständniss aller beobachteten Erscheinungen vollkommen genügend, sondern vermeidet auch alle Schwierigkeiten.

In der den gegenwärtigen Erfahrungen am besten entsprechenden Structurformel



der Camphersäure finden wir, von dem symmetrischen und daher hier nicht in Betracht kommenden Rest $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ abgesehen, die Gruppen



die Stärke der beiden Carboxyle ungleich sein müssen, ist selbstverständlich, da in dieser Hinsicht auch die Valeriansäuren von der Propionsäure verschieden sind.

Die Existenz zweier Reihen von sauren Estern, der oben als Ortho- und als Allo-Verbindungen bezeichneten, ist also ohne weiteres verständlich. Ebenso ist die Entstehung von Isomeren bei successiver Einführung zweier verschiedener Radicale in umgekehrter Reihenfolge unmittelbar zu erklären. Auffallend und Manchem überraschend dürfte es dagegen wohl sein, dass bei der partiellen Verseifung solcher isomeren Ester $\text{Ac} \left\langle \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}_1 \end{array} \right.$ und $\text{Ac} \left\langle \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R} \end{array} \right.$ immer dasjenige Radical zuerst austritt, welches zuerst eingeführt wurde und dass, hiermit übereinstimmend, von den isomeren Monalkylestern diejenigen, welche in erster Phase entstehen, also die hier Ortho-Verbindungen genannten, durch partielle Esterification gebildeten, die weniger beständigen sind. Denn nach den altgewohnten, uns noch im Blute steckenden Anschauungen, sollte man gerade das Umgekehrte erwarten: dass nämlich die stärkere Säure den beständigeren Ester liefert und also in der Camphersäure der zuerst in Reaction tretende Säurecomplex, als der stärkere, auch das betreffende Alkyl fester gebunden enthält.

Diese alten Anschauungen stehen indessen nicht nur in Widerspruch mit gewissen Erfahrungen, im Lichte der jetzigen Disso-ciationstheorie der Elektrolyte sind sie von Grund aus umzukehren

und die bei den Camphersäureestern aufgefundenen Verhältnisse sind dann aus den neueren theoretischen Grundsätzen a priori ableitbar. Denn hiernach ist die Stärke oder Affinitätsconstante einer Säure um so grösser, je leichter sie sich in ihre Ionen spaltet. Von zwei Säuren wird diejenige die stärkere oder reactionsfähigere sein, welche das schwächer gebundene Wasserstoffion enthält. Diese Säure wird sich nicht nur leichter esterificiren lassen, ihr Ester wird auch leichter verseifbar sein, da er auch das Alkyl minder fest gebunden enthält.

In der That haben die bekannten Arbeiten von Menschutkin¹⁾ ergeben, dass die Esterificirungsgeschwindigkeit der homologen Säuren mit wachsendem Moleculargewicht derselben abnimmt; die in van 't Hoff's Laboratorium von Reicher²⁾ ausgeführten Versuche haben aber gelehrt, dass in gleicher Weise die Verseifungsgeschwindigkeit der entsprechenden Ester mit steigendem Moleculargewicht der Säuren vermindert wird. Nach diesen übereinstimmenden Resultaten ist also die Ameisensäure von allen Fettsäuren die reactionsfähigste oder stärkste.

Aus dem Obigen geht also unmittelbar hervor, dass die in erster Phase gebildeten Monalkylester der Camphersäure — die Orthoester — auch die weniger beständigen, leichter verseifbaren sein müssen und dass in den isomeren Bialkylestern $\text{Ac} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ < \\ \text{R}_1 \end{smallmatrix}$ und $\text{Ac} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ < \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ dasjenige Radical, welches zuerst eintrat auch zuerst abgespalten werden muss.

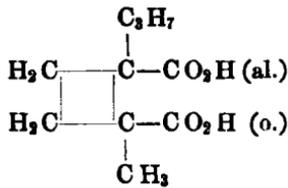
Durch das Vorstehende werden indessen nicht allein alle bei den Estern der Camphersäure beobachteten Erscheinungen aufgeklärt, wir sind nunmehr auch auf Grund der Ergebnisse Menschutkin's und Reicher's in Stand gesetzt, mit einiger Wahrscheinlichkeit anzugeben, welches Carboxyl der Camphersäure die Ortho- und welches die Allo-Verbindungen liefert. Nach jenen Ergebnissen ist nämlich

die in der Camphersäure anzunehmende Gruppe $\text{CH}_3 - \begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ | \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$

reactionsfähiger als die complexere $\text{C}_3\text{H}_7 - \begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ | \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$, die erstere liefert also die Ortho-, die andere die Allo-Ester. Die im Vorstehenden geschilderten Isomerieerscheinungen und Reactionsverhältnisse der Camphersäureester, finden also ihre constitutive Interpretation in der Formel

¹⁾ N. Menschutkin, Ann. chim. phys. [5] 20, 289 (1880); 23, 14 (1881); 30, 81 (1883).

²⁾ L. Th. Reicher, Lieb. Ann. 228, 257, (1885).



für die Camphersäure.

Die hier beschriebenen Beobachtungen regen nach manchen Richtungen zu neuen Versuchen an. So ist wohl zu erwarten, dass andere asymmetrische Bicarbonsäuren ähnliches Verhalten zeigen werden wie die Camphersäure. Die Hoffnung, analoge Isomerieerscheinungen auch anderweitig aufzufinden, dürfte namentlich in Hinblick auf die interessanten Resultate von Piutti¹⁾ an den Estern der Asparaginsäure als wohl gerechtfertigt zu bezeichnen sein. Dahin gehende Versuche mit Aepfelsäure und mit Brenzweinsäure haben wir bereits in Angriff genommen.

Heidelberg, im Mai 1892.

Nachschrift.

Nach dem Abschluss der vorliegenden beiden Abhandlungen stiegen uns gewisse Zweifel in Bezug auf die von Hrn. Friedel mitgetheilten Beobachtungen bei der Titration der Camphersäure auf. Wir haben jetzt nachträglich diese Versuche geprüft und dabei gefunden:

1) Bei Anwendung von Lakmus ist der Farbenumschlag nicht ganz scharf, immerhin genügt er zur Feststellung der Thatsache, dass nicht 1 sondern 2 Atome Alkalimetall zum Farbenwechsel erforderlich sind.

2) Phenolphtaleïn ist der beste Indicator zur Titration der Camphersäure; der Farbenwechsel tritt auf's Schärfste ein, und zwar bei dem Verhältniss von 2 Atomen Alkalimetall auf 1 Molekül Camphersäure.

3) Das Methylorange III ist als Indicator für Camphersäure überhaupt nicht anwendbar, da der Farbenumschlag ganz und gar unscharf ist.

4) Corallin (mit Camphersäure gelb, durch Alkalien roth) kann zur Titration benutzt werden und liefert mit Lakmus und Phenolphtaleïn übereinstimmende Resultate.

5) Brenzweinsäure giebt, mit Phenolphtaleïn und mit Methylorange titrirt, dieselben Resultate wie Camphersäure.

Die Camphersäure ist also auch nach den Ergebnissen der Titration durchaus keine einbasische, sondern eine echte zweibasische Säure.

¹⁾ A. Piutti, diese Berichte XXII, Ref. 241, (1889).