

378. Ossian Aschan: Ueber die isomeren Camphersäuren.
(Eingegangen am 12. Juli.)

Zur Zeit sind nicht weniger als 13 Modificationen der Camphersäure bekannt, nämlich:

1. Die gewöhnliche Rechtscamphersäure aus Laurineencampher.

2. Die Linkscamphersäure von Chautard ¹⁾, erhalten durch Oxydation des Matricariacamphers.

3. Die inactive sogen. Paracamphersäure von Chautard ²⁾, durch Racemisiren von 1. und 2. dargestellt.

4. Eine zweite inactive Camphersäure, ebenfalls von Chautard erhalten ³⁾, nämlich durch die Verseifung des Diäthylesters der nächst vorangehenden Paracamphersäure.

5. Die (angeblich) inactive Mesocamphersäure Wreden's ⁴⁾, welche beim Erhitzen der gewöhnlichen Camphersäure mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure entsteht.

6. Eine zweite inactive Camphersäure von Wreden ⁵⁾, vom Schmp. gegen 160°.

7. Die inactive Camphersäure von Armstrong und Tilden ⁶⁾, Schmp. 202°, erhalten durch Oxydation des inactiven Camphers, der aus einem Camphen entsteht, welches durch die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Terpentinöl dargestellt wurde.

8. Eine inactive Camphersäure von Jungfleisch ⁷⁾, die beim Erhitzen der gewöhnlichen Rechtscamphersäure mit Wasser bis auf 280° entsteht.

9. Die linksdrehende Isocamphersäure, die zuerst von Friedel ⁸⁾ durch fractionirte Krystallisation der Wreden'schen Mesocamphersäure in reinem Zustande isolirt und fast gleichzeitig von Marsh ⁹⁾ bei der Zersetzung des Chlorides der Rechtscamphersäure mit wenig heissem Wasser erhalten wurde.

10. Die der Wreden'schen Mesocamphersäure entsprechende (inactive?) Säure von Jungfleisch ¹⁰⁾, beim Erhitzen der Linkscamphersäure 2. mit Wasser entstehend. Wie die Mesocamphersäure von Wreden ist sie durch Krystallisation spaltbar in die Linkscamphersäure 2. und

11. die rechtsdrehende Isocamphersäure von Jungfleisch ¹¹⁾.

¹⁾ Jahresb. 1863, 556. ²⁾ Ann. d. Chem. 127, 121. ³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 163, 328. ⁵⁾ loc. cit. S. 330.

⁶⁾ Diese Berichte 12, 1756.

⁷⁾ Bulletin 19, 290, 433, 530; diese Berichte 6, 268, 680.

⁸⁾ Compt. rend. 108, 979.

⁹⁾ Chem. News 60, 307.

¹⁰⁾ Compt. rend. 110, 722.

¹¹⁾ loc. cit.

12. Die Säuren 9. und 11. racemisiren sich zu einer inactiven Camphersäure, wie Jungfleisch kurz angegeben hat¹⁾.

13. Die inactive Camphersäure von Marsh und Stockdale²⁾, durch Oxydation des Borneols erhalten, welches beim Erhitzen von Pinenhydrochlorid (aus rechtsdrehendem Pinen) mit Eisessig und Kaliumacetat auf 250° als Essigsäureester entsteht.

Für die Frage nach der Constitution der Camphersäure resp. des Camphers schien mir eine genaue Vergleichung der verschiedenen Camphersäuren wichtig³⁾, um die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem Moleküle derselben bestimmen zu können. Hierbei war es nicht nur nöthig, die vielen inactiven Säuren zu untersuchen, sondern auch die activen Modificationen, die theils ziemlich wenig eingehend charakterisirt worden sind, mit einander zu vergleichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, die in der angegebenen Richtung beendet ist, theile ich im Folgenden in aller Kürze mit; eine ausführlichere Besprechung der gefundenen Thatsachen, die an anderer Stelle stattfinden wird, behalte ich mir vor.

Als Resultat der Untersuchung hat sich ergeben, dass im Ganzen nur sechs isomere Camphersäuren existiren, nämlich vier optisch active: die gewöhnliche *d*-Camphersäure, die entsprechende *l*-Camphersäure aus Matricariacampher, die *l*-Isocamphersäure von Friedel, ihre optische Antipode, die *d*-Isocamphersäure von Jungfleisch, und die zwei optisch inactiven Säuren, welche sich paarweise aus den obigen Verbindungen durch Racemation zusammensetzen: die *i*-Camphersäure (Paracamphersäure) von Chautard und die *z*-Isocamphersäure von Jungfleisch; dies sind also die Säuren, die oben mit 1., 2., 9., 11. resp. 3. und 12. bezeichnet wurden. Alle übrigen sind entweder mit jenen identisch oder sind Gemenge von mehreren Säuren.

Die genannten sechs Camphersäuren gehören zu zwei Reihen, die Camphersäurereihe und die Isocamphersäurereihe, welche sich durch ihre Anhydrisirungsfähigkeit scharf unterscheiden. Während die Säuren der erstgenannten Reihe sehr leicht in Anhydride übergehen, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, die entsprechenden Derivate der Isocamphersäurereihe darzustellen, und es scheint mir sehr fraglich, ob sie überhaupt existiren können. Da die Camphersäuremolekel einen Kohlenstoffring enthält, entspricht die Camphersäurereihe der maleinoïden oder *Cis*-Form, die Isocamphersäurereihe der fumaroïden oder *Cis*-Transform. Die beiden zu jeder Reihe gehörigen activen Säuren gleichen einander gänzlich in ihrem chemischen Verhalten und den physikalischen Eigenschaften (der

¹⁾ loc. cit. ²⁾ Journ. Chem. Soc. 57 (1890) 964.

³⁾ Ossian Aschan, diese Berichte 26, 841.

Schmelzpunkt der beiden activen Camphersäuren liegt bei 187^o, jener der beiden activen Isocamphersäuren bei 171 — 172^o), mit Ausnahme der optischen Activität, die gleich aber entgegengesetzt ist; sie setzen sich paarweise zu zwei racemischen Verbindungen zusammen, die einen höheren Schmelzpunkt (die *i*-Camphersäure schmilzt bei 202 bis 203^o, die *i*-Isocamphersäure bei 191^o) und eine geringere Löslichkeit besitzen; die entstehenden Verbindungen sind optisch inactiv und lassen sich nicht durch Krystallisation in ihre Componenten trennen. Deshalb sind die drei zusammengehörigen Säuren der beiden Reihen mit den von E. Fischer eingeführten Benennungen *d*-, *l*- und *i*- bezeichnet.

Anders verhalten sich die Producte, die aus zwei entgegengesetzt drehenden Säuren verschiedener Reihen entstehen. Wenn z. B. die *d*-Camphersäure und die *l*-Isocamphersäure, zu gleichen Theilen zusammengemischt, auskrystallisiren, so entsteht die sogen. Mesocamphersäure von Wreden, von der schon Friedel (loc. cit.) gezeigt hat, dass sie ein durch Krystallisation trennbares Gemisch darstellt. Die somit erhaltene Säure ist nicht optisch inactiv, sondern schwach rechtsdrehend, hat einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als die Componenten, dazu ist der Schmelzpunkt sehr variabel. Sie hat demnach alle charakteristischen Eigenschaften eines Gemenges zweier verschiedenartigen Körper. Dasselbe gilt von der Säure, welche durch Zusammenmischen von *l*-Camphersäure und *d*-Isocamphersäure entsteht. Dazu kommt, dass diese beiden »Mesosäuren« durch Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur leicht von einander getrennt werden.

Dieses Reagenz, das Acetylchlorid, ist mir während dieser Untersuchung von sehr grossem Nutzen bei der Reindarstellung resp. Trennung der Säuren gewesen, so dass ich schon hier seine Wirkung kurz beschreibe, um später Wiederholungen zu vermeiden. Seine Anwendung beruht darauf, dass es bei gewöhnlicher Temperatur die Säuren der Camphersäurereihe in die entsprechenden Anhydride verwandelt, während die der Isocamphersäurereihe intact bleiben. Marsh¹⁾ hat sich desselben bedient bei der Trennung des Gemenges von *d*-Camphersäure und *l*-Isocamphersäure, das bei der Einwirkung von heissem Wasser aus Camphersäurechlorid entsteht. Statt aber wie Marsh mit Acetylchlorid zu kochen, wobei auch die Säuren der Isoreihe angegriffen werden, habe ich die Einwirkung und auch die nachherige Trennung sich ohne Erwärmung vollziehen lassen. Die zu untersuchende Säure wurde in trockenem Zustande mit 3 — 4 Th. Acetylchlorid übergossen. Wenn die Anhydrisirung, welche sich durch eine bald eintretende Chlorwasserstoffentwicklung kundgibt, nach ein

¹⁾ Chem. News 60, 307.

paar Stunden beendigt ist, lässt man die Lösung, welche eventuell Krystalle des Anhydrides enthält, noch eine Stunde stehen und gießt das Product in eine flache Schale, deren Inhalt ohne Erwärmung verdunstet wird, am besten durch Einstellen in die Oeffnung eines gut ziehenden Abzugsanals; der bald erstarrende Inhalt wird öfters umgerührt, um die gebildete Essigsäure entweichen zu lassen. Nachher wird die trockne Masse mit kalter Sodalösung angerührt, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr stattfindet, das zurückbleibende Anhydrid an der Pumpe scharf abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen; es bleibt hierbei fast vollständig rein zurück. Aus dem Filtrate, zu dem man die Waschwässer nicht zufließen lässt, wird die Isosäure mit Salzsäure in fast reinem Zustande ausgefällt. In dieser Weise kann ein Gemenge zweier Säuren, die zu verschiedenen Camphersäurereihen gehören, quantitativ von einander getrennt werden. Da bei den Umlagerungen der verschiedenen Camphersäuren, die Cis-Form immer in die Cis-Transform, d. h. eine Säure der Camphersäurereihe in eine der Isocamphersäurereihe übergeht und entgegengesetzt, während trotz verschiedenartig variirter Versuche die Verwandlung einer optisch activen Camphersäure in seine Antipode resp. seine racemische Form noch niemals beobachtet wurde, so erhält man gewöhnlich Gemenge, bei deren Trennung die Acetylchlorid-Methode mit Vortheil angewandt werden kann.

Die Umlagerung der Säuren der beiden Reihen in einander in Gegenwart von Wasser bei höherer Temperatur ist ein umkehrbarer Process, denn es entsteht, wenn die Reaction genügend fortschreitet, ein Gemenge, das etwa 50 pCt. von der ursprünglichen Säure und ebensoviel von seinem Umwandlungsproduct enthält. Dieses giebt wieder, unter denselben Umständen behandelt, dasselbe Gemenge, welches somit wieder aus ca. 50 pCt. von beiden Säuren besteht. Weiter ist zu erwähnen, dass bei dieser Umlagerung aus einer bestimmten Säure der einen Reihe immer eine und dieselbe Säure der zweiten Reihe entsteht; es ist mir niemals gelungen, die Bildung einer anderen Säure als diese zu constatiren. Die hierbei thatsächlich begründete Regel lautet: Bei der Umlagerung einer optisch activen Säure der einen Reihe (cis- oder cistrans-) in Gegenwart von Wasser bei höherer Temperatur entsteht immer ca. 50 pCt. derjenigen Säure der anderen Reihe (cistrans- oder cis-), welche das der ursprünglichen Säure entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzt. Aus *d*-Camphersäure entsteht somit *l*-Isocamphersäure, aus der *d*-Isocamphersäure *l*-Camphersäure u. s. w. Dass die beiden inactiven Säuren bei ihrer Umlagerung zur Hälfte in einander übergehen werden, lässt sich in Anbetracht ihrer racemischen Natur ziemlich bestimmt voraussagen; diese Versuche stehen zur Zeit noch aus, werden aber später ausgeführt.

Für diese Art von Umlagerungen habe ich eine Methode ausgearbeitet, welche die Reaction in kurzer Zeit vollenden lässt und die Gefährdung des manchmal kostspieligen Materials durch das Zerspringen der Röhren wesentlich vermindert. Beim Erhitzen mit Wasser allein, welches von Jungfleisch, Friedel u. a. Autoren angewandt wurde, ist die Anwendung einer höheren Temperatur nöthig, und doch geht die Reaction ziemlich träge von statten, offenbar weil die Säure in der wässrigen Flüssigkeit nicht vollständig aufgelöst wird. Ich wende als Umlagerungsflüssigkeit gleiche Volume Eisessig und reine conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.12) an, und zwar auf 1 Theil der umzulagernden Säure 6 Theile dieser Flüssigkeit, und erhitze 4–5 Stunden¹⁾ auf 170–180°. Um ein Beispiel zu geben, beschreibe ich unten die Umwandlung der gewöhnlichen *d*-Camphersäure zu *l*-Isocamphersäure, die unter diesen Umständen zu einem ziemlich leicht zugänglichen Körper geworden ist.

Je 15 g reiner *d*-Camphersäure werden mit 45 ccm Eisessig und 45 ccm reiner conc. Salzsäure in Röhren eingeschmolzen und 4–5 Stunden bei 170–180° erhitzt. Nachher wird der etwas braun gefärbte Inhalt der Röhren, worin das Product theilweise als zähes Oel umherschwimmt, im Wasserbade eingedampft, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, der zurückgebliebene Syrup mit kalter, concentrirter Sodalösung gerieben, bis alkalische Reaction eintritt, und die entstandene gelbliche Lösung von einer kleinen Menge ungelöster flockiger Substanz abfiltrirt. Beim Zusatz von conc. Salzsäure fällt das Gemisch der Säuren (die Mesosäure Wreden's) als zähes Oel aus, welches über Nacht krystallinisch erstarrt. Nach dem Abfiltriren und Trocknen im Vacuum wird das Product in der oben angegebenen Weise mit Acetylchlorid behandelt und die *l*-Isocamphersäure durch Behandeln mit Sodalösung von dem Anhydrid der *d*-Camphersäure getrennt, mit Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol (von etwa 25 pCt.) umkrystallisirt. Wenn man von der in den Mutterlaugen gebliebenen Säure absieht, wird in dieser Weise ca. 40 pCt. der *d*-Isocamphersäure erhalten²⁾.

Ausser der Umlagerung, welcher die Säuren der Campher- und Isocamphersäurereihe bei Gegenwart von wässrigen Flüssigkeiten unterliegen, giebt es noch eine andere Reaction derselben Art, wodurch die Säuren der Isocamphersäurereihe in die der Camphersäurereihe, aber nicht umgekehrt, verwandelt werden können, nämlich

¹⁾ Ich habe mehrmals die Röhren auch viel längere Zeit erhitzt, bis auf 30 Stunden, ohne dass ein anderes Mengenverhältniss zwischen den Componenten in dem erhaltenen Gemenge, wie das angegebene, zu constatiren war.

²⁾ Mit der Bromirung und der Oxydation dieser Isocamphersäure bin ich seit einiger Zeit beschäftigt und soll darüber gelegentlich berichtet werden.

beim trocknen Erhitzen. Hierbei tritt Anhydridbildung ein, und zwar bildet sich aus einer Isocamphersäure diejenige Säure der Camphersäurereihe, welche das umgekehrte Drehungsvermögen besitzt. Aus *l*-Isocamphersäure entsteht somit, wie schon Marsh¹⁾ nachgewiesen hat, das Anhydrid der *d*-Camphersäure; die *d*-Isocamphersäure geht, wie ich gefunden habe, in das Anhydrid der *l*-Camphersäure und die *i*-Isocamphersäure in jenes der *i*-Camphersäure über.

Auch durch Bromirung können die Säuren der einen Reihe in diejenigen der anderen übergeführt werden. Bis jetzt ist dies nur bei der *d*-Camphersäure und der derselben entsprechenden *l*-Isocamphersäure studirt worden. Das aus jener Säure leicht erhaltliche linksdrehende Bromcamphersäureanhydrid (das gewöhnliche) liefert bei der Reaction mit Zinkstaub und Eisessig mehr als 50 pCt. an *l*-Isosäure. Wird das Chlorid der *l*-Isocamphersäure wieder mit 1 Molekül Brom im Wasserbade erhitzt, so entsteht, nebst kleinen Mengen einer bromirten Säure, wahrscheinlich Monobromisocamphersäure, viel linksdrehendes (gewöhnliches) Bromcamphersäureanhydrid, aus dem wieder, bei der Reduction mit Zinkstaub, ein kleiner Theil *d*-Camphersäure entsteht.

Wie aus dem Gesagten schon erhellt, verlaufen die Umlagerungen der *cis*-Form in die *cistrans*-Form und umgekehrt immer in einer bestimmten Richtung und zwar so, dass das Zeichen der optischen Drehung wechselt. In keiner Weise war es aber möglich, durch Erhitzung, die in einzelnen Fällen bis auf 300° gesteigert wurde, die Verwandlung einer optisch activen Säure in die andere derselben Reihe oder die Umlagerung einer Säure der einen Reihe in diejenige der anderen Reihe, welche das Drehungsvermögen desselben Zeichens besitzt, zu bewerkstelligen. Auf diese auffallende Thatsache werde ich in der ausführlichen Publication näher eingehen.

Wie schon oben hervorgehoben, giebt es unter den jetzt bekannten Camphersäuren nur sechs, nämlich zwei rechtsdrehende, zwei linksdrehende und zwei inactive Säuren, welche ich als wirkliche stereochemische Modificationen gekennzeichnet habe. Nach der Theorie von van't Hoff-Le Bel ist daraus zu schliessen, dass die Camphersäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Dieser Schluss, der schon früher von verschiedenen Seiten vermuthungsweise ausgesprochen wurde²⁾, wird durch die vorliegende Untersuchung tatsächlich begründet und kann als richtig betrachtet werden, bis neue Camphersäuren entdeckt werden, die mit den sechs genannten Säuren nicht identisch sind. In Anbetracht der vielen mit diesen Säuren angestellten Umlagerungsversuche erscheint indess diese Möglichkeit zur

¹⁾ Chem. News 60, 307.

²⁾ Vergl. z. B. Brühl, diese Berichte 25, 1797; Stereochemie von van't Hoff-Meyerhoffer, S. 41 und 87.

Zeit ausgeschlossen. Der Umstand, dass zweimal drei zusammengehörige Camphersäuren existieren, zeigt weiter, dass die mit den asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Gruppen ungleich sind. Die Camphersäure stellt demnach einen der drei möglichen Fälle dar, welche durch die Symbole: $abcC\dots Cabd$, $abcC\dots Cade$ oder $abcC\dots Cdef$ veranschaulicht werden können.

Noch ist hervorzuheben, dass die isomeren Camphersäuren eine vollständige Reihe wirklich dargestellter Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen bilden. Eine derartige vollständige Reihe liegt nach van't Hoff¹⁾ nur in den isomeren Borneolen vor, doch ist die nach der Theorie vorauszusehende Vollständigkeit auch in diesem Falle fraglich. Das Vorkommen zweier asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Camphersäure setzt die gleiche Anzahl in dem Moleküle des Camphers voraus; die Borneole müssten demnach drei Kohlenstoffatome dieser Art enthalten, weil auch der Carbonylkohlenstoff beim Uebergang des Camphers in Borneol asymmetrisch wird. Dennoch scheint mir die Annahme van't Hoff's betreffs der möglichen Anzahl der Borneole zutreffend; die Asymmetrie des Campher-moleküles, wie auch die des Borneol-moleküles ist wahrscheinlich auf andere Ursachen zurückzuführen, als einzig auf die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome, weil die betreffenden Verbindungen einen doppelten Ringkern enthalten. Die weitere Begründung dieser Anschauung wird später an anderer Stelle erfolgen.

Die isomeren Camphersäuren stellen auch in einer anderen Hinsicht ein Beispiel, einzig in seiner Art dar; die gegenseitige Lage der an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Gruppen ist durch den Kohlenstoffring unverrückbar fixirt. Dazu bietet das Vorhandensein der beiden Carboxyle die Möglichkeit, diese Lage der einzelnen Gruppen zu bestimmen, was in den gesättigten Verbindungen mit offener Kette nur vermuthungsweise möglich ist. In der Weinsäurereihe z. B. lässt sich wohl die gegenseitige Reihenfolge voraussehen, welche die Gruppen H, OH, COOH an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen einnehmen, nicht aber mit der gleichen Sicherheit, welche correspondirende Lage sie einnehmen. Bei den Camphersäuren dagegen fällt die optische Isomerie mit der geometrischen Isomerie zusammen, und vermittelt der leicht oder gar nicht eintretenden Anhydrisirbarkeit lässt sich die Lage der Carboxyle und somit auch die Stellung der vierten Gruppe, die die vierte Valenz der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome sättigt, bestimmen. Leider ist zur Zeit die wirkliche Structur der Camphersäure²⁾ und somit auch die Natur dieser vierten Gruppe noch unbekannt.

¹⁾ Stereochemie von W. Meyerhoffer, S. 41.

²⁾ Vergl. Aschan, diese Berichte 27, 1445.

Es erübrigt mir noch, über diejenigen der 13 zur Zeit bekannten Camphersäuren zu sprechen, die in der obigen Darstellung keine Berücksichtigung gefunden haben. Eingangs wurde schon erwähnt, dass die in der Einleitung mit 1., 2., 3., 9., 11. und 12. bezeichneten Säuren wirkliche Isomere darstellen. Von den Uebrigen sind schon die Säuren 5. und 10., d. h. die Mesocamphersäure Wreden's und die von Jungfleisch aus *l*-Camphersäure dargestellte Säure, als Gemenge zweier verschiedenartig activen Säuren erkannt worden. Die Untersuchung der 5 übrigen Säuren: 4., 6., 7., 8 und 13. hat nun Folgendes ergeben.

Die zweite inactive Camphersäure von Chautard.

10 g *i*-Camphersäure (Paracamphersäure) wurden nach der Vorschrift Chautards (l. c.) in 20 g absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5 g concentrirter Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht (3 Stunden), bis eine mit Wasser versetzte Probe ein dickliches Oel abschied. Dieser Körper, welcher von Chautard nicht weiter untersucht wurde, wird durch Ausäthern leicht in fester Form erhalten. Er stellt eine Säure dar, und zwar liegt hier nach der Analyse ein saurer Ester der *i*-Camphersäure vor. Entsprechende Verbindungen der *d*-Camphersäure sind unlängst von Brühl¹⁾ und auch von Friedel²⁾ dargestellt worden.

Nach der ausführlichen Arbeit von Brühl (l. c.), wäre dieser Ester als Ortho-Aethylester der *i*-Camphersäure zu bezeichnen. Aus Ligroïn umkrystallisirt, stellt der Körper grosse glänzende Tafeln dar, welche bis 69—70° schmelzen. — Nach der Angabe Chautards wurde der rohe Ester langsam destillirt, wobei er in das Anhydrid der *i*-Camphersäure und den Diäthylester zerfällt. Die beiden Producte wurden durch Alkohol von einander getrennt, der Diäthylester durch Destillation gereinigt und mit einem Ueberschuss von concentrirter Kalilauge gekocht. Da er nach dreistündigem Kochen noch nicht in Lösung gegangen war, wurde Alkohol zugesetzt und weitere 3 Stunden gekocht, bis kein Aethylester mehr beim Zusatz von Wasser ausfiel. Säuren fällen jetzt aus der alkalischen Lösung eine ölige Säure, die bald erstarrt und nach Auflösen in Eisessig und Ausspritzen mit Wasser in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 95° krystallisirt. Nach der Analyse stellt diese Säure den weiten sauren Aethylester, den Alloäthylester der *i*-Camphersäure, dar. Sie zeichnet sich durch eine ganz auffallende Beständigkeit gegen concentrirte kochende Kalilösung aus, was nach der Arbeit von Brühl (a. a. O.) für die Alloester der *d*-Camphersäure besonders

¹⁾ Brühl, diese Berichte 25, 1797 ff.

²⁾ Friedel, diese Berichte 25, Ref. 107.

charakteristisch ist. Sie musste noch etwa 6 Stunden mit 20 procentiger Kalilösung gekocht werden, ehe sie verseift wurde: erst dann fiel beim Ansäuern die Säure von Chautard sogleich in fester, pulveriger Form aus. Nach Umkrystallisiren aus Wasser zeigte schon die Schmelzpunktsbestimmung, dass keine einheitliche Substanz vorlag. Die Säure fing an bei 184° zu sintern und erst bei 195° wurde sie völlig flüssig. Mit Acetylchlorid in der oben angegebenen Weise behandelt, liess sich die Säure leicht trennen in das Anhydrid der *i*-Camphersäure (Schmp. 221°) und in eine viel spärlicher auftretende und ebenfalls inactive, durch Sodalösung aus dem Reactionsproduct auflösbare Säure, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 191° und die Krystallform der *i*-Isocamphersäure zeigte. Aus dem Anhydride wurde die entsprechende Säure dargestellt, welche den Schmp. $202\text{—}203^{\circ}$ der *i*-Camphersäure zeigte. Dass die *i*-Isocamphersäure in der anderen Säure vorlag, wurde noch durch eine Löslichkeitsbestimmung und durch ihre beim Erhitzen sich vollziehende Umwandlung in das Anhydrid der *i*-Camphersäure constatirt (Schmelzpunkt des Anhydrids 221° , derjenige der daraus wieder dargestellten Säure $202\text{—}203^{\circ}$).

Chautard's zweite inactive Camphersäure ist demnach ein Gemisch, aus etwa $\frac{3}{4}$ *i*-Camphersäure und $\frac{1}{4}$ *i*-Isocamphersäure. Die Umwandlung der ursprünglichen *i*-Camphersäure in die letztgenannte vollzieht sich wahrscheinlich schon bei dem Kochen mit Schwefelsäure.

Die zweite inactive Camphersäure von Wreden.

Wreden giebt (l. c.) an, dass seine Mesosäure, mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht, in eine neue inactive Säure verwandelt wird, die gegen 160° schmilzt.

4 g Mesosäure (dargestellt durch Zusammenmischen gleicher Theile *d*-Camphersäure und *l*-Isocamphersäure) wurden während 62 Stunden mit 70 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.12) gekocht. Nach Stehen über Nacht hatten sich warzenförmige Krystalle abgeschieden, die nach dem Trocknen zwischen $135\text{—}160^{\circ}$ schmolzen. Aus der Mutterlauge erhielt man beim Verdunsten feine, bei 105 bis 112° schmelzende Nadeln, welche im Aeusseren der Wreden'schen Mesosäure ähnlich waren. Die ganze erhaltene Menge wurde zusammengemischt und nach dem Trocknen mit Acetylchlorid behandelt. Hierbei wurde sie wieder in *d*-Camphersäure (Schmelzpunkt des Anhydrids $120\text{—}121^{\circ}$, Schmelzpunkt der daraus erhaltenen Säure 186 bis 187°) und *l*-Isocamphersäure (Schmp. $171\text{—}172^{\circ}$), die wieder zu fast gleichen Theilen wiedergefunden wurden, getrennt.

Durch die Einwirkung der Salzsäure findet somit keine Veränderung des ursprünglichen Säuregemisches statt. Die von Wreden beobachtete Erhöhung des Schmelzpunktes beruht darauf, dass keine

einheitliche Substanz vorlag. Ich habe selbst manchmal gefunden, dass aus der Lösung desselben Gemisches compactere Krystalldrüsen zuerst abgeschieden werden, die einen Schmelzpunkt bis auf 154° haben und ziemlich stark rechtsdrehend sind, mithin grösstentheils aus *d*-Camphersäure bestehen.

Die bei 280° aus *d*-Camphersäure entstehende inactive Säure von Jungfleisch.

Nach Jungfleisch (l. c.) soll beim Erhitzen von gewöhnlicher Camphersäure mit wenig Wasser auf höhere Temperatur eine neue inactive oder fast inactive Säure entstehen, die anscheinend nicht weiter untersucht wurde.

Es wurden deshalb 10 g *d*-Camphersäure mit 4 g Wasser und (um die Säure besser aufzulösen) 4 g Eisessig auf 280° erhitzt. Der etwas gelbgefärbte Inhalt wurde zur Trockne verdampft und aus Wasser umkrystallisirt, wobei Mischkrystalle mit dem Aussehen und dem Schmelzpunkt (112°) der Wreden'schen Mesosäure erhalten wurden. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid liess sich die Säure in *d*-Camphersäure (Schmelzpunkt des Anhydrides $220-221^{\circ}$; Schmelzpunkt der daraus dargestellten Säure $186-187^{\circ}$) mit ihrem gewöhnlichen Drehungsvermögen und in *l*-Isocamphersäure (Schmp. 171 bis 172° ; Drehungsvermögen mit dem der *l*-Isocamphersäure übereinstimmend) trennen. Es lag also das gewöhnliche Umlagerungsgemisch vor.

Die inactive Camphersäure von Armstrong und Tilden.

Schon die Angaben Armstrongs und Tildens (l. c.) über die Schmelzpunkte der aus Terpentinöl mittelst eines Camphens und eines Camphers erhaltenen Camphersäure und des daraus durch Erhitzen erhaltenen Anhydrides lassen ziemlich bestimmt voraussagen, dass in dieser Säure die *i*-Camphersäure vorliegt. Die Säure schmilzt nämlich bei 202° , das Anhydrid bei 223° und die daraus regenerirte Säure wieder über 200° . Immerhin liegt, besonders betreffs des Anhydrids, eine Schmelzpunktdifferenz von 2° vor, und es schien mir deshalb geboten, auch diese Säure von neuem zu untersuchen.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Tilden, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, wurde ich in die Lage gesetzt, eines seiner aus dem Terpentinöl dargestellten Originalpräparate zu benutzen, und zwar den inactiven Campher, der dabei entsteht. Dieser Campher wurde nun mit Salpetersäure oxydirt. Hierbei entstand eine Säure, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 202° besass. Durch Acetylchlorid wurde sie quantitativ in das Anhydrid verwandelt, welches bei 221° schmolz (gleichzeitig schmolz eine am selben Thermometer befestigte

Probe reinen *i*-Camphersäureanhydrids, das aus gleichen Theilen *d*- und *l*-Camphersäureanhydrid dargestellt erhalten wurde). Das Anhydrid ergab wieder, mit Sodalösung gekocht, die ursprüngliche Säure (Schmp. 202—203°). Keine andere Säure liess sich während dieser Versuche in den Mutterlaugen auffinden.

Die Säure von Armstrong und Tilden ist demnach *i*-Camphersäure.

Die inactive Camphersäure von Marsh und Stockdale.

Es wurde nach der Vorschrift der genannten Autoren (l. c.) Pinenhydrochlorid (aus Rechts-Pinen) mit Kaliumacetat und Eisessig auf 250° erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser übergetrieben und die von Camphen durch Destillation getrennten, über 190° siedenden Fractionen, welche einen deutlichen Geruch nach Borneolacetat besaßen, mit alkoholischem Kali verseift und das (flüssige) Borneol mit Salpetersäure oxydirt. Die somit erhaltene, allerdings nur in kleiner Menge entstehende Säure wurde weiter von harzartigen Körpern durch Sodalösung befreit und nach dem Ausfällen und Trocknen mit Acetylchlorid behandelt. Hierbei entstand ein Anhydrid, das mittels Soda von den harzigen, nicht anhydrisirten Säuren befreit, bei 221° schmolz. Die daraus dargestellte Säure hatte den Schmp. 202—203° und die Krystallform der *i*-Camphersäure.

Die Säure von Marsh und Stockdale ist demnach auch als *i*-Camphersäure erkannt worden.

Um die Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen der Camphersäuren, die einen einfachen Kohlenstoffring enthalten, und einigen ihrer Derivate, deren Moleküle doppelringig sind, zu studiren, habe ich dargestellt und mit einander verglichen: die beiden Camphersäureanhydride und ihre racemische Form, die beiden Bromanhydride und ihre racemische Form, die beiden Camphansäuren und ihre inactive Verbindung und die beiden Chloranhydride der Camphersäuren. Eigenthümlich erscheint, dass alle diese Derivate, die aus der *d*-Camphersäure stammen, linksdrehend sind, während diejenigen aus der *l*-Camphersäure rechtsdrehend sind. Ueber diese Verbindungen werde ich später ausführlich berichten.

Betreffs der Anhydride der *d*- und *l*-Camphersäure mag schon jetzt erwähnt werden, dass dieselben ein eigenartiges Beispiel optischer Activität darstellen, indem sie in Chloroformlösung bei circa 20° ganz inactiv sind, aber in Benzollösung bei derselben Temperatur eine deutliche Drehung aufweisen. Es bildet diese Thatsache eine interessante Bestätigung der von van't Hoff ausgesprochenen Ansicht, dass trotz des Vorhandenseins asymmetrischer Kohlenstoffatome in einem

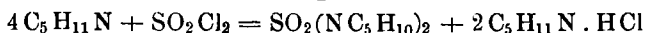
Körper gleichwohl keine Drehung zu beobachten sei¹⁾. »Dann aber wird wohl«, setzt der Autor fort, »durch jegliche Aenderung der Temperatur oder des Lösungsmittels . . . Drehvermögen erzeugt werden«. Dies ist nun der Fall mit den Anhydriden der beiden activen Säuren der Camphersäurereihe.

379. A. Töhl und F. Framm: Ueber das Sulfopiperidid und die durch Oxydation desselben entstehende Sulfo- δ -amidovaleriansäure.

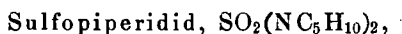
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Das Sulfurylchlorid²⁾, welches nach den Untersuchungen von Behrend³⁾ auf die secundären Aminbasen der Fettreihe unter Bildung von Sulfamidderivaten reagirt, wirkt auf das Piperidin in analoger Weise ein. Gemäss der Gleichung



erhielten wir das



indem wir in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 20 g Piperidin in etwa dem zehnfachen Volumen wasserfreien Aethers eine Lösung von 6 g Sulfurylchlorid in viel Aether unter fortwährendem

¹⁾ van't Hoff-Meyerhoffer, Stereochemie S. 73.

²⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Vorwurf des Hrn. Willgerodt zurückweisen, der sich darüber beklagt (diese Berichte 27, 590), dass ich Jodidchloride erhalten habe bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe, also nach einer bis dahin unbekanntem Reaction, die ich an einigen, gerade in meinem Besitz befindlichen jodirten Kohlenwasserstoffen prüfte, ohne über irgend ein Jodidchlorid indessen irgend welche näheren Angaben zu machen. Hr. Willgerodt schuldigt mich an, verschwiegen zu haben, dass das Sulfurylchlorid schon längst als Chlorirungsmittel für bestimmte organische und anorganische Körper verwandt worden ist, und giebt hierfür Literatur, allerdings sehr unvollständig an. Jeder kann nun in diesen Berichten 26, 2940, also wenige Seiten vor der Notiz »über eine neue Bildungsweise der Jodidchloride« (S. 2949), in der ersten von mir über Sulfurylchlorid publicirten Mittheilung den Hinweis auf die bereits bekannte chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids nicht nur, sondern auch eine vollständigere Literatur-Zusammenstellung lesen, als Hr. Willgerodt sie giebt. Für ganz selbstverständlich halte ich es, dass bei jeder folgenden kleinen Notiz, also auch heute, nicht die Literatur-Zusammenstellung wiederholt wird.

A. Töhl.

³⁾ Diese Berichte 17, Ref. 9 und Ann. d. Chem. 222, 116—136.