

einstimmen. Die Analyse von Dr. Hiepe ergab folgende Zusammensetzung:

Ber. für $C_{14}H_6Br_2O_4$.

Procente: C 42.21, H 1.51, Br 40.2.

Gef. » » 42.22, » 1.60, » 40.8.

Zum Vergleich wurde das Dibrommonoresorcinphtaleïn nach Baeyer dargestellt. Die aus reinem Eosin durch kurzes Erhitzen mit 8 Theilen 50 procentiger Natronlange auf 140° und Ansäuern der mit Wasser verdünnten alkalischen Flüssigkeit erhaltene Säure zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren ebenfalls den Schmelzpunkt 224° . Sie wurde dann in gleicher Weise condensirt und lieferte dasselbe Dibromxanthopurpurin mit den gleichen Eigenschaften.

Höchst a. M. Centrallaboratorium der Farbwerke vormals
Meister, Lucius & Brüning.

68. J. Bredt: Ueber Camphoronsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

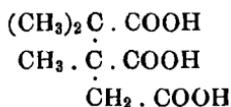
(Eingegangen am 21. Februar.)

Die vorläufige Notiz des Hrn. Aschan in Heft 1 dieser Berichte S. 20 über »Bromderivate der Camphoronsäure« veranlasst mich, einen kurzen Auszug aus einer grösseren, gemeinschaftlich mit Hrn. Arntz ausgeführten Arbeit zu geben, welche sich augenblicklich als Dissertationsschrift im Druck befindet.

Seit dem Jahre 1884 habe ich mich mit der Untersuchung der Camphoronsäure beschäftigt. Zunächst ¹⁾ habe ich dargethan, dass diese Säure nicht, wie damals allgemein angenommen wurde, zu den zweibasischen, dreiatomigen Verbindungen zu zählen ist, sondern dass sie drei Carboxyle enthält. In Gemeinschaft mit Dr. Helle habe ich dann gezeigt ²⁾, dass die Camphoronsäure bei der trockenen Destillation gespalten wird in:

1. Isobuttersäure, 2. Trimethylbernsteinsäure, 3. Kohlensäure,
4. Wasser, 5. Kohle;

Daraus wurde der Schluss gezogen, dass der Camphoronsäure wahrscheinlich die folgende Constitutionsformel zukommt:



¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 251.

²⁾ Diese Berichte 26, 3048.

Die neueste Untersuchung des Hrn. Arntz erstreckt sich nun auf folgende Derivate dieser Säure:

1. Anhydrocamphoronsäure-Chlorid.
2. Camphoronsäure-Methylester.
3. Anhydrocamphoronsäure-Anilid.
4. Brom-Anhydrocamphoronsäure-Chloride.
5. Brom-Anhydrocamphoronsäure.
6. Brom-Anhydrocamphoronsäure-Methylester.
7. Oxycamphoronsäure und Camphoronsäure.

Bei dieser Untersuchung wurde annähernd ein Kilo reiner Camphoronsäure verarbeitet. Die meisten der nachfolgend mit möglichster Kürze beschriebenen Verbindungen wurden in gut ausgebildeten Krystallen erhalten und von Hrn. Privatdozent Dr. Fock in Berlin gemessen. Selbstverständlich sind alle diese Körper auf das Sorgfältigste analysirt worden.

Das theoretisch bemerkenswerthe Endresultat dieser Untersuchung besteht in der Erkenntniss, dass die sog. α -Oxycamphoronsäure zu der β -Oxycamphoronsäure in derselben Beziehung steht, wie ein Lacton zu der entsprechenden Oxysäure. Die nähere Begründung dieser Annahme, sowie die Erklärung der verschiedenen, im Verlauf der Arbeit beobachteten Isomerieverhältnisse behalte ich mir für die demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung vor.

1. Anhydrocamphoronsäure-Chloride, $C_6H_{11} \begin{matrix} (CO)_2O \\ COCl \end{matrix}$.

Ausgehend von dem bekannten Halbanhydrid der Camphoronsäure: $C_6H_{11} \begin{matrix} (CO)_2O \\ COOH \end{matrix}$, haben wir dasselbe mit einem Molekül Phosphor-pentachlorid in Reaction gebracht. Es entstehen zwei isomere Monochloride der Camphoronsäure:

α -Anhydrocamphoronsäure-Chlorid; bereits von Kachler erhalten; Schmp. 131° ; in Aether schwer löslich.

β -Anhydrocamphoronsäure-Chlorid; mit dem α -Chlorid isomer und bisher nicht bekannt. Schmp. $38-39^\circ$; leicht löslich in Aether und Benzol. Es bildet schöne rhombische Krystalle und wurde gemessen.

Das α -Chlorid siedet unter 13 mm Druck bei $164-165^\circ$ und geht dabei grösstentheils in β -Chlorid über, welches unter 10 mm Druck bei 151° siedet.

2. Methylester der Camphoronsäure.

A) Camphoronsäure-Trimethylester, $C_6H_{11}(COOCH_3)_3$, wurde nach dem gebräuchlichen Verfahren aus Camphoronsäure mit Methylalkohol und Salzsäure erhalten. Sdp. 155° bei 12 mm Druck.

B) Camphoronsäure-Dimethylester, $C_6H_{11} \left\langle \begin{array}{l} (COOCH_3)_2 \\ COOH \end{array} \right.$

bildet sich a) bei der vorstehend angegebenen Darstellungsweise des Trimethylesters in überwiegender Menge b) aus dem α -Anhydrocamphoronsäure-Chlorid vom Schmelzpunkt 131° bei der Einwirkung von Methylalkohol oder Natriummethylat.

C) Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester, $C_6H_{11} \left\langle \begin{array}{l} COOCH_3 \\ (CO)_2O \end{array} \right.$. Bei der Destillation des Dimethylesters entstehen durch Abspaltung von Methylalkohol zwei isomere Monomethyl-Anhydridester¹⁾.

α -Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester ist in Aethyläther schwer löslich und krystallisirt aus Methylalkohol in schönen rhombischen Krystallen, welche gemessen wurden. Schmelzpunkt 138° . Siedep. $166-167^\circ$ bei 12 mm Druck.

β -Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester ist in Aethyläther leicht löslich, krystallisirt aus Methylalkohol in rhombischen Krystallen, welche gemessen wurden. Schmp. 45° . Sdp. 156° bei 10 mm Druck.

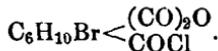
Dieser Ester entsteht auch aus dem vorher erwähnten β -Anhydrocamphoronsäure-Chlorid durch Umsetzung mit Methylalkohol.

D) Saurer Camphoronsäure-Monomethylester, $C_6H_{11} \left\langle \begin{array}{l} COOCH_3 \\ (COOH)_2 \end{array} \right.$. Der β -Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester geht schon beim Stehen mit Wasser in der Kälte in den sauren Monomethylester über, der in Nadeln krystallisirt und bei $125-126^\circ$ schmilzt. Dagegen ist es bisher nicht gelungen, aus dem α -Anhydromonomethylester einen sauren Ester zu gewinnen.

3. Anhydrocamphoronsäure-Anilid, $C_6H_{11} \left\langle \begin{array}{l} (CO)_2O \\ CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$.

Durch Umsetzung sowohl des α - wie des β -Anhydrocamphoronsäure-Chlorids mit Anilin entsteht anscheinend dasselbe Anilid, welches aus heissem Benzol umkrystallisirt bei $202-203^\circ$ schmilzt.

4. Brom-Anhydrocamphoronsäure-Chloride,



Erhitzt man α - oder β -Anhydrocamphoronsäure-Chlorid mit der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr auf 120° , so erhält man in beiden Fällen dieselben Producte in annähernd gleicher Aus-

¹⁾ Hjelt (Kamforonsyras Amider Helsingfors 1879) hat bei der Destillation des Diäthylesters der Camphoronsäure ebenfalls das Auftreten von zwei isomeren Monoäthylestern beobachtet.

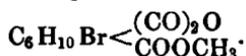
beute¹⁾. Es entsteht ein in Aether schwer lösliches und ein in Aether leicht lösliches bromirtes Chlorid. Bisher ist es uns nicht gelungen, das in Aether leicht lösliche Chlorid in reinem Zustand zu gewinnen, da es nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei der Destillation im Vacuum geht dasselbe theilweise in das in Aether schwer lösliche bromirte Chlorid über. Letzteres wurde nach wiederholtem Auswaschen mit Aether aus Benzol umkrystallisirt und in wohl ausgebildeten monosymmetrischen Krystallen erhalten, welche gemessen worden sind. Schmp. 168°. Durch Kochen mit Wasser geht dieses bromirte Chlorid in die von Kachler als α -Oxycamphoronsäure bezeichnete Verbindung über, während die Bildung der β -Oxycamphoronsäure hierbei nicht beobachtet wurde.

Dagegen entsteht aus dem vorerwähnten, in Aether leicht löslichen, bromirten Chlorid neben α -Oxycamphoronsäure eine beträchtliche Menge von β -Oxycamphoronsäure. Weitere Versuche werden dahin gerichtet sein, auch das leicht lösliche bromirte Chlorid in reinem Zustand zu gewinnen.

5. Brom-Anhydrocamphoronsäure, $C_6H_{10}Br \left\langle \begin{array}{l} (CO)_2O \\ COOH \end{array} \right.$

Das bei 168° schmelzende, in Aether schwer lösliche, bromirte Chlorid liefert beim Erhitzen mit Eisessig die bromirte Anhydrocamphoronsäure als ein weisses Pulver, welches sich aus Eisessig umkrystallisiren lässt und den Schmp. 154° zeigt.

6. Brom-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester,



Bei Einwirkung von Methylalkohol auf das bei 168° schmelzende bromirte Chlorid bilden sich zwei isomere Monomethylester, deren Entstehung von den innegehaltenen Reactionsbedingungen abhängt.

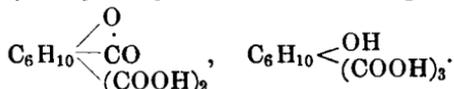
Wird das bromirte Chlorid mit Methylalkohol gekocht und dann die klare Lösung schnell abgekühlt, so scheidet sich ein Ester in glänzenden Blättchen ab, welcher bei 100° schmilzt und unter einem Druck von 15 mm bei 177° siedet. Aus Aether krystallisirt die Verbindung bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in sehr schön ausgebildeten rhombischen Krystallen, welche gemessen wurden. Trennt man diese Krystalle nicht sofort, wie vorher angegeben wurde, von

¹⁾ In entsprechender Weise habe ich auch reines Camphersäurechlorid vom Sdp. 140° bei 10 mm Druck mit der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr in Bromcamphersäurechlorid (Sdp. 175° bei 15 mm, 170—171° bei 13 mm Druck) fast quantitativ übergeführt. Aus diesem Bromcamphersäurechlorid, ebenso wie aus dem Camphersäurechlorid selbst, wurden die Umsetzungsproducte mit Alkohol, Ammoniak, Anilin etc. gewonnen und sollen demnächst beschrieben werden.

den Mutterlaugen, oder versetzt man den reinen, bei 100° schmelzenden Ester mit salzsäurehaltigem Methylalkohol und lässt damit stehen, so löst er sich wieder auf. Beim Verdunsten des Methylalkohols scheidet sich dann ein isomerer Brom-Anhydrocamphoronsäure-Monomethylester aus, welcher in Aethyläther ziemlich schwer löslich ist und daraus in schönen rhombischen Krystallen erhalten und gemessen wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°. Dieser bromirte Methylester zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum unter Abspaltung von Brommethyl und liefert das bei 136—137° schmelzende, von Kachler so genannte α -Oxycamphoronsäure-Anhydrid. Das Verhalten dieses bromirten Methylesters ist also dasselbe, wie das eines in γ -Stellung bromirten Esters. So spaltet z. B., wie ich früher gezeigt habe¹⁾, γ -Bromisocaproonsäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}_5$, beim Erhitzen Bromäthyl ab unter Bildung des Isocaprolactons, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}$.

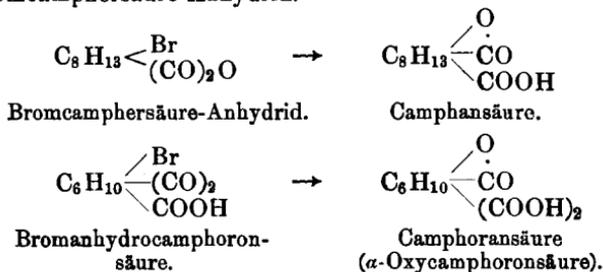


7. α - und β -Oxycamphoronsäure. Camphoronsäure,



Beim Bromiren der lufttrocknen Camphoronsäure erhielt Kachler²⁾ zwei Säuren, welche er als α - und β -Oxycamphoronsäure bezeichnete. Das nähere Studium dieser Säuren lehrte, dass die α -Säure zweibasisch, die β -Säure dagegen dreibasisch ist. Einen Grund für die verschiedene Basicität beider Verbindungen wusste Kachler nicht anzugeben.

Unsere Untersuchung hat nun ergeben, dass die α -Säure eine Lactonsäure ist, in welche die β -Säure übergeführt werden kann, und dass die α -Säure zu der im Vorhergehenden erwähnten Brom-Anhydrocamphoronsäure in demselben Verhältniss steht, wie die Camphansäure zum Bromcamphersäure-Anhydrid.

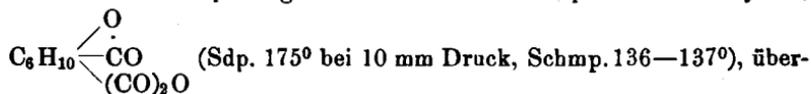


Es folgt hieraus, dass die Kachler'sche Bezeichnung α - und β -Oxycamphoronsäure die Beziehung dieser beiden Verbindungen in unrichtiger Weise zum Ausdruck bringt. Ich schlage daher vor, die α -Oxycamphoronsäure entsprechend der Camphansäure Camphoran-

¹⁾ Diese Berichte 19, 514.

²⁾ Wiener Monatshefte 9, 708.

säure zu benennen. Dass die Camphoransäure das Lacton der Kachler'schen β -Oxycamphoronsäure ist, ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit daraus, dass diese β -Oxysäure bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in Camphoransäureanhydrid,



geht. Die Camphoransäure entsteht ferner beim Kochen der Bromanhydrocamphoronsäure mit Wasser in analoger Weise wie aus Bromcamphersäureanhydrid sich Camphansäure bildet. Eine weitere Bildungsweise des Camphoransäureanhydrids aus Brom-Anhydrocamphoronsäure-Methylester, welche unter Abspaltung von Brommethyl erfolgt, ist vorher bereits angeführt und mit analogen Vorgängen der Lactonbildung verglichen worden.

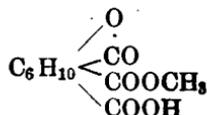
Methylester der Camphoransäure.

Bei Einwirkung von Salzsäure auf die methylalkoholische Lösung der Camphoransäure bildet sich entsprechend der zweibasischen Natur dieser Säure ein Mono- und ein Dimethylester.



krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei 111° schmelzen. Dieser Dimethylester bildet sich auch als Nebenproduct bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das bei 168° schmelzende Brom-Anhydrocamphoronsäurechlorid. Er krystallisirt aus Methylalkohol in rhombischen Krystallen, welche gemessen wurden.

Saurer Camphoransäure-Monomethylester,



bildet sich neben dem neutralen Ester mit Alkohol und Salzsäure. Er ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus mit einem Molekül Krystallwasser in schönen rhombisch-sphenoïdisch-hemiëdrischen Krystallen, welche gemessen wurden. Schmp. $81\text{--}83^\circ$. Bei 100° entweicht das Krystallwasser. Der Ester schmilzt wasserfrei bei 157° und bildet, aus Aethyläther krystallisirt, wohl ausgebildete tetragonale Krystalle, welche ebenfalls gemessen wurden. Derselbe Monomethylester bildet sich, wenn man Camphoransäureanhydrid mit Methylalkohol einige Zeit in der Kälte stehen lässt. Beide Verbindungen erwiesen sich sowohl in ihren Eigenschaften als auch krystallographisch als identisch.