

ciren, dass die einen Vinyl, die anderen Aethylverbindungen sind. Und in der That vermag Cinchotin, das von Kaliumpermanganat ungleich dem Cinchonin sehr schwer angegriffen wird, Jodwasserstoff nicht zu addiren, während Cinchonin sehr leicht addirt.

Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst in den »Monatsheften«. Ihr seien die weiteren theoretischen Beobachtungen, die sich für die Constitution der Chinaalkaloide ergeben, vorbehalten.

G r a z, den 30. December 1894.

3. Ossian Aschan: Zur Kenntniss der Camphoronsäure und ihrer optischen Isomeren.

(Eingeg. am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Ueber die gewöhnliche Camphoronsäure weiss man, dass sie optisch activ und zwar linksdrehend ist¹⁾, aber die Grösse der Drehung ist meines Wissens noch nicht bestimmt worden. Wegen der Darstellung ihrer optischen Antipode und der racemischen Verbindung beider habe ich diese Messung vorgenommen, in einem für weisses Licht eingerichteten Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch. Das Drehungsvermögen wurde zu $[\alpha]_D = -26.9$ in 10 procentiger wässriger Lösung bei 19.5° gefunden. Die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser ergab Folgendes: 100 g Wasser lösen bei 20° 16.9 g der Camphoronsäure.

Die angewandte Camphoronsäure, die nach Obigem *l*-Camphoronsäure zu benennen ist, war in gewöhnlicher Weise aus dem syrupösen Rückstande nach der Oxydation des gewöhnlichen Camphers erhalten und zweimal aus Wasser umkrystallisirt, wonach ihr Schmelzpunkt constant wurde. Nachdem wurde sie 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Da der Schmelzpunkt der reinen dreibasischen Camphoronsäure, $C_6H_{11}(COOH)_3$, meistens zu niedrig angegeben wird, mögen einige Beobachtungen hierüber mitgetheilt werden.

Die Constanz des Schmelzens hängt viel von den Bedingungen ab, unter denen die Operation vorgenommen wird, da die Camphoronsäure bekanntlich bei höherer Temperatur Veränderungen erleidet. Meistens wird der Schmelzpunkt zu 154 — 156° gefunden; bei sehr raschem Erwärmen kann er sogar auf 162° steigen. Um einen Vergleich mit der unten beschriebenen *d*-Camphoronsäure zu ermöglichen, wurde immer in folgender Weise operirt. Die im Capillarrohr befindliche, fest eingedrückte Säure wurde erst in das auf 140° vor-

¹⁾ Handbuch der Stereochemie von Bischoff-Walden, S. 396.

gewärmte Bad eingetaucht und nun weiter erwärmt, so dass das Thermometer um 14° in der Minute stieg. Hierbei fing die Probe an bei 154° zu sintern, aber erst bei 158° trat Schmelzung unter Gasentwicklung ein. Die wieder erstarrte Probe schmolz nachher immer unter 130° , woraus hervorgeht, dass das Schmelzen nicht allein mit einer Wasserabspaltung verbunden ist.

d-Camphoronsäure.

Diese optisch isomere Camphoronsäure wurde aus den Rückständen gewonnen, die bei der Bereitung von *l*-Camphersäure aus *l*-Borneol (Lavendelöl-Borneol von Schimmel & Co. in Leipzig) in der salpeterauren Lösung schliesslich zurückblieben. Nachdem die Rückstände durch mehrmaliges Abtreiben im Wasserbade von Salpetersäure befreit waren, geschah die Verarbeitung hauptsächlich nach dem von Kachler und von Bredt für die gewöhnliche Camphoronsäure angegebenen Verfahren. Den dicken Rückstand löste man in nicht zu viel Wasser, setzte pulverisirtes Barythydrat bis zur alkalischen Reaction zu und filtrirte von unlöslichem Camphoronsäuresalz ab. Dieses wurde mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss angerührt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die nach dem Erkalten pulverisirbare Mischung von Camphoronsäure und Baryumchlorid wird nachher in einem Soxhlet-Apparat mit wasserhaltigem Aether erschöpfend extrahirt, der Aetherextract in wenig Wasser gelöst und mit Kalkmilch fast bis zur neutraler Reaction versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entstand eine dicke Fällung des Kalksalzes, die nach dem Absaugen ganz rein war, während die gelbgefärbte Mutterlauge sämtliche Verunreinigungen enthielt. Das Kalksalz wurde mittels wenig Wasser und concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschuss unter Erwärmen gelöst; aus der Lösung krystallisirte die *d*-Camphoronsäure in Form kleiner Nadelchen, die noch zweimal aus wenig Wasser umkrystallisirt wurden. Aus den Mutterlaugen wurde durch Extrahiren mit Aether noch eine Menge des kostbaren Materials gewonnen. Im Ganzen erhielt ich aus 90 g Linksborneol 6 g reine Camphoronsäure.

Die *d*-Camphoronsäure ist ihrem optischen Isomeren im Aeusseren durchaus ähnlich. Sie stellt feine, verwachsene Nadelchen dar, die auf Thon gestrichen zu einer mattglänzenden, asbestähnlich verfilzten Masse eintrocknen. In wasserhaltigem Aether ist sie leicht, in absolutem mässig löslich. Der Schmelzpunkt, in der oben angegebenen Weise bestimmt, zeigte dieselben Eigenthümlichkeiten wie derjenige der gewöhnlichen Camphoronsäure. Die Probe fing an bei 154° zu sintern und bei 158 — 159° trat Schmelzung unter Gasentwicklung ein; nachher schmolz die fest gewordene Probe wieder unter 130° .

Zur Analyse wurde die Säure im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_6$.

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.29, » 6.31.

Das Drehungsvermögen, in 10proc. Lösung bei 19.5° bestimmt, betrug $[\alpha]_j = + 27.05$. Die Wasserlöslichkeit bei 20° war die folgende: 100 g Wasser lösten 16.74 g *d*-Camphoronsäure. Hieraus ergibt sich die Gleichheit der aus *l*-Borneol erhaltenen Säure mit der gewöhnlichen Camphoronsäure, mit Ausnahme des Zeichens der optischen Drehung. Die Gleichheit bestätigte sich weiter aus der Analyse des Calciumsalzes, das aus der reinen Substanz nochmals in gewöhnlicher Weise mittels Kalkmilch dargestellt wurde. Es stellt eine weisse, krystallinische Fällung dar, die unter dem Mikroskope aus kleinen, stabförmigen Prismen mit büstenartiger Aggregatanbäufung an den Enden besteht. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet enthält die Substanz 8 Mol. Krystallwasser, die beim Erhitzen auf 210° entweichen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}O_6Ca_3 + 4 H_2O$.

Procente: H_2O 20.75.

Gef. » » 20.41.

Das an der Luft getrocknete Salz enthielt dagegen ebenso, wie Bredt¹⁾ für die Entsprechende Verbindung der gewöhnlichen *l*-Camphoronsäure angiebt, 12 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}O_6Ca_3 + 6 H_2O$.

Procente: H_2O 28.20.

Gef. » » 28.00.

Calciumbestimmung: Ber. für $C_9H_{11}O_6Ca_3$.

Procente: Ca 21.81.

Gef. » » 21.62.

Auch das Baryumsalz gleicht in Wasserunlöslichkeit und Aussehen gänzlich dem gewöhnlichen Camphoronsäure-Baryum.

i-Camphoronsäure.

Aus verschiedenen Gründen hatte es einiges Interesse, die racemische Verbindung der beiden optisch isomeren Camphoronsäuren kennen zu lernen. Erstens ist die Entstehung dieser Modification bei etwaigen synthetischen Versuchen, welche die künstliche Darstellung der Camphoronsäure bezwecken, zu erwarten. Andererseits gewinnt das Studium der Racemisirungserscheinung immer mehr an Interesse, weil es von vornherein unmöglich ist vorauszusehen, ob gegebenenfalls eine wahre racemische Verbindung oder aber ein inactives Gemenge entsteht; ich habe hierüber bei mehreren Derivaten der Campher-

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 253. Obige Resultate sind sämtlich, nach Bredt's Vorgehen, auf das halbe Mol. berechnet.

säuren einiges Material bereits gesammelt. In diesem Falle hat es sich ergeben, dass eine wirkliche Verbindung der beiden Camphoronsäuren entsteht, da die Eigenschaften der *i*-Camphoronsäure gänzlich von denen der Componenten abweichen.

Je 1.5 g der beiden activen Säuren wurden in 6 ccm Wasser gelöst und die auf 60° erwärmten Lösungen wurden zusammengemischt. Hierbei trat keine weitere Erwärmung ein. Beim Erkalten schied sich bald eine schwer lösliche Verbindung ab; die Krystallisation war nach 24 Stunden beendet. Diese Säure besitzt ein ganz anderes Aussehen wie die beiden Componenten. Sie stellt verhältnissmässig grosse, stark glänzende Krystalltafeln mit quadratischem Umriss dar, die bei langsamem Verdunsten der reinen wässrigen Lösung an der Luft bis zu einer Grösse von $\frac{1}{2}$ cm (Kantenlänge) erhalten werden können; zuweilen findet man unter dem Mikroskop auch dreieckig oder prismatisch ausgebildete Krystalle mit keilförmiger Abstumpfung. Der Schmelzpunkt liegt, in der angegebenen Art bestimmt, höher wie der der Componenten. Die Probe fängt erst bei 169° an zu sintern und bei 172° erfolgt die Schmelzung unter den gewöhnlichen Erscheinungen; nachher schmilzt die erkaltete Probe schon bei etwa 125°.

Die wässrige Lösung der Säure ist optisch inactiv. Die Löslichkeit beträgt bei 20° nur 3.72 g Substanz in 100 g Wasser¹⁾.

War die viel kleinere Löslichkeit der *i*-Camphoronsäure einigermaassen auffallend, so tritt die Ungleichheit bei den Baryumsalzen noch prägnanter hervor. Das neutrale Baryum Salz der racemischen Säure ist nämlich in Wasser leicht löslich und bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als glasartige, ganz harte Masse zurück, die wieder leicht in Wasser löslich ist, während bekanntlich die entsprechende Baryumverbindung der gewöhnlichen, sowie auch die der *d*-Camphoronsäure sogar in kochendem Wasser fast unlösliche Niederschläge darstellen.

¹⁾ Die Löslichkeit wurde für die Camphoronsäuren so bestimmt, dass man die Säuren während 35 Stunden mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser bei 20° stehen liess. Die abfiltrirte und abgewogene Lösung wurde so lange in kochendem Wasserbade verdunstet, bis sich nichts mehr auf ein aufgesetztes, kaltes Uhrglas condensirte, und nachher über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet. Da die Temperatur während dem ersten Stehen etwas um 20° variirte, sind die Resultate nicht ganz genau. Bei der Wichtigkeit der Löslichkeit als physikalisches Erkennungsmerkmal wäre es angemessen, die Art der Bestimmung immer anzugeben, da die Resultate nach meiner Erfahrung, besonders bei leichter löslichen Substanzen, bisweilen sehr abweichend ausfallen können, wenn verschiedenartig gearbeitet wird.

Unentschieden bleibt bis auf Weiteres, ob die *t*-Camphoronsäure mit der von W. Thiel in J. Wislicenus' Laboratorium dargestellten, sog. Isocamphoronsäure, die bei 167—168° schmilzt und auch ein in Wasser lösliches Baryumsalz bildet¹⁾, identisch ist.

An die obige Mittheilung anknüpfend, möchte ich vorläufig über einige Versuche berichten, die ich mit der gewöhnlichen Camphoronsäure angestellt habe, um möglicherweise neue Spaltungsproducte einfacher Art aus derselben zu gewinnen.

Zunächst habe ich ein Bromderivat der Camphoronsäure von der Formel $C_9H_{11}BrO_5$ dargestellt. Dieser Körper, der ganz ähnlich aus jener, wie Bromcamphersäureanhydrid aus Camphersäure entsteht, wird erhalten durch die Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Gemisch von Phosphoroxychlorid und dem Chlorid der dreibasischen Camphoronsäure, welches 3 Mol. Phosphorpentachlorid mit der Säure bilden. Die Bromirung erfolgt, obwohl ziemlich langsam, sowohl auf dem Wasserbade in offenem Gefässe, wie auch im geschlossenen Rohr bei 100—120°. Von Phosphoroxychlorid durch Umschütteln mit kaltem Wasser befreit, bildet das bromirte Säurechlorid einen festen Körper, der nur schwierig von Wasser zersetzt wird. Er wurde in Aether aufgenommen und nach Entfernung des Lösungsmittels durch kurzes Erhitzen mit Ameisensäure (spec. Gew. 1.2) auf dem Wasserbade zersetzt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich, falls die Lösung genügend concentrirt war, fast die ganze Menge des neuen Körpers in guter Ausbeute aus. Er krystallisirt aus Ameisensäure (die sich also auch in diesem Falle als ein vorzügliches Lösungsmittel für bromirte Säuren bewährte²⁾) in wasserhellen kleinen Rhomboëdern, oder aus wasserfreiem Benzol in derben, dicken Blättern, die bei 158° schmelzen.

Vorläufig betrachte ich den Körper, seiner Bildungsweise nach, als eine bromirte Anhydridsäure, $C_9H_{10}Br[(CO)_2O]COOH$. Sie hat die Eigenschaften einer Säure, die sich leicht in Soda auflöst, doch wird sie dabei momentan verändert, indem das Brom vollständig herausgenommen wird, unter Bildung einer in Wasser löslichen Säure (Lactonsäure?), die in schönen, grossen Prismen krystallisirt und bei 208—209° nach einmaligem Umkrystallisiren schmilzt. Vielleicht liegt darin die α -Oxycamphoronsäure von Kachler³⁾ vor. Bei kurzem Erhitzen auf höhere Temperatur verwandelt sich diese Säure in eine andere, in Wasser schwierig lösliche Säure.

Von kaltem Wasser wird die bromirte Anhydridsäure nur langsam angegriffen, beim Kochen löst sie sich unter Bromwasserstoffabspaltung

¹⁾ Diese Berichte 26, 926.

²⁾ Ossian Aschan, Ann. d. Chem. 271, 266. ³⁾ Monatshefte 1888, 711.

leicht auf und wird dabei grösstentheils in die oben erwähnte, bromfreie Säure verwandelt. Daneben entsteht eine andere, in Wasser etwas schwieriger lösliche und daraus schön krystallisirende Säure, die über 240° schmilzt und möglicherweise die β -Oxycamphoronsäure Kachler's (l. c.) darstellt. Die beiden Säuren können mittels ihrer Baryumsalze von einander getrennt werden.

Auch in anderer Weise zeigt sich die bromirte Anhydridsäure als besonders umsetzungsfähig. Mit Anilin übergossen geht sie, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in eine Anilsäure über, die bei 236° schmilzt, dabei ein in Soda unlösliches Anil (Schmp. $171-172^{\circ}$) liefernd. Beim Uebergiessen des letztgenannten mit alkoholischem Natron scheint eine andere Anilsäure wie die ursprüngliche zu entstehen. Auch mit Ammoniak setzt sich die ursprüngliche bromirte Säure leicht um. Zu bemerken ist, dass die angegebenen Schmelzpunkte nur unter Reserve mitgetheilt werden, da ich für die Vorarbeiten nur eine kleine Menge Camphoronsäure vorrätzig hatte und die Versuche mit wenig Material ausgeführt wurden.

Soviel ist hieraus doch zu ersehen, dass sich die bromirte Anhydridsäure dem Bromcamphersäureanhydrid sehr ähnlich verhält, nur mit dem Unterschiede, dass sie ein freies Carboxyl enthält, wodurch die Umsetzungen viel leichter verlaufen.

Speciell werde ich bei der Weiterführung der Arbeit meine Aufmerksamkeit auf die entstehenden bromfreien Säuren richten und besonders ihre Spaltung durch Oxydationsmittel studiren. Auch Versuche zur weiteren Bromirung des Camphoronsäurechlorids sind im Gange.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

4. N. Demjanoff: Ueber das Methyltrimethylen.

(Eingegangen am 5. Januar; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Zur Darstellung des Methyltrimethylens diente das Dibrombutan von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Das letztere wurde von mir erhalten zuerst aus den Producten der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyldiamin, dann aus dem β -Butylenglycol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, welches ich aus Aldol darstellte ¹⁾. Dasselbe Dibrombutan erhielt später Stauss ²⁾ nach der ersteren der oben genannten Methoden, nach der letzteren erhielt es vor Kurzem

¹⁾ N. Demjanoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. [1], 24, 346. Diese Berichte 25, Ref. 912.

²⁾ W. Stauss, Ueber eine Pentamethyldicarbonensäure und Monocarbonensäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1894.