

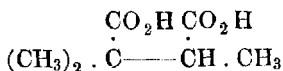
451. Wilhelm Koenigs: Notiz über die Bildung von Trimethylbernsteinsäure aus Camphersäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingeg. am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie vor Kurzem¹⁾ berichtet, habe ich, veranlasst durch die Bildung von Dimethylmalonsäure aus Sulfoamphylsäure, die Oxydation verschiedener dem Campher nächstehender Derivate — und zwar namentlich der Camphersäure und des Campheroxims — in Angriff genommen. Die damals schon ausgesprochene Vermuthung, dass sich unter den zahlreichen Oxydationsproducten eines finden würde, in welchem sich der in der Dimethylmalonsäure enthaltene Atomcomplex $(\text{CH}_3)_2 : \text{C} : \text{C}_2$ nachweisen liesse, hat sich als richtig erwiesen.

Durch Oxydation der Camphersäure mittels schwefelsaurer Chromsäure-Lösung erhielt ich ausser Camphoronsäure, Essigsäure und Kohlensäure auch geringe Mengen — ca. 3 pCt. — Trimethylbernsteinsäure. Dieselbe Säure bildet sich nun auch neben Isobuttersäure nach neueren Versuchen von J. Bredt²⁾ bei langsamer Destillation der Camphoronsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$, welche bekanntlich ein Hauptproduct der Oxydation des Camphers darstellt, und welche durch weitere Oxydation der Camphersäure und Camphansäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, gewonnen werden kann. Die reichliche Ausbeute an Trimethylbernsteinsäure, welche Bredt bei Destillation der Camphoronsäure erhielt, rechtfertigt die Aufstellung neuer²⁾ Constitutionsformeln für die Camphoronsäure, die Camphan- und Camphersäure, sowie für den Campher

selbst, in welchem dieselbe Atomgruppierung $(\text{CH}_3)_2 \cdot \overset{\text{C}}{\overset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{C}}{\overset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$ angenommen wird, wie sie in der Trimethylbernsteinsäure,



enthalten ist.

¹⁾ Koenigs und Hoerlin, diese Berichte 26, 2044. In dieser Mittheilung muss es S. 2047 in Zeile 12 von unten, in welcher vom Silbersalz der Diaterebinsäure die Rede ist, heissen: »krystallisirt nach ein- bis zweitägigem Stehen« (statt zweistündigem Stehen).

²⁾ Referat über den Vortrag, welchen Hr. Dr. J. Bredt auf der diesjährigen Naturforscher-Versammlung zu Nürnberg gehalten hat, s. Chemiker-Zeitung 17, S. 1385. Hrn. Dr. Bredt bin ich zu grossem Dank verpflichtet für die Ueberreichung der unter seiner Leitung ausgeführten Dissertation des Hrn. A. Helle: »Ein Beitrag zur Constitution der Camphoronsäure«, Bonn, Ang. 1893, in welcher die Spaltung dieser Säure in Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure, Kohlensäure und Kohle eingehender beschrieben ist.

Die Oxydation der Camphersäure führte ich in folgender Weise aus: Auf je 1 g der Säure wurden 5 g Chromsäure, 5 ccm reiner Schwefelsäure und 35—40 ccm Wasser angewandt. Da die Camphersäure sich in dieser Chromsäure-Mischung auch beim Kochen nur unvollständig löst, so wurde dieselbe in möglichst wenig Soda aufgenommen, mit viel Wasser verdünnt und diese Lösung durch einen Tropftrichter ganz allmählich zu dem schwach siedenden Oxydationsgemisch hinzugegeben. Die Oxydation wurde in einem Rundkolben vorgenommen, der mit abwärts gerichtetem Kühler verbunden war, und die Operation wurde so geleitet, dass langsam nahezu ebensoviel Flüssigkeit abdestillirte, als durch den Tropftrichter hinzufloss. Die Oxydation dauerte bei 10 g Camphersäure etwa 12 Stunden; es war dann noch viel Chromsäure unangegriffen, indessen nur sehr wenig Camphersäure mehr vorhanden. Es wurde nun so lange mit Wasserdampf destillirt, bis das Destillat, welches die gebildete Essigsäure und Trimethylbernsteinsäure enthält, nur mehr schwach sauer reagirte.

Ein grosser Theil der Camphersäure scheint zu verbrennen, ein anderer Theil verwandelt sich in Camphoronsäure, welche, abgesehen von der Kohlensäure, unter den Oxydationsproducten überwiegt; ihre Menge betrug etwa 10 pCt. des Ausgangsmaterials. Sie wurde dem Destillationsrückstand nach Reduction der Chromsäure durch Natriumbisulfit und nach einigem Einengen durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen und vermittelt des schwer löslichen Barytsalzes¹⁾ gereinigt. Aus der in Wasser leicht löslichen krystallisirten Säure wurde das Kalksalz und aus diesem das Silbersalz dargestellt, welches 59.24 pCt. Silber enthielt (ber. für $C_9H_{11}Ag_3O_6$ 60.11 pCt. Ag).

Aus dem Filtrat vom camphoronsauren Baryt fiel auf Zusatz von Silbernitrat das beim Erwärmen sich schwärzende Salz einer Säure, die aus Essigäther krystallisirte und bei 220—222° unter Gasentwicklung schmolz. Leider reichte die Menge derselben — etwa $\frac{1}{5}$ pCt. der Camphersäure — zu einer Analyse nicht aus.

Als fernere Nebenproducte treten bei der Oxydation der Camphersäure Essigsäure, welche durch Darstellung und Analyse des Silbersalzes identificirt wurde, und Trimethylbernsteinsäure auf. Die letztere Säure geht auffallender Weise aus der schwefelsauren Lösung mit den Wasserdämpfen über, wahrscheinlich in Form ihres Anhydrids. Dasselbe Verhalten zeigt übrigens auch nach Auwers und V. Meyer²⁾ die Tetramethylbernsteinsäure.

Zur Gewinnung der Trimethylbernsteinsäure wurde das Destillat mit kochendem Barytwasser übersättigt, von einer geringen Menge Niederschlag abfiltrirt, darauf durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, etwas eingeengt und mit Silbernitrat versetzt. Der

¹⁾ Kachler, Ann. d. Chem. 159, 292.

²⁾ Diese Berichte 23, 293.

ausgeschiedene weisse, schwer lösliche und beständige Niederschlag wurde zur Entfernung von etwa mit ausgefallenem Silberacetat mit heissem Wasser ausgezogen, darauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelsilber wiederholt ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine schön krystallisirte, in Wasser leicht lösliche Säure zurück, welche aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Zahlen, welche der Zusammensetzung einer Trimethylbernsteinsäure entsprechen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_4$.

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.73, » 7.64.

Aus der krystallisirten Säure wurde durch Fällen der neutralen Barytsalzlösung mit Silbernitrat wiederum das sehr schwer lösliche beständige Silbersalz dargestellt, welches sich als krystallwasserfrei erwies.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}Ag_2O_4$.

Procente: C 22.46, H 2.67, Ag 57.75.

Gef. » » 22.42, 22.24, » 2.80, 2.93, » 57.94, 57.88, 57.93, 57.84.

Eine Trimethylbernsteinsäure vom Schmp. 140°, welche sich durchaus ähnlich verhält wie die von mir aus Camphersäure gewonnene Säure, ist dargestellt worden durch Einwirkung von α -Bromisobuttersäureäther auf Natriummethylmalonsäureäther¹⁾, sowie auf Natrium- α -Cyanpropionsäureäther²⁾, späteres Verseifen und Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure.

Hrn. Dr. P. Walden in Riga bin ich zu grossem Dank verpflichtet für die Vergleichung meiner Säure mit der synthetischen Trimethylbernsteinsäure von Bischoff. Beide Säuren schmolzen an demselben Thermometer gleichzeitig bei 139—140°. Ferner fand Hr. Dr. Walden das elektrische Leitungsvermögen der beiden Säuren so vollkommen übereinstimmend, dass die Identität derselben als erwiesen gelten darf.

Ueber die Fähigkeit der Trimethylbernsteinsäure vom Schmp. 140°, aus schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf überzugehen, habe ich keine Angabe finden können. Vielleicht lässt sich dieses Verhalten verwerthen zur Trennung der synthetisch dargestellten Säure von den gleichzeitig gebildeten Isomeren³⁾.

¹⁾ Bischoff, diese Berichte 24, 1047.

²⁾ Zelinsky und Besredka, ib. 24, 471.

³⁾ Vergl. ausser Bischoff und Zelinsky l. c. auch Auwers und Köbner, diese Berichte 24, 1923.

Schliesslich seien noch kurz die Resultate erwähnt, welche ich bei einigen vorläufigen Versuchen über die Oxydation des Campheroxims erhalten habe.

Bei längerem Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.38, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt war, bildete sich etwas Camphersäure, ferner ein noch nicht genauer untersuchtes stickstoffhaltiges, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Product, welches aus Methylalkohol umkrystallisirt, unscharf bei 215—218° schmolz und bei weiterem Erhitzen rothe Dämpfe und Blausäure entwickelte. Als drittes Oxydationsproduct wurden ca. 10 pCt. einer aus Essigäther krystallisirten, stickstofffreien Säure $C_9H_{14}O_6$ erhalten, welche nach Schmp. 166°, Analyse, Verhalten ihres Barytsalzes und Löslichkeit identisch ist mit der »Isocamphoronsäure«.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_6$.

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.59, » 6.43.

Diese Säure ist von W. Thiel ¹⁾ im Laboratorium von J. Wislicenus aufgefunden worden unter den Oxydationsproducten der Campholensäure; sie entsteht dabei in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. Eine genauere Untersuchung derselben ist von den HHrn. Wislicenus und Thiel in Aussicht gestellt worden.

Bei Oxydation des Campheroxims in alkalischer Lösung mit Permanganat auf dem Wasserbad liess sich Camphersäure und salpetrige Säure nachweisen.

Bei Ausführung obiger Versuche hatte ich mich der eifrigen Unterstützung des Hrn. K. Bernhart zu erfreuen.

452. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Paracotoïn.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zur Vervollständigung unserer Studien über die verschiedenen in der sogen. Paracotorinde erhaltenen Körper blieb uns schliesslich noch, nachdem wir die Constitution des Hydrocotoïns, $C_6H_2(OCH_3)_2OH \cdot CO \cdot C_6H_5$, des Protocotoïns, $C_6H_2(OCH_3)_2OH \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$, des Methylhydrocotoïns (Benzoylhydrocotons), $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, und des Methylprotocotoïns (Oxyleucotins), $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2H_2)$, dargelegt und das Jobst-Hesse'sche Leucotin als Gemisch von Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn erkannt hatten, das eingehendere Studium des Paracotoïns, für welches Jobst und Hesse die Formel » $C_{13}H_{12}O_6$ « angeben, übrig.

¹⁾ Diese Berichte 26, 926.