

**649. Ossian Aschan: Ueber die Darstellung
des Bromcamphersäureanhydrids und der Lauronolsäure.**

(Eingegangen am 31. December.)

Die Lauronolsäure ist seit ihrer Entdeckung durch Woring¹⁾ in Fittig's Laboratorium²⁾ wenig untersucht worden, obwohl sie als ungesättigte Säure manches Interesse darbietet. Speciell dürfte ihre Spaltung durch Oxydationsmittel weitere Gesichtspunkte betreffend der noch nicht endgültig erledigten Frage nach der Constitution des Camphers ergeben, da die Säure, wie weiter unten gezeigt wird, in einfacher Weise, durch eine bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verlaufende Reaction, sowohl aus Bromcamphersäureanhydrid wie auch, schon bei Zimmerwärme, aus Bromisocamphersäure³⁾ entsteht, wobei Umlagerungen kaum anzunehmen sind. Die schwierige Beschaffung der Lauronolsäure hatte bis jetzt ihre Untersuchung verhindert. Soviel ich weiss, hat sich nur Reyher⁴⁾ damit beschäftigt, und mit wenig Erfolg, hauptsächlich weil es ihm am Ausgangsmaterial mangelte⁵⁾.

In einer im Sommer publicirten Mittheilung⁶⁾ habe ich angegeben, dass beim Kochen des Bromcamphersäureanhydrids mit Sodalösung, ausser der Camphansäurebildung, eine in normaler Weise⁷⁾ verlaufende Nebenreaction eintritt, wobei nicht unbedeutliche Mengen einer ungesättigten Säure entstehen; dass in dieser Säure die Lauronolsäure vorlag, wurde schon vermuthungsweise ausgesprochen. Nachdem ich mir nach Woringer Lauronolsäure durch trockne Destillation von Camphansäure dargestellt habe, konnte ich die Identität beider Verbindungen feststellen. Beide geben, nach dem von mir bei den Hydrobenzoësauren angegebenen Verfahren⁸⁾, ein und dasselbe Amid, $C_8H_{13}CONH_2$, das aus der concentrirten Lösung in krystallwasserhaltigen, stark glänzenden und an der Luft verwitternden Blättern

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Strassburg 1894.

²⁾ Ann. d. Chem. 227, 1.

³⁾ Ich habe nämlich jetzt die von mir viel gesuchte Bromisocamphersäure erhalten. Sie erleidet, mit $\frac{1}{2}$ Molekül in Wasserlösung behandelt, bei gewöhnlicher Temperatur zu 29 pCt. die Lauronolsäurespaltung.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation, Leipzig 1891, S. 51.

⁵⁾ Wegen einiger von mir früher (l. c.) angekündigten Versuche über die Oxydation von Lauronolsäure mit Kaliumpermanganat theilte mir kürzlich Hr. Dr. S. B. Schryver brieflich mit, er sei mit der Weiterführung der Reyher'schen Versuche beschäftigt, weshalb ich die weitere Arbeit in der angegebenen Richtung einstellte.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 2116.

⁷⁾ R. Fittig, diese Berichte 27, 2662.

⁸⁾ Ann. d. Chem. 271, 264.

(Schmp. 72^o) erhalten wird. In Chloroform aufgelöst und mit der berechneten Menge Brom behandelt, liefern beide Säuren ein und dasselbe Bromlacton, $C_9H_{13}BrO_2$, welches ausgeprägten Camphergeruch besitzt (Schmp. 187^o). Die aus Bromcamphersäureanhydrid erhaltene Lauronolsäure giebt schliesslich das nach Woringer besonders charakteristische Calciumsalz $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$, ebenso das Silbersalz, $C_9H_{13}O_2Ag$. An der Identität der beiden Verbindungen aus verschiedener Darstellung ist demnach nicht zu zweifeln.

Während dieser Arbeit habe ich einige Beobachtungen über das Verhalten der Camphansäure bei der trocknen Destillation gemacht, welche ich im Folgenden mittheile, da dadurch die Darstellung der Lauronolsäure nach dieser Methode wesentlich verbessert wird, besonders wenn man die Lauronolsäuremenge mitberechnet, die bei der in diesem Falle besonders empfehlenswerthen Art der Zersetzung des ursprünglichen Bromcamphersäureanhydrids durch Soda entsteht. Zunächst beschreibe ich eine Methode für die Darstellung des Bromcamphersäureanhydrids, wodurch die Ausbeute bis auf 70 pCt. erhöht werden kann, während ältere Methoden von Reyher¹⁾, von Rupe und Maull²⁾, von Auwers und Schnell³⁾, sowie von mir⁴⁾ höchstens 50 pCt. ergaben.

50 g reiner und im Vacuum sorgfältig getrockneter Camphersäure werden in einer untubulirten Retorte mit 105 g (2 Moleküle) Phosphor-pentachlorid vermischt; nachdem die bald eintretende erste Phase der Reaction (Anhydridbildung) vorüber ist, erwärmt man 2—3 Stunden in kochendem Wasserbade, bis das Phosphorchlorid verschwunden ist. Man befestigt nun das Rohr eines Kühlers, welches soweit ausgezogen ist, dass es etwa 4—5 cm in den Retortenhals hineingeführt werden kann, an der Retorte mittels aufgesetztem, dicken Gummischlauch (dieser Verschluss wird wenig von Brom angegriffen), versetzt den etwas erkalteten Retorteninhalte mit 44 g (1 Mol. + 4 g)⁵⁾ trockenem Brom und erwärmt bei kleiner Wasserbadöffnung unter schwachem Sieden, bis die Bromwasserstoffentwicklung (das Gas reisst anfangs etwas Brom mit, daher der kleine Ueberschuss), zu Ende ist; hierzu sind gewöhnlich 3—4 Stunden nöthig. Der gelblich gefärbte Retorteninhalte wird nach dem Erkalten in das 6—8fache Volumen kalten Wassers gegossen und damit unter Eiskühlung tüchtig umgeschwenkt,

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 26, 1201.

³⁾ Diese Berichte 26, 1525.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1640.

⁵⁾ Ich glaube, dass der früher angewandte grosse Ueberschuss ($1\frac{1}{2}$ Mol.) von Brom zu der Erniedrigung der Ausbeute wesentlich beigetragen hat, da das Product unter Kohlendioxydabsplattung zersetzt wird und die unerquicklichen Schmierer erzeugt, die die Reinigung sehr erschweren (vergl. Reyher, Dissertation S. 26).

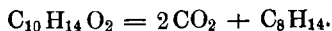
bis das Phosphoroxychlorid zersetzt ist, nachher in Aether aufgenommen und der Aether abdestillirt; oder man decantirt einfach die überstehende saure Lösung von dem dicköligem bromirten Chloride ab. Zu diesem giesst man nun 80 g Eisessig und 20 g Wasser zu und erwärmt vorsichtig am Wasserbade, wobei das Chlorid in einen Brei von Bromcamphersäureanhydrid zerfällt. Unter fortgesetztem Umschwenken und Erwärmen werden 150—200 g Wasser allmählich zugegeben; die Temperatur darf nicht über 70° steigen. Nach einer halben Stunde wird abgekühlt und einige Stunden stehen gelassen, um das aufgelöste Anhydrid abzuscheiden, nachher gut abgesaugt, mit etwas Alkohol gut umgerührt, wieder abgesaugt und schnell im Vacuum getrocknet. Das rückständige Anhydrid wiegt 46—48 g und stellt ein weisses, lockeres Pulver dar, das den Schmelzpunkt 214° besitzt und somit fast rein ist. Wegen seiner feinpulverigen Beschaffenheit eignet es sich vorzüglich zu der Lauronolsäuredarstellung. Will man das Anhydrid ganz rein haben, so krystallisirt man es einmal aus der 3—4fachen Menge kochenden Eisessigs um, woraus es sich beim Erkalten in grossen, derben Prismen fast vollständig abscheidet.

Um das rohe Bromcamphersäureanhydrid in Lauronolsäure resp. Camphansäure, die dann zur Gewinnung einer weiteren Menge jener Säure dient, zu verwandeln, erwärmt man es unter Luftpühler mit einer 15procentigen Sodalösung, die auf 100 g des Anhydrids 45 g Soda (etwas mehr als 1 Molekül) enthält, bis es in Lösung geht. Die filtrirte Lösung wird mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure, etwa 12 g concentrirter Schwefelsäure und 50 g Wasser versetzt, die Lauronolsäure mit Wasserdampf überdestillirt und nach Sättigen des Destillats mit Kochsalz zweimal ausgeäthert. Nach scharfem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers gewinnt man so eine besonders reine Säure, die ganz frei von Campholacton ist, da dieses gar nicht bei der Zersetzung entsteht und auch bei der Destillation nicht gebildet wird, weil die Lösung keine freie Mineralsäure enthält; man erhält nach vielen übereinstimmenden Versuchen 17 pCt. an Lauronolsäure oder 10 g auf die oben angegebene Menge des Materials berechnet.

Um die Camphansäure zu gewinnen, wird die kochende Destillationsflüssigkeit nachher auf etwa das doppelte Volumen mit heissem Wasser verdünnt und mit überschüssiger Schwefelsäure angesäuert, wobei jene ausfällt. Die nach 12 stündigem Stehen abfiltrirte und mit Wasser gewaschene Säure ist meistens etwas grau gefärbt und besitzt den Schmelzpunkt 193—195°. Sie kann nach dem Trocknen im Vacuum, wobei sie unter Abgabe des Krystallwassers zu einem weissen Pulver zerfällt, der Destillation unterworfen werden.

Je nach der Ausführung der Destillation ist die Ausbeute verschieden. Zunächst ist zu bemerken, dass die Operation nicht aus

einem mit Luft gefüllten Gefässe ausgeführt werden darf, wie es Woringer gemacht hat, weil hierbei eine Verharzung unter Grünfärbung eintritt, sondern im Kohlendioxydstrome. Auch darf man nicht zu schnell destilliren, da die Camphansäure in diesem Falle fast unzersetzt übergeht. Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass ausser der Lauronolsäurebildung (die Säure verwandelt sich hierbei zum kleineren Theil in das Campholacton) noch eine andere Reaction vor sich geht, nach der muthmaasslichen Formel:



Die Menge dieses Kohlenwasserstoffs ist, besonders bei sehr langsamer Destillation, nicht unbedeutend, und kann auf 30—35 pCt. der theoretischen Ausbeute steigen. Offenbar liegt hier der von Wreden¹⁾ durch Erhitzen von Camphansäure mit Wasser auf höhere Temperatur und bei trockner Destillation des camphansäuren Baryums erhaltene Körper C_8H_{14} vor, der später auch von Reyher²⁾, bei der Zersetzung des letztgenannten Salzes mit Wasser im Autoclaven, beobachtet wurde. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet nämlich bei 120—125° (Wreden giebt den Siedepunkt zu 118—120°, Reyher zu 122°), absorbiert Brom sehr energisch und verharzt allmählich an der Luft. Falls diese Voraussetzung richtig wäre, würde die trockne Destillation der Camphansäure eine bequeme Darstellungsweise für den Kohlenwasserstoff darbieten. Unter Benutzung der unten angegebenen Menge des Ausgangsmaterials leitet man in diesem Falle die Operation so, dass nur etwa 10 Tropfen des Destillats in der Minute übergehen und fast keine feste Substanz mitgerissen wird.

Für die Darstellung der Lauronolsäure werden je 10 g trockne, rohe Camphansäure aus einem kleinen Fractionirkolben destillirt, unter gleichzeitiger Durchleitung eines schwachen Kohlendioxydstroms. Die Einleitung geschieht vermittelst eines Rohres, das dicht über die Oberfläche der schmelzenden Säure ausmündet. Der Stiel des Kolbens mündet, ohne Anwendung eines Kühlers, direct in eine kalt gehaltene Vorlage. Bei Anwendung einer kleinen directen Flamme lässt sich die Operation gut regeln, am besten so, dass ein Tropfen Destillat auf je 4—5 Secunden übergeht. In dem Ableitungsrohr verdichtet sich ausserdem eine halbflüssige Masse von butterartiger Consistenz, deren Menge indess nicht zu gross werden darf, da die feste Substanz grösstentheils aus unzersetzter Camphansäure besteht. Nach beendigter Zersetzung bleibt nur ein kleiner Rückstand harziger Natur zurück; keine Kohle wird abgeschieden. Das vereinigte Destillat wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei Lauronolsäure, Campholacton und der genannte Kohlenwasserstoff übergehen,

¹⁾ Ann. d. Chem. 163, 330.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Leipzig 1891, S. 54.

das Destillat mit Soda zu alkalischer Reaction versetzt und die neutralen Producte mit Aether entfernt. Die alkalische Lösung dunstet man zu kleinerem Volumen ein, übersättigt unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure und nimmt die Lauronsäure in Aether auf. Sie bleibt nach Verdampfen des Lösungsmittels etwas gelbbraun gefärbt zurück und enthält Campholacton in kleiner Menge.

Aus 100 g Camphansäure entsteht bei gut geleiteter Destillation 24 g Lauronsäure, sowie 15 g indifferentes Destillat, das zu etwa ein Drittel aus Campholacton und zu zwei Drittel aus dem Kohlenwasserstoff besteht. Ausserdem erhält man aus der von der Wasserdampf-Destillation stammenden, rückständigen Lösung etwa 20 g unveränderter, allerdings ziemlich unreine Camphansäure zurück; diese Menge kann trotzdem zu einer erneuten Destillation verwendet werden. Ohne Berücksichtigung derselben beträgt die Ausbeute, auf die ursprüngliche Camphansäuremenge bezogen, 31 pCt. der theoretischen. Auf ursprünglich angewandtes Bromcamphersäureanhydrid, das bei der Zersetzung mit Soda rund 60 pCt. Camphansäure liefert, bezogen, beträgt die Ausbeute an Lauronsäure 24.6 pCt., oder unter Mitberechnung der früher erhaltenen Menge (17 pCt.), 41.6 pCt. der theoretischen Menge. Hierdurch ist die Lauronsäure zu einem allerdings nicht ganz leicht zu erhaltenden, aber doch zugänglichen Körper geworden.

Das Campholacton bleibt, nach dem Abdestilliren des Kohlenwasserstoffs, in ziemlich unreinem Zustande zurück.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

650. E. Winterstein: Berichtigung.

(Eingegangen am 12. December.)

Am Schlusse meiner Mittheilung über ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzcellulose im vorletzten Heft dieser Berichte habe ich angegeben, dass man aus *Boletus edulis*, *Agaricus campestris* und *Morchella esculenta* beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd stickstoffhaltige Pilzcellulosepräparate erhalten könne. Diese Angabe muss ich berichtigen. Die genannten Pilze liefern beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 180° allerdings einen im Wasser und starker Salzsäure unlöslichen Rückstand; derselbe ist aber keine unveränderte Pilzcellulose, wie aus seiner Löslichkeit in sehr verdünnter Salzsäure hervorgeht¹⁾.

¹⁾ Vergl. auch E. Gilson. Recherches chimiques sur la membrane cellulaire des Champignons Extrait de la Revue »La Cellule« t XI 1. fasc.