

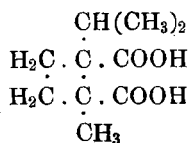
Durch die Ueberführung der aus dem Anhydroecgonin gewonnenen Dihydrobenzoëssäure in das Amid der aus Benzoëssäure dargestellten Δ^1 -Tetrahydrobenzoëssäure sind die auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Hydrobenzolcarbonsäuren nun in genetische Beziehung zu einander gebracht worden.

Bei diesen Untersuchungen wurde ich von Hrn. Dr. Fritz Konek de Norwall auf das Eifrigste unterstützt, wofür ich demselben meinen besten Dank ausspreche.

94. James Walker: Zur Constitution der Camphersäure.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den verschiedenen für die Camphersäure aufgestellten Formeln tritt die von Victor Meyer und von Ballo vorgeschlagene immer mehr und mehr in den Vordergrund. Die in jüngster Zeit von Friedel¹⁾ geäußerte Ansicht, die Camphersäure sei keine echte zweibasische Säure, sondern eine hydroxylierte Ketosäure, ist durch die Versuche von Brühl und Braunschweig²⁾, Haller³⁾ u. A. als widerlegt zu betrachten. Auch führt ein Studium der Affinitätsgrößen der sauren Ester, wie sie aus der elektrischen Leitfähigkeit abzuleiten sind, zu dem nämlichen Resultat⁴⁾: die Camphersäure verhält sich durchgehends wie eine echte Dicarbonsäure. Dass sie aber eine $\alpha\beta$ -Dicarbonsäure ist, wie die Ballo'sche Formel



verlangt, ist nichts weniger als bewiesen. Die hauptsächlichste Stütze dieser Anschauung findet man in ihrem grossen Anhydrirungsbestreben, nach welchem sie als ein Bernsteinsäurederivat anzusehen sei. Jetzt sind aber viele Beispiele von alkylirten Glutarsäuren bekannt, welche einen fast ebenso leichten Uebergang in die Anhydridform aufweisen, als die meisten Bernsteinsäuren. Gegen diese Anschauung spricht auch die Unfähigkeit des Camphersäureanhydrides, mit dem Resorcin ein Fluoresceïn zu bilden.

¹⁾ Compt. rend. 113, 825.

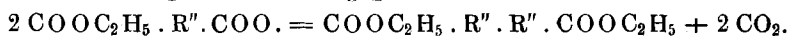
²⁾ Diese Berichte 25, 1796.

³⁾ Compt. rend. 114, 1516.

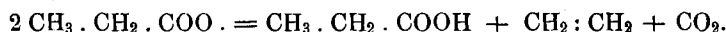
⁴⁾ Walker, Journ. Chem. Soc. 61, 1095.

Ferner ist von Ostwald¹⁾ gezeigt worden, dass die Dissociationsconstante der Camphersäure viel kleiner als die der Bernsteinsäure ist, während die wirklichen Bernsteinsäuren grössere Constanten als die der Muttersubstanz besitzen. Auf diesen Umstand darf man indessen nicht zu viel Gewicht legen, weil sehr viele Carbonsäuren der Camphergruppe bedeutend schwächer sind, als man von vornherein erwarten würde. In dieser Mittheilung glaube ich jedoch, den Beweis zu liefern, dass die Camphersäure eine wirkliche Dicarbonsäure und zwar ein Bernsteinsäurederivat ist.

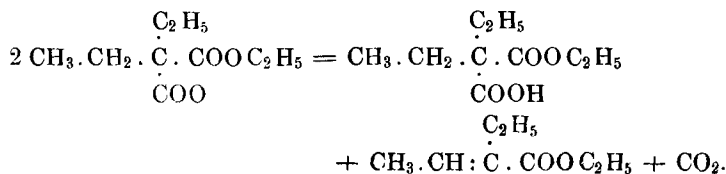
In Gemeinschaft mit Prof. Crum Brown habe ich das Verhalten der Estersalze von Dicarbonsäuren bei der Elektrolyse ihrer concentrirten wässrigen Lösungen studirt²⁾. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass an der Anode der Ester einer höheren Dicarbonsäure nach folgender Gleichung gebildet wird:



Ferner haben wir gefunden³⁾, dass zugleich der Ester einer ungesättigten Monocarbonsäure auch in ansehnlicher Menge an der Anode auftritt. Die Bildung des ungesättigten Esters entspricht völlig der Bildung des Aethylens bei der Elektrolyse eines propionsauren Salzes:



Wir fanden z. B. äthylcrotonsaures Aethyl unter den Hauptproducten der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Diäthylmalonsäure:



Nun verhält sich die Camphersäure bei der Elektrolyse ganz wie die echten zweibasischen Säuren. Aus ihr habe ich die Ester zweier neuer Säuren erhalten, denen die Formeln $\text{C}_{16}\text{H}_{28}(\text{COOH})_2$ resp. $\text{C}_8\text{H}_{13} \cdot \text{COOH}$ zukommen. Die der Elektrolyse unterworfenen Lösung enthielt das aus Camphersäureanhydrid und Natriumäthylat dargestellte Ortho-Aethylnatriumcamphorat⁴⁾.

Für die Camphersäureformel bietet die auf diese Weise erhaltene ungesättigte Säure besonderes Interesse. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 240—242° unter Atmosphärendruck siedet, und sich glatt mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte verbindet, wobei

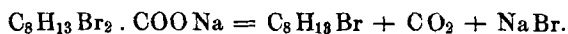
1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 402.

2) Ann. d. Chem. 261, 107.

3) Trans. Roy. Soc. Edinb. 38, 370.

4) vgl. Walker, Journ. chem. Soc. 61, 1089.

ein Dibromid entsteht. Die Dibromsäure, $C_8H_{13}Br_2 \cdot COOH$, ist ein krystallinischer, bei 110° schmelzender Körper, welcher bei wenig höherer Temperatur sich zersetzt. In Wasser ist sie nur sehr spärlich löslich. Wenn man eine kleine Menge der fein zerteilten Säure in heissem Wasser suspendirt, und einige Tropfen Ammoniaklösung zugießt, so löst sich Alles auf; es bleibt jedoch die Lösung nur einige Augenblicke klar, indem sie sich alsbald unter Gasentwicklung trübt. Das entweichende Gas ist Kohlensäure, und das die Lösung trübende Oel ist ein ungesättigter Bromkohlenwasserstoff, dessen Bromgehalt der Formel $C_8H_{13}Br$ entspricht. Im Wasser bleibt Ammoniumbromid und Ammoniumsalze anderer Säuren gelöst. Dieselbe Reaction findet bei der Anwendung von Sodalösung statt Ammoniaklösung in der Kälte statt. Sie besteht in folgender Zersetzung des Alkalisalzes der Dibromsäure:



Der bromirte Kohlenwasserstoff bildet eine angenehm nach Terpentin riechende farblose Flüssigkeit, welche mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, bei 176° unter geringer Zersetzung siedet, und sich mit Brom in der Kälte rasch verbindet. Das Bromadditionsproduct, welches ich bis jetzt nicht näher untersucht habe, ist ein schwach gelb gefärbtes in Alkohol wenig lösliches Oel. Beim Erhitzen entwickelt es reichlich Bromwasserstoff.

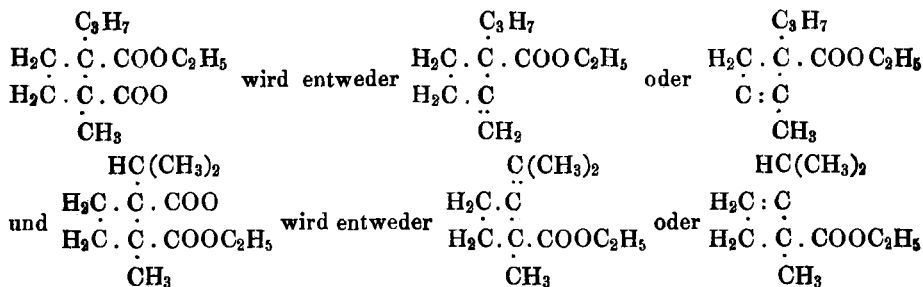
Was nun die Bedeutung dieser Versuche für die Camphersäureformel betrifft, so sei zuerst daran erinnert, dass nur die Salze der $\alpha\beta$ -Dibromsäuren sich in wässriger Lösung unter Kohlensäure- und Metallbromidabspaltung zersetzen¹⁾. Die ungesättigte Säure hat also die Aethylenbindung zwischen den α - und β -Kohlenstoffatomen. Es kann ja der Einwurf gemacht werden, dass die $\alpha\beta$ -Säure aus einer $\beta\gamma$ -Säure während der Verseifung des Esters der letzteren durch intramoleculare Umlagerung entstehe. Diesen Einwand glaube ich aber durch folgenden Versuch zu beseitigen. Man kann den direct gewonnenen Ester der ungesättigten Säure mit Brom in der Kälte verbinden. Nun tritt der charakteristische Geruch des bromirten Kohlenwasserstoffes sogleich auf, wenn der resultirende Dibromester mit mässig concentrirter Kalilauge geschüttelt wird. Hier ist wohl die Möglichkeit einer intramolecularen Umlagerung ausgeschlossen.

Wenn nun eine ungesättigte Substanz bei der Elektrolyse eines Salzes gebildet wird, so tritt die Kohlensäure gleichzeitig mit einem Wasserstoffatom des β -Kohlenstoffatoms des Anions aus — also im

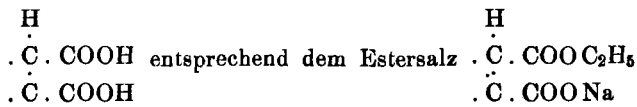
H

Allgemeinen wird aus $R_2C \cdot CR_2 \cdot COO$ der ungesättigte Körper $R_2C : CR_2$ entstehen. Wenden wir nun dieses Princip auf die Ballo'sche Formel für die Camphersäure an:

¹⁾ vgl. Fittig, Ann. d. Chem. 268, 55.



Wenn man aber diese für die Ester der ungesättigten Säure möglichen Formeln betrachtet, so sieht man, dass keine dem Verhalten der Dibromsäure entspricht: sie haben sämtlich die Aethylenbindung in der $\beta\gamma$ -Stellung und nicht in der $\alpha\beta$ -Stellung, wie die Zersetzungsweise der Dibromsäure erfordert. Es bedarf wohl keiner besonderen Erläuterung, dass die beiden Carboxylgruppen der Camphersäure an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sein müssen; denn sonst wäre die Möglichkeit der Bildung einer $\alpha\beta$ -ungesättigten Säure nicht gegeben¹⁾; im günstigsten Falle müsste die Aethylenbindung sich in der $\beta\gamma$ -Stellung befinden. Die Camphersäure muss also die Gruppe



enthalten, welche bei der Elektrolyse in die Gruppe $\begin{array}{c} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{COOH} \\ \cdot \dot{\text{C}} \cdot \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \cdot \dot{\text{C}} \cdot \end{array}$ übergeht.

Die einzig mir bekannte Camphersäureformel, welche diesen Anforderungen Genüge leistet, ist die von Collie²⁾ vorgeschlagene, welche die Säure als ein Hexamethylenderivat darstellt.

Die Untersuchung der neuen Körper wird fortgesetzt, und hoffe ich bald etwas über die Beschaffenheit des bromirten Kohlenwasserstoffes mittheilen zu können. Die Einzelheiten werden im Journal of the Chemical Society erscheinen.

London, University College.

¹⁾ Es versteht sich von selbst, dass die Camphersäure kein Malonsäurederivat sein kann, welches ja auch eine $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure liefern könnte.

²⁾ Collie, diese Berichte 25, 1116.