

bildet sich ein gelber Niederschlag, der aus viel Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 284° schmilzt und in Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol und Eisessig schwer löslich ist.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_3$.

Procente: N 19.85.

Gef. > > 20.01.

Das *o*-Tolylhydrazon, sowie das *p*-Tolylhydrazon des Nitroisatins unterscheiden sich wenig von dem Phenylhydrazon. Beide können in orangegelben Kryställchen erhalten werden, die ebenfalls bei ziemlich hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen, ersteres nämlich über 290° , letzteres bei 274 — 275° .

Es sei uns zum Schluss gestattet, der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die freundliche Ueberlassung von künstlichem Indirubin bestens zu danken.

Kersal, Manchester.

122. W. A. Noyes: Ueber die Camphersäure.

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 16. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In der letzten Abhandlung ¹⁾, die ich über diesen Gegenstand geschrieben habe, war gezeigt, dass die Campheraminsäure von Claisen und Manasse ²⁾ mit der aus Camphersäureanhydrid und Ammoniak gebildeten α -Campheraminsäure identisch ist. Es wurde auch bewiesen, dass die β -Campheraminsäure in die dihydroaminocampholytische Säure und diese in die campholytische Säure von Walker ³⁾ übergeführt werden kann. Auf dieselbe Weise wurde aus der α -Campheraminsäure Aminolauronsäure ⁴⁾ gebildet und aus dieser durch salpetrige Säure eine Säure, welche jetzt Isolauronolsäure genannt werden sollte. Durch diese Verhältnisse wird festgestellt, dass das Carboxyl der campholytischen Säure dem Methylen des Camphers und das Carboxyl der Lauronolsäure dem Carboxyl des Camphers entspricht.

Ich habe jetzt erkannt, dass aus der dihydroaminocampholytischen Säure und salpetriger Säure eine Hydroxysäure gebildet wird. Diese Säure wird dihydrohydroxycampholytische Säure genannt.

¹⁾ Americ. chem. Journ. 16, 500.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 71.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 498 (1893).

⁴⁾ Diese Säure war selbstständig von Hoogewerf und van Dorp gefunden.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14} \begin{matrix} < CO_2H \\ < OH \end{matrix}$.

Procente: C 62.79, H 9.30.

Gef. » » 62.27, 62.90, » 9.33, 9.29.

Die neue Säure scheidet sich aus Wasser oder Essigäther in kleinen Krystallen ab, welche bei 132° schmelzen. Gegen Permanganat ist sie beständig. Durch die Beckmann'sche Chromsäuremischung¹⁾ scheint sie bei gewöhnlicher Temperatur garnicht angegriffen zu werden und bei höherer Temperatur wird die Mischung nur sehr allmählich dunkel gefärbt. Das Hydroxyl scheint daher tertiär zu sein. Die Säure wird nicht durch Mineralsäuren in ein Lacton umgewandelt, aber durch Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure (1:1), und schon durch Verweilen mit derselben bei gewöhnlicher Temperatur geht sie in eine ungesättigte Säure über. Die Isolauronsäure, welche in dieser Mittheilung beschrieben werden soll, geht sehr leicht durch Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure in ein Lacton über. Dadurch wird bewiesen, dass diese Reaction, welche, wie Fittig²⁾ gezeigt hat, sehr charakteristisch für $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren ist, auch in der Camphersäurereihe nicht ausbleibt. Aus diesen Thatsachen ist man, wie ich glaube, berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass das Hydroxyl der dihydrohydroxycampholytischen Säure sich nicht in der γ -Stellung gegen das Carboxyl befindet. Die δ -Stellung ist auch unmöglich, weil die Hexahydroterephthalsäuren keine Anhydride geben. Die α -Stellung ist mit den Eigenschaften der Camphersäure und ihrer Derivate garnicht zu vereinbaren. Es bleibt in einem Fünf- oder Sechs-Ring nur noch die β -Stellung. Man muss daher den Schluss ziehen, dass die zwei Carboxyle der Camphersäure an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen. Dieser Schluss wurde aus anderen Thatsachen vor zwei Jahren von Walker³⁾ gezogen.

Ich habe auch eine sehr interessante Reaction der flüssigen campholytischen Säure gefunden. Durch kurze Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure oder schon durch Verweilen mit derselben bei gewöhnlicher Temperatur geht sie in eine feste Säure über. Diese Säure krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln, welche bei 133.5° schmelzen. Aus Lignoïn scheidet sie sich in viereckigen Platten ab. In Wasser ist sie sehr schwer löslich. Ein Theil löst sich in 5880 Theilen Wasser bei 20° . In Soda gelöst entfärbt sie Permanganat momentan.

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 325.

²⁾ Diese Berichte 27, 2667.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 510 (1893).

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}CO_2H$.

Procente: C 70.13, H 9.09.

Gef. » » 69.38, 69.25, 69.44, » 9.27, 9.18, 9.08.

» » » 69.82, 69.77, » 9.10, 9.28.

Mol.-Gew.: Ber. 154. Gef. in Eisessig 155.6, 160.2.

Diese Säure wurde zuerst von Walker¹⁾ unter dem Namen camphothetische Säure beschrieben. Dr. Walker hat die Güte gehabt, mir eine kleine Probe von seiner Säure zu übersenden. Die zwei Säuren schmelzen bei genau 133.5° nach meinem Thermometer. Beide entfärben Permanganat momentan, während eine Säure von der Zusammensetzung der camphothetischen Säure, $(C_8H_{14}CO_2H)_2$, gegen Permanganat beständig sein sollte. Dr. Walker hat auch das Moleculargewicht des Aethylsters wieder bestimmt und die Zahlen 182 und 190, statt 182, gefunden. Der Name camphothetische Säure ist daher aus der Literatur zu streichen.

Die Säure ist auch von Koenigs und Hoerlin²⁾ selbstständig gefunden worden. Sie haben sie aus Sulfocamphylsäure bereitet und Isolauronsäure genannt. Da das Verhältniss zwischen dieser Säure und der Walker'schen campholytischen Säure festgestellt ist und da ich eine andere Säure gefunden habe, welche die eigentliche Isolauronsäure sein sollte, glaube ich gerechtfertigt zu sein, wenn ich die Säure von Koenigs und Hoerlin isocampholytische Säure oder ciscampholytische Säure (siehe weiter unten) nenne.

Ich habe mich längere Zeit mit dieser Säure beschäftigt, ehe ich auf die Möglichkeit einer Identität mit der Säure von Koenigs und Hoerlin aufmerksam wurde. Selbst dann war ich noch in Zweifel, bis ich die Oxydation mit Permanganat wiederholt habe. Hierdurch habe ich die Isolauronsäure³⁾ vom Schmp. 134° (statt 132°) gewonnen⁴⁾.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_3$.

Procente: C 64.27, H 7.14.

Gef. » » 63.91, » 7.26.

Ich habe auch die gelbe Verbindung mit Phenylhydrazin, vom Schmp. 199° , bereitet. Bei dieser Gelegenheit habe ich die Beobachtung gemacht, dass durch Verweilen der Lösung in Alkohol die gelbe Verbindung in einen rothen Körper übergeht. Um nicht in fremdes Gebiet einzudringen, wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 504 (1893).

²⁾ Diese Berichte 26, 814.

³⁾ Auch dieser Name sollte abgeändert werden, weil der Name Lauronsäure seit längerer Zeit von Hoogewerff und van Dorp für eine hypothetische Säure, $C_8H_{15}CO_2H$, gebraucht wurde. Siehe Amer. Chem. Journ. 16, 500.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 3467.

Koenigs und Hoerlin¹⁾ geben an, dass die Salze ihrer Säure vielleicht Salze von einer Hydroxysäure sind. Sie geben aber nur eine Analyse des Kaliumsalzes. Sie sagen auch, »die Säure scheint nur Salze mit starken Basen zu bilden und wollte die Darstellung eines Silber-, Kupfer- oder Bleisalzes nicht gelingen«. Walker²⁾ hat aber das Baryum- und das Silbersalz analysirt und ich habe das Baryum- und das Calciumsalz auch analysirt, und alle diese Salze geben Zahlen, welche nur auf die Formel $C_8H_{13}CO_2M$ stimmen. Ein Lacton würde auch beständig gegen Permanganat sein. Die Säure ist daher ganz bestimmt eine ungesättigte Säure und nicht ein Lacton.

Das Baryumsalz, bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden, hält Krystallwasser, aber es verliert dieses so sehr leicht, dass eine Bestimmung desselben nicht gelingen wollte. Auf dem Wasserbade verdunstet, scheidet sich das Salz wasserfrei ab, das bei 135° getrocknete Salz wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{13}CO_2)_2Ba$.

Procente: Ba 30.92.

Gef. » » 30.94.

Das Calciumsalz krystallisirt beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator in schönen Nadeln, welche, kurze Zeit in der Luft getrocknet, $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser halten.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{13}CO_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 15.40, Ca 9.78.

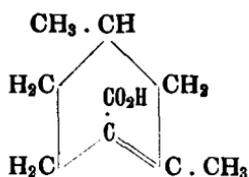
Gef. » » 15.65, 15.74, » 9.40, 9.64.

Die Eigenschaften der Säure stimmen nur auf eine $\alpha\beta$ -, oder eine Δ^1 -ungesättigte Säure. Es wird aus einer β -Hydroxysäure leicht gebildet und es geht durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nicht in ein Lacton über. Auch sein Dibromid, mit Soda- oder Natriumhydratlösung behandelt, giebt einen indifferenten Körper. Diese Reaction ist für $\alpha\beta$ -Dibromide charakteristisch, wie Fittig gezeigt hat. Aber Walker hat gezeigt, dass campholytische Säure auch eine $\alpha\beta$ - oder Δ^1 -Verbindung ist. Es wird gewöhnlich angenommen³⁾, dass es keine Stereoisomerie für Δ^1 -Verbindungen giebt. Ich glaube aber, dass hier ein Fall solcher Isomerie vorliegt, und zwar etwa folgender Art⁴⁾:

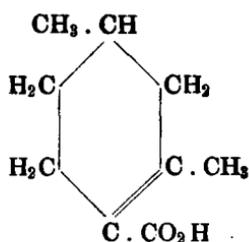
¹⁾ Diese Berichte 26, 814. ²⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 506 (1893).

³⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 258, 156.

⁴⁾ Diese Formeln sind auf die Campherformel von Armstrong (diese Berichte 16, 2260) und auf die Camphersäureformel von Wallach (diese Berichte 25, 921) gebaut.



cistrans-campholytische Säure,



cis-campholytische Säure.

In der ersten Formel sind das Carboxyl und das Methyl auf entgegengesetzten Seiten der Ebene des Ringes gedacht. Die Configuration wird nur mit den Modellen leicht ersichtlich. Etwa dieselben Verhältnisse wie zwischen den beiden campholytischen Säuren wurden vor einiger Zeit von Aschan¹⁾ bei der Δ^1 -Tetrahydrobenzoesäure gefunden. Vielleicht liegt auch in jenem Fall eine Stereoisomerie dieser Art vor.

Die zweite Formel würde eine mehr stabile Configuration geben, und sie wird daher der festen Säure zugeschrieben. Ich würde vorschlagen, dass der Name cistrans-campholytische Säure für die campholytische Säure von Walker und der Name cis-campholytische Säure für die camphothetische Säure von Walker und für die Isolauronolsäure von Koenigs und Hoerlin gebraucht werde. Hierdurch wird der Name Isolauronolsäure frei und man kann ihn für die eigentliche Isolauronolsäure, welche in dieser Mittheilung beschrieben wird, gebrauchen.

Aus den Modellen ist es leicht ersichtlich, dass die cistrans-campholytische Säure ein Cishydrobromid (für Brom und Carboxyl) geben sollte. Es wird weiter unten gezeigt werden, dass die cistrans-campholytische Säure und die dihydrohydroxycampholytische Säure dasselbe Hydrobromid vom Schmp. 98—100° geben, und auch dass die cis-campholytische Säure ein verschiedenes Hydrobromid giebt. Nach diesen Verhältnissen sollten dihydrohydroxycampholytische Säure und auch die Camphersäure γ -Cis-Verbindungen sein. Aschan²⁾ hat dieselbe Meinung ausgesprochen.

Hydrobromid der cistrans-campholytischen Säure.

(cis- β -bromcampholytische Säure).

Dieses wird gebildet, wenn man entweder cistranscampholytische Säure oder dihydrohydroxycampholytische Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Bromwasserstoffsäure und wenig Ligroin behandelt. Es scheidet sich in kleinen Krystallen ab, welche bei 98—100° schmelzen. Es zersetzt sich langsam in feuchter

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 270.

²⁾ Diese Berichte 27, 2002.

Luft. Von Natronlauge wird es zersetzt, theilweise unter Rückbildung von cistrans-campholytischer Säure und, zum kleinen Theil, unter Bildung von einem indifferenten Körper, wahrscheinlich einem Kohlenwasserstoff.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}BrCO_2H$.

Procente: Br 34.04,
Gef. » » 34.01, 34.09.

Dibromid der cistrans-campholytischen Säure.
(cis trans für Brom)

Dieses und seine Zersetzungsproducte sind von Walker¹⁾ beschrieben worden. Ich habe es auch bereitet und den Schmp. 110° bis 114° gefunden.

Hydromid der cis-campholytischen Säure.
(cistrans- β -bromcampholytische Säure).

Die ciscampholytische Säure verbindet sich nur schwer bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff. Einmal habe ich ein Hydromid vom Schmp. 127–130° bekommen. Dieses gab 34.85 pCt. Brom, statt 34.04 berechnet. Seine zweite Bereitung wollte nicht gelingen. Ich habe nur ein Hydromid, welches bei 110° bis 115° schmolz und nur 32.89 pCt. Brom gab, gewonnen. Nichtsdestoweniger ist es gewiss, dass die Cissäure sich mit Bromwasserstoff verbindet und dass ihr Hydromid von dem der Cistrans-Säure verschieden ist.

Dibromid der cis-campholytischen Säure.
(cis für Brom.)

Koenigs und Hoerlin²⁾ sagen, Brom wirke sofort substituierend auf ihre Säure. Wenn man bei niedriger Temperatur, am besten unter 0° und mit scharf getrockneten Materialien arbeitet, ist es möglich, entweder mit Schwefelkohlenstoff, oder besser mit Chloroform, und Brom ein Dibromid zu bekommen. Dieses scheidet sich aus Lignoïn in mikroskopischen Krystallen ab, welche bei 138–140° unter Zersetzung schmelzen. Diese sind in Aether leicht, in Lignoïn sehr schwer löslich. Etwas Bromwasserstoff und ziemlich viel ölige Producte werden auch gebildet. Mit Sodalösung behandelt, giebt dieses Dibromid einen indifferenten Körper, welcher unlöslich selbst in siedender Natronlauge ist. Dieser ist noch nicht näher untersucht worden.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}Br_2CO_2H$.

Procente: Br 50.95,
Gef. » » 51.38, 50.95.

Sehr viele vergebliche Versuche sind mit den beiden campholytischen Säuren angestellt worden, um daraus mit Brom nach der

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 506 (1893).

²⁾ Diese Berichte 26, 814.

Methode von Einhorn und Willstätter¹⁾ ein Benzolderivat zu bekommen. Derartige negative Versuche sind für die Constitutionsfrage noch nicht von grosser Wichtigkeit.

Ich habe auch die Zersetzungsproducte der Aminolauronsäure einer genaueren Untersuchung unterzogen. Aus dieser wird durch Behandlung mit salpetriger Säure ein Kohlenwasserstoff, C_8H_{14} , eine ungesättigte Säure, $C_8H_{13}CO_2H$, ein Lacton und eine kleine Menge einer Säure, welche bei 180° schmilzt, erhalten.

Kohlenwasserstoff, C_8H_{14} .

Dieser siedet bei 122° und hat ein spezifisches Gewicht, $\frac{15^\circ}{15^\circ} = 0.8033$, $\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0.8004$. Er bildet etwa sechs Procente des Gewichts des Chlorids der Aminolauronsäure, welche zersetzt wird. Er ist mit dem Kohlenwasserstoff von Aschan²⁾ wahrscheinlich identisch, aber verschieden von dem Kohlenwasserstoff von Koenigs und Meyer³⁾.

Analyse: Ber. für C_8H_{14} .

Procente: C 87.27, H 12.73.

Gef. » » 86.97, » 12.68.

Isolauronolsäure⁴⁾.

Diese Säure geht durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure bei 100° in das Campholacton von Fittig und Woring⁵⁾ (Schmp. beobachtet $48-49^\circ$ statt 50°) über. Sie lässt sich aber von der Lauronolsäure von Woring⁶⁾ dadurch unterscheiden, dass ihr Kalksalz nur 2 Mol. Wasser enthält und dass sie ein flüssiges Amid giebt. Aschan⁶⁾ giebt den Schmelzpunkt des Amids der Lauronolsäure zu 72° an. Die Analyse des Kalksalzes ist in voriger Mittheilung gegeben. Die Analyse des Amids folgt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}CONH_2$.

Procente: N 9.15.

Gef. » » 8.83.

Das Baryumsalz des Campholactons wurde auch analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{14} \begin{smallmatrix} CO_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix})_2 Ba$.

Procente: Ba 28.60.

Gef. » » 28.12.

Das Lacton ist gegen Permanganat ausserordentlich beständig.

Isocampholacton.

Dieses wird in kleiner Menge bei der Zersetzung der Aminolauronsäure durch salpetrige Säure gebildet.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 88.

²⁾ Diese Berichte 27, 3507.

³⁾ Diese Berichte 27, 3467.

⁴⁾ Wegen des Namens siehe oben.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 227, 10.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 3505.

Es kann bei niedriger Temperatur aus einer sehr concentrirten Lösung in Ligroin umkrystallisirt werden. Es schmilzt bei 23°. Es ist wahrscheinlich mit dem Campholacton stereoisomer. Es ist noch nicht in genügender Menge für die Analyse bereitet, aber seine lactonartige Natur wird ganz bestimmt angezeigt durch seine Unlöslichkeit in Barytlösung und Rückbildung durch Mineralsäuren, und seine Beständigkeit gegen Permanganat.

Die Säure, welche bei 180° schmilzt und in Wasser ziemlich leicht löslich ist, war nur in kleiner Menge gebildet und nicht ganz rein erhalten. Ihre Verbrennung gab Procente: C 50.79, H 6.88.



Eine Säure $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche vielleicht



aus Isolauronolsäure durch Oxydation gebildet würde, sollte Procente: C 49.54, H 6.42 geben. Zu weiteren Versuchen reichte die Menge nicht aus.

Ich beabsichtige zunächst, mich mit der Oxydation der cistrans-campholytischen Säure und mit der Reduction der beiden campholytischen Säuren zu beschäftigen. Die cis-campholytische Säure giebt mit Amylalkohol und Natrium eine ölige Säure.

Die Verhältnisse zwischen den Verbindungen, welche in dieser Mittheilung beschrieben sind, ist aus der beigegebenen Tabelle ersichtlich.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, Indiana, U. St. A., 2. März 1894.

Rose Polytechnic Institute.

123. A. Reyckler: Zur Constitution der Silberammoniakverbindungen.

(Eingeg. am 18. März; mitgeth. von Hrn. M. Freund.)

In einigen früheren Veröffentlichungen über denselben Gegenstand ¹⁾ habe ich hauptsächlich darin einen Grund gegen die Annahme der Silberammoniumtheorie gefunden, dass bei der Einwirkung eines Alkyljodids auf Ammoniak-silbernitrat oder -nitrit keine Aminbase gebildet wird.

Ich habe jetzt die Silberammoniaksalze und einige nahe verwandte Körper nach physikalisch-chemischer Hinsicht untersucht und beehre mich in folgenden zwei Tabellen der Gesellschaft die erhaltenen Resultate mitzutheilen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 990, 2420, 2425; 17, 41, 1840, 2263.