

habe. Jene Reaction wandte ich, wie aus zwei früheren Publicationen¹⁾ hervorgeht, bei der Ausarbeitung einer rationellen Darstellungsmethode des gewöhnlichen Bromcamphersäureanhydrids an. Letztere führte zu dem bisher unbekanntem Camphersäuredianilid, worüber ich in einer ausführlichen Abhandlung, welche meine Beobachtungen betreffs verschiedener Verbindungen der Camphersäurereihe enthalten soll, zu berichten beabsichtige. Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Dianilids mag nunmehr Folgendes mitgetheilt werden.

Wenn zu einer ätherischen Lösung des *d*-Camphersäurechlorids etwas mehr als die berechnete Menge (2 Mol.) von in wenig Aether aufgelöstem Anilin unter Kühlung zugegeben wird, so entsteht ein Krystallbrei, woraus Wasser das Anilinchlorhydrat auflöst. Die ätherische Lösung lässt innerhalb einiger Tage das schwer lösliche *d*-Camphersäuredianilid, $C_8H_{14}(CO \cdot NH C_6H_5)_2$, fast vollständig auskrystallisiren. Der Körper ist in den meisten Solventien sehr schwierig löslich. Aus kochendem Eisessig erhält man ihn rein in asbestähnlichen feinen Nadeln, die bei 226^0 schmelzen; die Analyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung. Die ursprüngliche ätherische Mutterlauge enthält leicht lösliche Nebenproducte.

Aus den übrigen Camphersäuren wurden die Dianilide in ähnlicher Weise dargestellt. Die Verbindung aus *l*-Camphersäure schmilzt ebenfalls bei 226^0 und ist ihrem optischen Antipoden durchaus ähnlich. Die Dianilide der beiden optisch isomeren Isocamphersäuren schmelzen niedriger (bei 201^0) und sind in Alkohol resp. Eisessig viel leichter löslich. Weiteres, besonders über die beobachteten Racemationserscheinungen, wird in der ausführlichen Abhandlung mitgetheilt.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

118. P. Jannasch und M. Weiler: Ueber die Oxydationsproducte des Isodurols.

II. Mittheilung.²⁾

(Eingegangen am 21. März.)

Die zweibasischen Säuren.

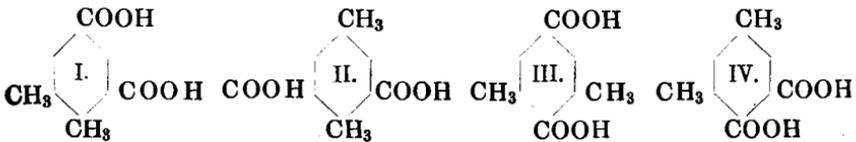
Die Darstellung isomerer Trimethylbenzoësäuren, worüber wir früher berichteten, erfolgte durch Oxydation des Isodurols mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr und die Trennung der hierbei entstehenden drei einbasischen Säuren von den homologen Carboxylderivaten durch Destillation im Dampfströme. Der nicht

¹⁾ Diese Berichte 26, 1639; 27, 3504.

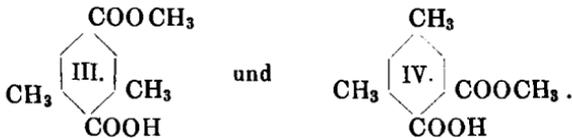
²⁾ cf. I. Mittheilung, diese Berichte 27, 3443.

mit den Wasserdämpfen übergende Säureantheil wurde nun abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, durch Zinn und Salzsäure reducirt, zur weiteren Reinigung mit Doppelspath gekocht und aus der filtrirten Kalksalzlösung wieder mit Salzsäure gefällt. Die so gewonnene Säuremenge war noch schwach bräunlich gefärbt. In Ligroin oder Benzol erwies sich das Präparat als schwer, in Alkohol hingegen als leicht löslich. Aber alle diese Lösungsmittel oder Gemische derselben konnten nicht zu einer Trennung benutzt werden. Aus Aceton endlich, worin sich die Säure leicht löste, schied sie sich nach dem Zusatz von Wasser bis zur Trübung und Erhitzen bis zur Wiederlösung beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt aus, besass indessen einen in weiten Grenzen liegenden Schmelzpunkt. Auch das Baryt-, Kalk- und Ammonsalz waren vollständig ungeeignet, das vorliegende complicirte Säuregemisch zu trennen. Als wir bereits die Möglichkeit einer Trennung desselben bezweifelten, führte uns auch hier wie früher bei den einbasischen Säuren¹⁾ die Esterificationsmethode von V. Meyer zum Ziele.

Theoretisch denkbar sind die folgenden vier Dicarbonsäuren:



von denen die beiden ersten neutrale, die beiden letzten aber saure Ester bilden mussten:



Die vereinigten ersten und desgleichen letzten Krystallisationen der Säure aus wässrigem Aceton wurden gesondert esterificirt. Die ersten Krystallisationen lieferten, bis auf kleinere Antheile nicht oder nur theilweise esterificirbarer Säure, ausschliesslich einen angenehm aromatisch riechenden Ester, der in Kältemischungen nicht erstarrte und bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung destillirte. Die letzten Krystallisationen aus Acetonwasser ergaben ihrerseits zur Hälfte denselben Ester, zur Hälfte jedoch eine nicht, resp. nur theilweise esterificirbare Säure, welche bereits beim Einleiten des Salzsäuregases ausfiel und dieses Verhalten auch bei der Wiederholung der Operation zeigte.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3445.

1. Die vollständig esterificirbare Säure.

Die aus dem neutralen Ester isolirte Säure krystallisirte aus wässrigem Aceton in Aggregaten von gelblich gefärbten Nadeln. Beim langsamen Erhitzen dieses Productes im Schmelzröhrchen liess sich das Folgende beobachten: Ein über 300° hinaus liegender Schmelzpunkt, theilweises Sublimiren, Bräunung und Krystalle. Der unsublimirte Theil bestand aus schönen, grossen Prismen, das Sublimat aus weissen Prismen vom Schmelzpunkte 330° und einer gleichförmigen Masse von ganz unregelmässigem Schmelzpunkt (230—280°). Damit wurden wir veranlasst, alle erhaltene Säure in einer kleinen Retorte bis gerade zum Schmelzen zu erhitzen (Paraffinbad) und zwar 10 bis 15 Minuten auf 325—335°. Im Retortenhalse befanden sich alsdann 1 cm lange dünne Nadeln, welche bei 212° schmolzen und aus α -Isodurylsäure bestanden, und ausserdem eine zusammenhängende krystallisirende Masse vom Schmelzpunkte 190—270°, allem Anschein nach ein Gemisch von zweibasischer Säure mit α -Isodurylsäure. In der oberen Hälfte der Retortenkugel sah man weiter schöne sechsseitige Prismen vom Schmelzpunkte 334°, aus welchem letzteren sich auch der nicht sublimirte Rückstand hauptsächlich zusammensetzte, nur theilweise geschwärzt durch geringe Mengen von Zersetzungsproducten.

Bei einer geschickten Behandlung dieser nicht verflüchtigten Portion mit ganz wenig kaltem Aceton gingen die vorhandenen Verunreinigungen in Lösung und dicke weisse Säurekrystalle blieben jetzt rein zurück. Ihr Schmelzpunkt lag genau bei 335.5°. Die Basicität der vorliegenden Säure wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator festgestellt: 0.1898 g Säure brauchten zur Sättigung 18.4 ccm $\frac{1}{10}$ Natronlauge. Da das Moleculargewicht einer Dimethylisophtalsäure = 193.54 ist, so neutralisirt 1 ccm $\frac{1}{10}$ Natron = 0.009677 g derselben, was für die obige Quantität = $\frac{0.009677 \cdot 18.4}{0.1898} 100 = 93.8$ pCt. ergibt, ein Resultat von genügender Sicherheit in Anbetracht des um mehr als 40 pCt. niedrigeren Factors der entsprechenden einbasischen Säure. Das Kalksalz der Dimethylisophtalsäure ist in Wasser äusserst leicht löslich; 0.3 g desselben brauchen 2 ccm Wasser zur Auflösung. Es bildet deutliche, kleine, glänzende Nadeln. 0.2625 g lufttrockenes Salz gaben = 0.0497 g CaO = 18.93 pCt., was der Formel $C_{10}O_4H_8Ca + 3\frac{1}{2}H_2O = 19.05$ pCt. CaO entspricht. Die freie Säure selbst krystallisirte aus Aceton in kleinen doppelt brechenden Prismen vom constanten Schmelzpunkt 334.5—335.5°. Sie sublimirte beim Schmelzen in grossen sechsseitigen Prismen mit gut ausgebildeten End- und Seitenflächen.

2. Die bei der Esterification von Kali aufgenommene Säure.

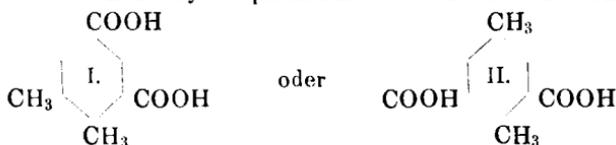
Das mit Kali aufgenommene und mit Salzsäure in der Hitze gefällte Product wurde in Aceton gelöst, dann durch Chlorcalciumlösung und überschüssiges Ammoniak das Calciumsalz gefällt und dieses abfiltrirt, durch welches Verfahren ein Theil der vorhandenen Verunreinigungen der Säure in Lösung zurückblieb. Das so erhaltene Kalksalz lösten wir in Wasser, fällten die Säure wieder heraus u. s. f.

Da dieselbe auch durch Krystallisation aus Aceton nicht rein erhalten werden konnte, wurde sie ganz ebenso wie die erste Isoduridinsäure in einer kleinen Retorte geschmolzen und $\frac{1}{4}$ Stunde bei dieser Temperatur erhitzt. Das Sublimat bestand aus einer geschmolzenen Masse, wahrscheinlich ein Gemisch von zweibasischer Säure mit kleinen Mengen noch vorhandener Mesitylencarbonsäure (Schmp. 152°). Aus dem nicht sublimirten Rückstande von compacten Prismen und Zersetzungsproducten gewannen wir die reine zweibasische Säure auf dieselbe Weise wie die vorige. Dieselbe schmolz bei 296° , aus dem von ihr dargestellten Kalksalze ausgeschieden constant bei $297-298^{\circ}$. In Ligroin, desgleichen in Wasser erwies sie sich als kaum löslich. Aus Aceton, worin sie sich leicht löste, krystallisirte sie in glänzenden, einige Millimeter langen, concentrisch gruppirten, doppelt brechenden Nadeln. Sie sublimirte in wohlcharakterisirten Prismen, zersezte sich aber geringfügig dabei. 0.2318 g derselben brauchten mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natron titrirt = 23.7 ccm Natronlauge, d. i. $\frac{0.009677 \cdot 23.7}{0.2318} 100 = 98.9$ pCt. Das Kalksalz der Säure bildete hübsche, kleine, doppelt brechende Nadeln, die in Wasser ungemein leicht löslich waren.

Kalkbestimmung. 0.3112 g lufttrocknes Salz gaben = 0.0643 pCt. CaO = 20.66 pCt; die Formel $C_{10}O_4H_8Ca + 2H_2O$ erfordert = 20.89 pCt. CaO.

3. Constitution der beiden zweibasischen Säuren.

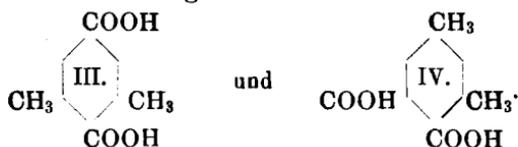
Die bei $335,5^{\circ}$ schmelzende Säure ist wegen ihrer Esterificirbarkeit als eine Dimethyl-Isophthalsäure von der Constitution:



zu betrachten.

Eine Entscheidung zwischen beiden obigen Formeln durch die Brenzreaction (Zurückführung in die ihnen entsprechenden Xylole) konnten wir vorläufig wegen zu geringen Materials leider nicht ausführen, und kommen wir daher in einer späteren Abhandlung auf

diesen Gegenstand zurück. Für die zweite Säure ergeben sich auf Grund ihrer nicht vollständigen Esterificirbarkeit die Formeln



Da unsere Säure beim Schmelzen kein Anhydrid und ebensowenig mit Resorcin erhitzt eine Fluoresceïnreaction lieferte, so kommt ihr wohl die Formel III zu, wonach sie eine Dimethyl-Terephthal-säure wäre. —

Mit den früher dargestellten Dimethyldicarbonensäuren sind weder von Jacobsen ¹⁾, noch von Bielefeldt und dem Einen von uns ²⁾ exacte Trennungsversuche unternommen worden, daher können dieselben auch nicht als einheitliche chemische Individuen angesehen werden, sondern sie waren noch Gemische. Ueber die Ergebnisse der weiteren Oxydation unserer beiden zweibasischen Säuren werden wir demnächst berichten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, März 1895.

119. Eug. Bamberger und Alfred Kirpal: Nitrirung aliphatischer Basen.

(Eingegangen am 14. März.)

Der Eine von uns hat kürzlich ³⁾ gezeigt, dass die Nitrate (primärer) aromatischer Basen unter der wasserentziehenden Wirkung des Essigsäureanhydrids in Nitramine (Diazosäuren) übergehen. Die folgenden Versuche zeigen, dass die gleiche Reaction auch in der Fettreihe ⁴⁾ ausführbar ist.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1853.

²⁾ Ann. d. Chem. 198, 380.

³⁾ Diese Berichte 28, 399, Secundäre aromatische Basen wurden der Reaction bisher noch nicht unterzogen.

⁴⁾ Hier ist die directe Darstellung von Nitraminen (durch Anhydrisirung von Nitraten) nicht neu, denn Lachmann und Thiele, diese Berichte 27, 1519, haben z. B. Harnstoffnitrat durch conc. Schwefelsäure in Nitroharnstoff und ferner Urethan mittels der berechneten Menge Salpeter und conc. Schwefelsäure in Nitrourethan verwandelt. Guanidin ist schon vor längerer Zeit direct nitriert worden. Indess dürfte die Anwendung conc. Schwefelsäure häufig nicht zum Ziel führen, da viele Nitramine (abgesehen von allen bisher bekannten aromatischen, auch aliphatische) empfindlich gegen conc. Schwefelsäure sind. Die Anwendung von Essigsäureanhydrid gestattet, Franchimont'sche Nitramine, welche bisher nur indirect zugänglich waren, direct darzustellen und ergänzt insofern die glänzenden Arbeiten des holländischen Forschers.