

buches, wie auch mit einer gleichen von sogen. gereinigter Galle. Alles dieses sind, worauf ich noch besonders aufmerksam gemacht haben möchte, Salze, die aus ihren wässrigen Lösungen durch concentrirte Alkalilauge abgeschieden werden.

Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass man von der erörterten Löslichkeit des Phenylhydrazins einmal praktischen Gebrauch machen können¹⁾, und diese Möglichkeit bestimmte mich, meine diesbezüglichen Beobachtungen ausser Zusammenhang mit anderen, vorweg weiteren Kreisen zugänglich zu machen.

Nachschrift.

Nach Abschluss des Manuscriptes der vorstehenden Mittheilung beobachtete ich noch, dass Phenylhydrazine ein dem erörterten gleiches Verhalten gegen eine wässrige Lösung von Natriumsalicylat zeigen. Dieses Salz ist aber aus seiner Lösung durch concentrirte Kalilauge nicht abscheidbar.

Schliesslich möchte ich nicht unterlassen, auf eine Analogie zwischen Phenylhydrazin und Phenolen aufmerksam gemacht zu haben. Solche ergibt sich daraus, dass gleich jener Base diese Verbindungen durch Vermittelung von Seife, salicylsaurem und kresotinsaurem Natrium, Kresolnatrium u. a. m. wasserlöslich werden. Die unter dem Namen Sapocarboll, Lysol, Solveol u. s. w. bekannten Desinfectionsmittel gehören in die Kategorie derartiger Lösungen.

405. L. Balbiano: Ueber die Oxydation der Camphersäure.

(Eingegangen am 25. Juli.)

In der letzten Abhandlung²⁾, die ich über diesen Gegenstand geschrieben habe, stellte ich fest, dass das Hauptproduct der Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur eine zweibasische Säure, $C_8H_{12}O_5$, sei, deren physikalische Eigenschaften, sowie ein mit 2 Molekülen Wasser krystallisirtes Calciumsalz ich damals beschrieben habe.

Ich habe jetzt unter den früher auseinandergesetzten Bedingungen³⁾ 1 kg Camphersäure oxydirt und habe 180 g des bei 100—140° ge-

¹⁾ z. B. bei Reactionen, bei welchen die Base aus irgend welchen Gründen nicht für sich und auch nicht z. B. in alkoholischer oder ätherischer Lösung angewandt werden darf.

²⁾ Rend. Acc. Lincei vol. II, Sem. II, S. 240.

³⁾ Rend. Acc. Lincei vol. I, S. 278.

trockneten Calciumsalzes der erwähnten Säure, d. h. ohne das Krystallisationswasser, erhalten und zugleich habe ich 450 g unveränderter Camphersäure zurückerhalten. Es haben sich folglich von den 550 g Camphersäure, welche oxydirt worden sind, 27 pCt. in die Säure $C_8H_{12}O_5$ verwandelt. Die Extraction der neuen Säure habe ich in folgender Weise modificirt:

Nachdem ich durch Destillation mit Wasserdampf die flüchtigen Säuren aus der durch Extrahiren mit Aether gewonnenen syrupösen Säurenmasse entfernt hatte, wurde die wässrige Lösung der festen Säuren mit Natron genau neutralisirt und zu der verdünnten und auf $60-80^\circ$ erhitzten Lösung eine kleine Menge einer 15 procentigen Chlorcalciumlösung hinzugesetzt. Die kleine Quantität Calciumoxalat, welche sich abgeschieden hatte, wurde abfiltrirt und in die klare Lösung ein Ueberschuss der Chlorcalciumlösung gegossen. Nachdem eine Zeit lang bis zum Sieden erhitzt wurde, begann die Ausscheidung des Calciumsalzes, $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$, welche sich beim Abkühlen der Masse vervollständigte. Um die Verwendung grosser Quantitäten Wasser bei der Krystallisation zu vermeiden, löste ich das ganze Calciumsalz in der gerade erforderlichen Quantität verdünnter Salzsäure auf, dann liess ich durch Neutralisation der heissen Lösung mit Natriumhydrat das Calciumsalz sich aufs Neue ausscheiden. Nachdem ich diese Operation mehrmals wiederholt hatte, erhielt ich es ganz rein:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5Ca, 2H_2O$.

Procente:	H_2O 13.74,	Ca 17.69,
Gef. » »	14.02, 14.07,	» 17.64, 17.90.

Die freie Base besitzt die in der citirten Abhandlung ³⁾ beschriebenen Eigenschaften:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5$.

Procente:	C 51.06,	H 6.38.
Gef. » »	51.03, 51.05,	» 6.90, 6.59.

Dimethyläther, $C_6H_{10}O(CO_2CH_3)_2$. Er wurde durch Sättigung einer Lösung von 30 g Säure in 36 g Methylalkohol mit trockener gasförmiger Salzsäure gewonnen, ohne die Erwärmung zu verhindern, die bei der Reaction erzeugt wird, und indem die Mischung 48 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde. Unter diesen Verhältnissen wandeln sich nur 55 pCt. der Säure in den Aether um und zwar ausschliesslich in den Dimethyläther.

Analyse: Ber. Procente:	C 55.55,	H 7.40.
Gef. » »	» 55.41,	» 7.64.

Dieser Aether ist eine dicke, farblose Flüssigkeit mit einem angenehmen harzigen Geruch und beissenden Geschmack; unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Er siedet unzersetzt bei 20 mm Druck bei einer Temperatur von $164^\circ-165^\circ$ (corr.).

Sein spezifisches Gewicht bei 15° auf Wasser von 15° bezogen ist 1.145. Abgekühlt auf -10° wird er klebrig, aber nicht fest.

Die unverändert gebliebene Säure wurde in das Calciumsalz verwandelt und durch fractionirte Krystallisation dieses Salzes wurde die Homogenität der zurückgebliebenen Säure festgestellt.

Wenn man den Dimethyläther mit der erforderlichen Quantität von Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung verseifte, damit sich das Salz $C_6H_{10}O < \begin{matrix} COOCH_3 \\ COONa \end{matrix}$ bilde, so wurde dagegen das neutrale Natriumsalz $C_6H_{10}O(CO_2Na)_2$ und unveränderter Aether gewonnen.

Um die Gegenwart eines alkoholischen Hydroxyls in der Säure $C_8H_{12}O_5$ nachzuweisen, wurden die Benzoyl- und Acetyl-derivate derselben dargestellt. Das Benzoylderivat, $C_6H_5(OC_7H_5O)(CO_2CH_3)_2$, wurde durch Erhitzen am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid gewonnen.

Es ist dies eine farblose, ölige Flüssigkeit mit angenehmem Geruch, welche bei ungefähr 200° bei 20 mm Druck siedet. Verseift mit Natriumalkoholat ergab es Benzoësäure und die durch das Calciumsalz charakterisirte Säure $C_8H_{12}O_5$.

Analyse: Ber. Procente: C 63.75, H 6.25.
Gef. » » 63.48, » 7.16.

Das Acetyl-derivat, $C_6H_5(OC_2H_3O)(CO_2CH_3)_2$, wurde durch Sieden des Methyläthers mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat am Rückflusskühler gewonnen. Es ist dies eine ölige Flüssigkeit mit einem ein wenig stechenden Geruch, welche bei 165—166° bei 22 mm Druck destillirt.

Analyse: Ber. Procente: C 55.81, H 7.47.
Gef. » » 53.58, » 7.47.

Durch Verseifung dieses Derivats mit Natriumalkoholat erhält man Essigsäure und die Säure $C_8H_{12}O_5$.

Reduction mittels Jodwasserstoffsäure.

Um diese Reaction auszuführen, wurde eine bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure angewendet. Die Säure $C_8H_{12}O_5$ wurde mit einem geringen Ueberschuss dieser Säure und mit etwas rothem Phosphor am Rückflusskühler sieden gelassen. Bei dieser Reduction wurden zwei Säuren gewonnen, die eine durch die Formel $C_8H_{12}O_4$, die andere durch die Formel $C_8H_{14}O_4$ ausgedrückt, welche sich mittelst des Calciumsalzes trennten. Das Salz $C_8H_{12}O_4Ca$ ist in kochendem Wasser fast unlöslich, während es sich in kaltem Wasser auflöst.

Für die Trennung ist nichts anderes zu thun, als die Mischung der beiden Säuren, durch Extraction mit Aether von der Jodwasser-

stoffsäure getrennt, mit Natriumhydrat genau zu sättigen und die Lösung der Natriumsalze mit einer 30procentigen Chlorcalciumlösung sieden zu lassen. Beim Sieden scheidet sich das Salz $C_8H_{12}O_4Ca \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ in kleinen, mikroskopischen, weissen, tafelförmigen Krystallen aus.

Analyse: Ber. Procente H_2O 17.50, Ca (entw.) 18.86.
 Gef. » » 16.83, 18.07, » 18.76, 18.78.

Die freie Säure $C_8H_{14}O_4$ krystallisirt aus auf 80° erhitztem Wasser in schönen, prismatischen, weissen, harten Krystallen. Wenn man die Säure in siedendem Wasser löst, so scheidet sie sich zuerst ölig aus und nachher, bei der Abkühlung, wandelt sie sich in eine krystallinische Masse um. Sie schmilzt bei 88° — 89° , ist in Essigäther und Wasser in der Wärme sehr leicht löslich, weniger dagegen in der Kälte, wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und in den Petroläthern (50° — 60°).

Analyse: Ber. Proc.: C 55.17, H 8.04.
 Gef. » » 54.95, 54.73, » 8.3, 8.37.

Ihre Zusammensetzung ist die einer Dimethyladipinsäure, aber ihre Eigenschaften stimmen nicht mit denen der $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Dimethyladipinsäure von N. Zelinsky¹⁾ überein, welche neuerdings wieder von J. Kitzing²⁾ dargestellt worden ist. Ich bin damit beschäftigt, die Synthese einer Isomeren dieser Dimethyladipinsäure zu versuchen, deren beide Methyle an dasselbe α -Kohlenstoffatom gebunden sind, um sie mit meiner Säure zu vergleichen; und ich hoffe, die Resultate dieser Untersuchung binnen Kurzem vorlegen zu können.

Die Mutterlauge, aus welcher das Calciumsalz sich beim Sieden abgeschieden hat, giebt, wenn sie mit Salzsäure versetzt und mit Aether extrahirt ist, eine Säure, welche man leicht rein haben kann, wenn man sie mehrmals aus einer Mischung von Essigäther, Benzol und Petroläther krystallisirt. Diese neue Säure krystallisirt in schönen, abgeplatteten Prismen, die im kalten Wasser wenig, etwas mehr im warmen löslich sind; dieselben sind ausserdem in Alkohol und Aether löslich, nur wenig in kaltem Benzol und Petroläther. Die Säure schmilzt ohne Zersetzung bei 163 — 164° (corr.).

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.
 Procente: C 55.81, H 6.97.
 Gef. » » 55.46, » 7.23.

Die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt hatten mich zuerst vermuthen lassen, dass ich die *cis*-Hexahydroisoptalsäure von Perkin³⁾ vor mir hätte; aber ich habe mich davon überzeugen müssen, dass sie nicht die vermuthete war, weil sie beim Sieden am

¹⁾ Diese Berichte 24, 3997. ²⁾ Diese Berichte 27, 1578.

³⁾ Chem. Soc. 1891, I, 798.

Rückflusskühler mit Acetylchlorid nicht das bei 187—189° schmelzende Anhydrid giebt, sondern unverändert bleibt.

Wenn die Säure $C_8H_{12}O_4$ mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und in der Hitze oxydirt wird, so verbrennt ein Theil zu Oxalsäure, während ein anderer Theil zu der Säure $C_8H_{12}O_5$ oxydirt wird, welche sowohl durch die Analyse als auch durch die Eigenschaften des Calciumsalzes charakterisirt wurde. Das Studium dieser beiden Säuren wird fortgesetzt werden, um weitere Rückschlüsse auf die Constitution der Camphersäure, von welcher sie herkommen, zu erlangen.

Istituto di chimica farmaceutica nella Ra. Università di Roma.

406. O. Dressel und R. Kothe: Ueber Sulfirungen in der Naphtalinreihe.

(II. Abhandlung.)

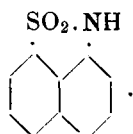
[Mittheilung aus dem allgemeinen Laboratorium der Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co.]

(Eingegangen am 19. Juli.)

Vor Kurzem haben wir über eine Untersuchung der Sulfirungsproducte einiger β -Naphtol- und β -Naphtylaminsulfosäuren berichtet ¹⁾. In der nachfolgenden Mittheilung möchten wir einige weitere Sulfirungsversuche in der Naphtalinreihe beschreiben, die, wie wir glauben, in mancher Hinsicht theoretisches Interesse beanspruchen dürfen.

1. Ueber Naphtsultamsulfosäuren.

Bei Versuchen über die Weitersulfirung solcher α -Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in *peri*-Stellung zur Amidogruppe enthalten, haben wir die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dass die hierbei entstandenen Producte die für aromatische Amidosulfosäuren charakteristischen Eigenschaften vollständig eingebüsst hatten; die Amidogruppe war in diesen Körpern durch die üblichen Reactionen nicht mehr nachzuweisen. Eine eingehendere Untersuchung ergab denn auch, dass in diesen Fällen die *peri*-Sulfogruppe mit der Amidogruppe unter Wasseraustritt und Ringschluss reagirt hatte, dass also in den Körpern Derivate der folgenden Verbindung vorliegen:



¹⁾ Diese Berichte 27, 1193.