

435. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann: Zum Abbau der
Camphersäure.

[Aus dem Berliner I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Anlass zu den folgenden Versuchen ist die Aufstellung der Campherformel gewesen, welche der eine von uns¹⁾ vor wenigen Monaten veröffentlicht hat. Wir haben den Abbau der Camphersäure nach mehreren Richtungen von Neuem verfolgt, um dadurch weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der betreffenden Campherformel zu gewinnen.

Das erste Oxydationsproduct der zweibasischen Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ ist eine von Wreden²⁾ aus dem Bromcamphersäureanhydrid durch Kochen mit Wasser gewonnene, einbasische Lactonsäure von der Formel $C_{10}H_{14}O_4$, welche bei 201° schmilzt und als Camphansäure bekannt ist. Roser³⁾ hat die Camphansäure unter den Producten der mit Salpetersäure bewirkten Oxydation des Camphers nachgewiesen und Balbiano⁴⁾ hat dargethan, dass kleine Mengen von Camphansäure auch bei der Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat entstehen.

Hlasiwetz und Grabowski⁵⁾ glauben, beim Schmelzen von Campher mit Kaliumhydrat neben Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure) eine zähflüssige Oxycamphersäure von der Formel $C_{10}H_{16}O_5$ erhalten zu haben. Kachler⁶⁾ hat bereits constatirt, dass die vermeintliche Oxycamphersäure von Hlasiwetz und Grabowski aus einem Gemisch mehrerer, bei der Kalischmelze aus Campher bezw. Camphersäure gebildeter organischer Säuren besteht. Trotzdem ist die betreffende Oxycamphersäure weiter in den Lehrbüchern der organischen Chemie aufgeführt⁷⁾. Für die Beurtheilung der chemischen Structur des Camphers und der Camphersäure ist es von Interesse, festzustellen, ob ausser der noch nicht isolirten Oxycamphersäure, welche der Camphansäure entspricht, eine zweite Oxycamphersäure auf dem von Hlasiwetz und Grabowski eingeschlagenen Wege zu erhalten ist.

Oxydation der Camphersäure durch die Kalischmelze.

Zu dem Ende haben wir grössere Mengen der bei 182° schmelzenden *d*-Camphersäure mit dem sieben und einhalbfachen Gewicht mit wenig Wasser versetzten Kaliumhydrats verschmolzen und die

¹⁾ Diese Berichte 28, 1079.

⁴⁾ Rend. Accad. Lincei 1893, Vol. 2, p. 241.

²⁾ Ann. d. Chem. 163, 133.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 145, 212.

³⁾ Diese Berichte 18, 3112.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 169, 174.

⁷⁾ Siehe z. B. Beilstein's Handbuch der organ. Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 771.

Temperatur dabei über 400° getrieben. Wir haben das Schmelzen 20—40 Minuten fortgesetzt, bis die stürmische Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Die *d*-Camphersäure hat sich dabei als eine äusserst beständige Verbindung erwiesen.

Der in Wasser gelösten, mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze werden die vorhandenen organischen Säuren durch Aether entzogen. Wir constatirten durch einen besonderen Versuch, dass die mit Aether extrahirte wässrige Lösung nach dem Neutralisiren mit Kaliumcarbonat einen rein anorganischen, nur aus Kaliumsulfat bestehenden Rückstand hinterlässt.

Der bei Verarbeitung von 200 g Camphersäure ca. 185 g wiegende Aetherrückstand wurde durch Destillation mit Wasserdampf von flüchtigen organischen Säuren (Essigsäure und Isobuttersäure) befreit und in Wasser aufgenommen. Aus der mit Ammoniak genau neutralisirten wässrigen Lösung schieden sich auf Zusatz überschüssigen Chlorcalciums beim Kochen reichliche Mengen von pimelinsaurem Calcium ab. Das Calciumsalz gab bei dem Versetzen mit Salzsäure Krystalle, welche bei 112—113° schmolzen und sich leicht in Aether lösten. Bei dem Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Bildung von Calciumsulfat beobachtet. Die bei 113° schmelzenden Krystalle enthalten demnach noch kleine Mengen eines sauren, in Aether löslichen Calciumsalzes. Die davon durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Schwefelsäure befreite Säure wurde schliesslich in Chloroform aufgenommen, zeigte, aus dieser Lösung mit Ligroïn gefällt, den Schmelzpunkt 118° und im Uebrigen alle für die Isopropylbernsteinsäure angegebenen Eigenschaften. Sie spaltet beim Sieden Wasser ab und liefert ein um 250° siedendes Anhydrid. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche scharf auf Pimelinsäure, $C_7H_{14}O_4$ stimmen. Dieselbe ist äusserst löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und in lauwarmem Wasser. Sie ist optisch inactiv und lässt sich auf dem angegebenen Wege in wohl ausgebildeten Krystallen gewinnen. Wir führen diese Eigenschaften an, weil der Schmelzpunkt der triklinen Krystallkrusten bildenden Isopropylbernsteinsäure¹⁾ neuerdings als bei 103° liegend, also entschieden zu niedrig angegeben wird. Aus 200 g *d*-Camphersäure wurden auf die angegebene Weise 28 g reine Pimelinsäure gewonnen.

Die vom pimelinsaurem Calcium abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ausgeäthert. Den Aetherrückstand löst man in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und versetzt mit überschüssigem Zinkchlorid, wobei sich schon bei gewöhnlicher Temperatur *d*-camphersaures Zink abscheidet. Die daraus in

¹⁾ Siehe Beilstein's Handbuch der Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 677.

Freiheit gesetzte *d*-Camphersäure zeigte trotz des vorangegangenen Erhitzens auf ca. 400° in der Kalischmelze die normale Rechtsdrehung und ging wie die als Ausgangsmaterial benutzte *d*-Camphersäure beim Erhitzen mit Acetylchlorid in das bei 218° schmelzende *d*-Camphersäureanhydrid über, welchem durch Natriumcarbonat nur Spuren einer bei der angegebenen Anhydrisirung unverändert gebliebenen organischen Säure entzogen werden konnten. Wenn man die, von dem bei gewöhnlicher Temperatur entstandenen Zinkniederschlage abfiltrirte Lösung auf 45–70° erhitzt, krystallisiren von Neuem reichliche Mengen eines Zinksalzes aus. Dieses liefert bei der Zersetzung eine Säure, welche etwas über 140° schmilzt und diesen Schmelzpunkt zuweilen auch nach öfterem Umkrystallisiren nicht ändert. Wenn man die niedrig schmelzende Säure aber mit Acetylchlorid behandelt, das überschüssige Acetylchlorid im Luftstrome absaugt und den Rückstand mit Sodalösung auszieht, so bleibt *d*-Camphersäureanhydrid zurück und in Lösung geht die bei 172° schmelzende, linksdrehende, zur Anhydridbildung unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr befähigte *d*-cis-trans-Camphersäure. Unseres Wissens hat zuerst Marsh¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass die durch Invertirung der *d*-Camphersäure erhaltliche, ein Anhydrid nicht bildende linksdrehende cis-trans-Camphersäure sich von dem Anhydrid der *d*-Camphersäure durch Sodalösung unschwer trennen lässt. O. Aschan²⁾ hat später in Gemengen der beiden Säuren die *d*-Camphersäure durch Acetylchlorid in ihr Anhydrid übergeführt und das auf diese Weise erzeugte Anhydrid alsdann durch Sodalösung von der unverändert gebliebenen *d*-cis-trans-Camphersäure geschieden.

Durch unsere Versuche ist der Beweis erbracht worden, dass die *d*-cis-Camphersäure nicht nur durch Erhitzen mit Säuren, sondern auch durch Schmelzen mit Kaliumhydrat theilweise in die *d*-cis-trans-Camphersäure umgelagert wird. Die syrupösen bzw. niedrig schmelzenden Säuren, welche man bei der Kalischmelze der *d*-Camphersäure nach Abscheidung der Pimelinsäure als Calciumsalz und des grössten Theils der unverändert gebliebenen *d*-Camphersäure als bei Zimmertemperatur ausgefallenes Zinksalz erhält, bestehen aus einem Gemenge von *d*-cis-Camphersäure, *d*-cis-trans-Camphersäure und den nicht sofort als Calciumsalz gefällten Antheilen der bei der Kalischmelze gebildeten Pimelinsäure. Ein syrupöses Gemenge der drei genannten Säuren haben Hlasiwetz und Grabowski als Oxycamphersäure angesprochen. Dieses Gemenge lässt sich glatt in die drei genannten Bestandtheile zerlegen, indem man die neutrale wässrige Lösung der daraus erhaltlichen Ammoniaksalze abwechselnd mit Zinkchlorid und

¹⁾ Diese Berichte 23, R. 229 und Chem. News 60, 307.

²⁾ Diese Berichte 27, 2001.

Calciumchlorid fällt, so zwar, dass man die von den entstandenen Niederschlägen abfiltrirten Lösungen immer von Neuem ansäuert, mit Aether auszieht und erst die wässrige mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Aetherrückstandes mit dem einen oder anderen Reagens versetzt, nicht aber einer z. B. Zinkchlorid-haltigen Lösung alsbald Calciumchlorid hinzufügt. Die Calciumniederschläge haben stets ein und dieselbe Pimelinsäure und die Zinkniederschläge das auf die angegebene Weise leicht zu trennende Gemenge von *d*-cis- und *d*-cis-trans-Camphersäure geliefert. Eine syrupöse, nicht durch Calciumchlorid oder Zinkchlorid aus ihrer mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung fällbare Säure bleibt dabei nicht übrig. Die Oxycamphersäure von Hlasiwetz und Grahowski ist daher, wie bereits Kachler¹⁾ beantragt hat, aus der chemischen Literatur zu streichen. Die bei der Kalischmelze der Camphersäure gebildete Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) zeigt an, dass die Camphersäure den Atomcomplex $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \underset{\text{C}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}$ enthält.

Oxydation der Camphersäure mit Salpetersäure und Chromsäuregemisch.

Bei der Oxydation der Camphersäure mit Salpetersäure²⁾ oder Chromsäuregemisch³⁾ entsteht die von Kachler⁴⁾ zuerst durch Oxydation von Campher und Campholsäure dargestellte Camphoronsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$. Nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial und den von uns angestellten eigenen Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass dabei als Zwischenproduct die der Camphansäure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ entsprechende Oxycamphersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ in einer ersten Phase des Processes gebildet wird. Wir haben Camphansäure dargestellt und constatirt, dass sie bei Anwendung von Chromsäuregemisch als Oxydationsmittel leicht in Camphoronsäure übergeht. Leider ist trotz der verbesserten Methoden zur Darstellung des Bromcamphersäureanhydrids⁵⁾, die daraus beim Kochen mit Wasser entstehende Camphansäure noch immer ein in grösseren Mengen schwierig zu beschaffendes Ausgangsmaterial.

Die Camphersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, ist, wie die refractometrische, von J. W. Brühl⁶⁾ ausgeführte Untersuchung ihrer Ester u. s. w. erwiesen

¹⁾ Diese Berichte 27, 2001.

²⁾ Kachler und Spitzer, Wiener Monatshefte 6, 175; J. Brecht, Ann. d. Chem. 226, 251.

³⁾ W. Königs, diese Berichte 26, 2337.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 159, 286 und 162, 262.

⁵⁾ H. Rupe und K. Maull, diese Berichte 26, 1200 und K. Auwers und H. Schnell, diese Berichte 26, 1517.

⁶⁾ Diese Berichte 25, 1797, auch 24, 3727.

hat, eine gesättigte zweibasische Säure, welche demnach einen geschlossenen Kohlenstoffatomring enthalten muss.

Die Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, ist eine dreibasische Säure, welche einen geschlossenen Kohlenstoffatomring nicht mehr enthalten kann und in welcher sich auch das Hydroxyl der Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$, entsprechenden Oxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, nicht mehr vorfindet.

Bei dem Uebergang von Camphansäure in Camphoronsäure findet mithin ein Oeffnen des in ersterer noch enthaltenen Camphersäureringes statt, indem zwei Kohlenstoffatome desselben in Carboxylgruppen umgewandelt werden. An diesen beiden Kohlenstoffatomen bezw. an einem derselben müssen das Carboxyl- und Hydroxyl haften, welche bei der Oxydation der, der Camphansäure entsprechenden Oxycamphersäure zu Camphoronsäure entfernt werden.

Die dreibasische, durch Wasserabspaltung zwischen zwei Carboxylen leicht in eine einbasische Anhydrosäure übergehende Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, und ihre Derivate zählen dank zumal den sorgfältigen Untersuchungen von J. Bredt¹⁾ und seinen Schülern zu den genau charakterisirten organischen Verbindungen. Wir haben alle Beobachtungen Bredt's, für deren Controlle sich uns eine Gelegenheit geboten hat, bestätigt gefunden und sind diesem Forscher für die freundliche Ueberlassung reiner Camphoronsäure und mehrerer ihrer Abkömmlinge für die Zwecke unserer Untersuchung zu verbindlichem Danke verpflichtet.

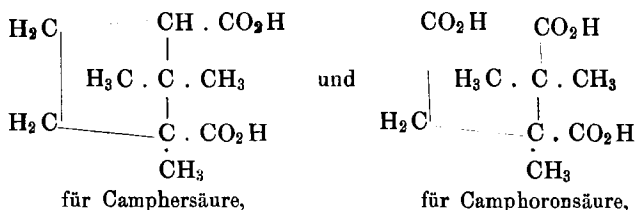
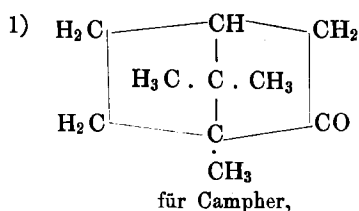
Die chemische Structur der Camphoronsäure ist trotz den angeführten Untersuchungen noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Anlass zu einer erneuten Discussion der Constitution der Camphoronsäure, der Camphersäure und des Camphers haben besonders die von W. Koenigs²⁾ und auch von J. Bredt³⁾ constatirte Bildung von Trimethylbernsteinsäure bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäuregemisch, sowie die Beobachtung J. Bredt's⁴⁾ gegeben, dass sich bei der trockenen Destillation der Camphoronsäure neben Isobuttersäure, Kohlensäure und Kohlenstoff reichliche Mengen ebenfalls von Trimethylbernsteinsäure bezw. Trimethylbernsteinsäureanhydrid bilden. Die Feststellung dieser Thatsachen hat J. Bredt zur Aufstellung der folgenden Formeln:

¹⁾ Diese Berichte 26, 3047; 27, 2092; 28, 316, sowie die in den Ann. d. Chem. publicirten Abhandlungen von J. Bredt, siehe auch O. Aschan, diese Berichte 28, 16.

²⁾ Diese Berichte 26, 2337.

³⁾ Diese Berichte 26, 3047.

⁴⁾ loc. cit.



geführt, welche die Bildung einer grösseren Anzahl von Campherderivaten in befriedigender Weise zu interpretiren gestatten, aber, wie der eine von uns dargethan hat ¹⁾, der Umwandlung des Camphers in Verbindungen der Campholengruppe, sowie den nahen Beziehungen des Camphers zum Pinen nicht ausreichend Rechnung tragen.

Aus den soeben erwähnten Beobachtungen von J. Bredt und W. Koenigs ergibt sich aber mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass in den Molekülen des Camphers, der Camphersäure und der

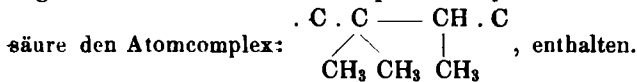
Camphoronsäure der Atomcomplex
$$\begin{array}{c}
 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \\
 / \quad \quad \quad | \\
 \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3
 \end{array}$$
 vorkommt.

Gegen diese Folgerung lässt sich nur einwenden, dass die bei der trocknen Destillation organischer Verbindungen eintretenden Reactionen wenig durchsichtig seien und dass bei der Oxydation der Camphersäure Trimethylbernsteinsäure in nur kleinen Ausbeuten (2—3 pCt.) erhalten werde.

Wir haben, um den Einwand zu prüfen, dass Trimethylbernsteinsäure sich vielleicht während der Oxydation durch Condensation gebildet habe, Gemenge von Propionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und Oxyisobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sowie von Milchsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ mit dem von W. Königs benutzten Chromsäuregemisch behandelt; wir haben diese Versuche auch auf Estergemische der genannten Säuren ausgedehnt und die letzteren schliesslich noch durch Zinkchlorid zu condensiren versucht, ohne jemals die Bildung von Trimethylbernsteinsäure bzw. Estern derselben bei diesen Versuchen constatiren zu können. Wir halten daher eine nachträgliche Condensation von Oxydations- bzw. Spaltungsproducten der Camphersäure bzw.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1079.

Camphoronsäure zu Trimethylbernsteinsäure für ausgeschlossen und folgern mit J. Breddt, dass Campher, Camphersäure und Camphoronsäure den Atomcomplex:



Diese Folgerung wird übrigens auch durch eine schon seit längerer Zeit in der chemischen Literatur verzeichnete Beobachtung gestützt. Kullhem ¹⁾ hat bereits im Jahre 1872 durch Oxydation von Campher mit Salpetersäure die sogenannte Dinitroheptylsäure, $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2$, dargestellt, von welcher Kachler ²⁾ nachgewiesen hat, dass sie bei Einwirkung von Baryumhydrat sowie von sauren Reductionsmitteln schliesslich den gesammten Stickstoff abspaltet und in Kohlensäure sowie Methylisopropylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ zerfällt. Man ersieht alsbald, dass die Bildung von Isopropylketon aus Campher

auf das Vorhandensein des Atomcomplexes $\begin{array}{c} : C \cdots \cdots C : \\ \diagdown \quad \diagup \quad | \\ H_3C \quad CH_3 \quad CH_3 \end{array}$ im Molekül des letzteren hinweist.

Ein weiterer sichererer Schluss, als dass der Atomcomplex: $\begin{array}{c} \cdot C \cdot C - CH \cdot C \\ \diagdown \quad \diagup \quad | \\ CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \end{array}$, sich im Molekül der dreibasischen Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, vorfindet, lässt sich indessen aus dem bislang erörterten Beobachtungsmaterial nicht ziehen.

Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat.

Unter den geschilderten Umständen haben wir mit ganz besonderem Interesse die Verbindungen verfolgt, welche L. Albiano bei der Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat erhalten hat. Albiano ³⁾ hat dargethan, dass in der Auflösung von 100 g Camphersäure 50 g Natriumhydrat und 220 g Kaliumpermanganat in 10 L Wasser, wenn man sie mehrere Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt, das Kaliumpermanganat allmählich reducirt wird, und dass sich unter den dabei entstehenden Oxydationsproducten der Camphersäure kleine Mengen von der bereits erwähnten Camphersäure und auch von Camphoronsäure befinden.

Das Auftreten dieser beiden Verbindungen beweist, dass das Camphersäuremolekül durch Kaliumpermanganat an derselben Stelle wie durch Salpetersäure und Chromsäuregemisch angegriffen bzw. aufgespalten wird.

Balbiano hat ferner beobachtet, dass als Hauptproduct der von ihm ausgeführten Oxydation eine zweibasische, in Wasser, Alkohol und

¹⁾ Ann. d. Chem. 163, 232. ²⁾ Ann. d. Chem. 191, 173.

³⁾ Rendiconti, Acc. Lincei 1893, Vol. I 278, Vol. II, 240.

Aether leicht lösliche Säure von der Formel $C_8H_{12}O_5$ ¹⁾ entsteht, welche, wie die von uns im Vorstehenden betonten Verhältnisse direct ersehen lassen, das Product einer etwas weiter als bis zur Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, fortgeschrittenen Oxydation der Camphersäure ist und mithin zur Camphoronsäure in naher Beziehung stehen muss.

Balbiano hat die bei 120° schmelzende Säure aus ihrem gut krystallisirenden Calciumsalze von der Formel, $CaC_8H_{10}O_5 + 2H_2O$, abgeschieden und die Säure auf bekanntem Wege in den unter 20 mm. Druck bei $164-165^\circ$ siedenden Dimethylester, $C_8H_{10}O(COOCH_3)_2$, übergeführt. Balbiano glaubt, ein Acetyl und Benzoylderivat dieses Aethers erhalten zu haben, und daraus auf die Anwesenheit eines alkoholischen Hydroxyls in der Säure $C_8H_{12}O_5$ schliessen zu dürfen. Wir kommen auf beide Derivate später zurück.

Wie Balbiano beobachtet hat, geht bei längerem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor die Säure, $C_8H_{12}O_5$, in eine Säure von der Formel, $C_8H_{12}O_4$ und eine zweite von der Formel, $C_8H_{14}O_4$, wie ersichtlich zwei Producte einer verschieden weit fortgeschrittenen Reduction der Säure $C_8H_{12}O_5$, über.

Die zuletzt erwähnten beiden Säuren lassen sich durch Umwandlung in ihre Calciumsalze von einander trennen. Die Säure, $C_8H_{14}O_4$, bildet ein nach der Formel, $CaC_8H_{12}O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, zusammengesetztes, in überschüssiger Chlorcalciumlösung schwer lösliches Calciumsalz, aus welchem die freie Säure in weissen, prismatischen, aus heissem Wasser umkrystallisirbaren, bei $88-89^\circ$ schmelzenden, leicht in Essigäther, Alkohol und Aether und wenig in Benzol und Ligroïn löslichen Krystallen gewonnen wird.

Die zweite durch eine weniger weit fortgeschrittene Reduction der Säure $C_8H_{12}O_5$ entstandene Säure von der Formel $C_8H_{12}O_4$ hat Balbiano aus den Mutterlaugen, aus welchen das Calciumsalz der Säure $C_8H_{14}O_4$ auskrystallisirt war, durch Ansäuern, Ausäthern und Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Essigäther, Benzol und Ligroïn in abgeplatteten, bei $163-164^\circ$ schmelzenden Prismen gewonnen, welche sich in Alkohol, Aether und warmem Wasser leicht und wenig in Benzol und Ligroïn lösen. Balbiano hat constatirt, dass diese bei $163-164^\circ$ schmelzende Säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die bei 120° schmelzende Säure von der Formel $C_8H_{12}O_5$ zurückverwandelt wird, und hat die bei $163-164^\circ$ schmelzende Säure von der Formel $C_8H_{12}O_4$ neuerdings ²⁾ als Lactonsäure charakterisirt. Als ein letztes wichtiges Resultat der Balbiano'schen Versuche ist zu registriren, dass die bei $88-89^\circ$ schmelzende Säure von der Formel $C_8H_{14}O_4$, welcher ein bei 81° schmelzendes Anhydrid entspricht, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch asymmetrische

¹⁾ Diese Berichte 27, 2133.

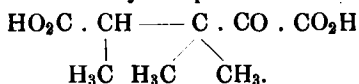
²⁾ Diese Berichte 28, 1507.

Dimethylbernsteinsäure, $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$, liefert. Auf Grund dieses Befundes spricht Balbiano die bei 88—89° schmelzende Säure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ als $\alpha\beta\beta$ -Trimethylglutarsäure, $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ an.

Die Bildung der von Balbiano beschriebenen Säuren lässt sich unter Zugrundelegung der von dem einen von uns aufgestellten Camphersäureformel ohne Schwierigkeit deuten; nur bergen die Angaben über das Hauptoxydationsproduct, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$, noch einige Unklarheiten, welche das alsbaldige Erkennen der chemischen Structur dieser Säure verhindern.

Um sicher festzustellen, ob die neue Campherformel zutrifft oder nicht, war es daher nothwendig, auch die Balbiano'schen Versuche zu wiederholen.

Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure,



Wir haben genau nach Balbiano's Vorschrift Camphersäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Die vom Mangan-superoxyhydrat abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Den Aetherrückstand versetzten wir mit Wasser, filtrirten von der sich dabei ausscheidenden, unverändert gebliebenen Camphersäure ab, behandelten die wässrige Lösung mit Wasserdampf, um daraus die gebildeten flüchtigen organischen Säuren zu verjagen, neutralisirten die zurückbleibende saure Flüssigkeit genau mit Natriumhydrat, setzten Chlorcalcium in grossem Ueberschuss hinzu und erhitzen längere Zeit zum Sieden, wobei sich das Calciumsalz der bei 120° schmelzenden Säure $\text{CaC}_8\text{H}_{10}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ abschied, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde.

Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene, in Aether aufgenommene Säure krystallisirt nach mehrtägigem Stehen und kann durch Waschen mit Chloroform unschwer von anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther, wird aber von Chloroform nur wenig aufgenommen, und schmilzt bei 120°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$.

Procente: C 51.06, H 6.38.

Gef. » » 50.99, » 6.24.

Die Säure liefert beim Titriren mit Alkalilauge Werthe, welche scharf auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}(\text{CO}_2\text{H})_2$, also auf eine zweibasische Säure stimmen.

Das neutrale, bei 172° unter Zersetzung schmelzende Ammoniak-salz, $C_6H_{10}O(CO_2NH_4)_2$ verliert, wenn man es längere Zeit an der Luft liegen lässt oder bei 100° trocknet, 1 Mol. Ammoniak unter Bildung des sauren Salzes $C_6H_{10}O \left(\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2NH_4 \end{matrix} \right)$.

Stickstoffbestimmung in dem sauren Salze:

Ber. Procente: N 6.83.

Gef. » » 7.06.

Das aus der wässrigen Lösung des neutralen Natriumsalzes gefällte Silbersalz gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O(CO_2Ag)_2$.

Procente: Ag 53.83.

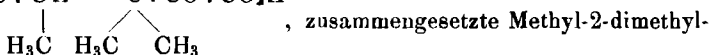
Gef. » » 53.73.

Es können mithin Zweifel nicht obwalten, dass man es in der Säure $C_8H_{12}O_5$ mit einer zweibasischen Säure zu thun hat.

Die Säure kann aber nicht, wie Balbiano annimmt, ein alkoholisches Hydroxyl enthalten. Die darin vorhandene Kohlenstoffkette ist unzweifelhaft offen. Einer hydroxylirten zweibasischen Säure von der Formel $C_8H_{12}O_5$ entspricht eine nicht hydroxylirte Säure von der Formel $C_8H_{12}O_4$. Diese würde nach dem Typus $C_nH_{2n-4}O_4$ zusammengesetzt, also ungesättigt sein, da den gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_4$ zukommt.

Eine ungesättigte Säure kann sich aber nicht bei der mit einem Ueberschuss von Kaliumpermanganat während mehrerer Wochen ausgeführten Oxydation der Camphersäure bilden.

Dementsprechend hat sich herausgestellt, dass die Säure von der Formel $C_8H_{12}O_5$ keine Oxysäure, sondern die nach der Formel:



3-pentanon-4-disäure, also eine Ketonsäure ist. Dieselbe giebt mit Hydroxylamin eine leicht zerfliessliche Oximsäure und mit Bromphenylhydrazin in Eisessiglösung eine bei 161–162° schmelzende, aus Essigsäure umkrystallisirbare Bromphenylhydrazonsäure.

Ueber ihre chemische Structur liefert der folgende Versuch sichere Auskunft.

Der eine ¹⁾ von uns hat wiederholt beobachtet, dass gewisse Ketondicarbonsäuren, welche das Ketoncarbonyl in Verbindung mit einer Carboxylgruppe enthalten, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlenoxyd abspalten und in die entsprechenden Dicarbonsäuren, bezw. deren Anhydride übergehen. Eine ähnliche Kohlenoxydabspal-

¹⁾ Ferd. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 26, 2685 u. 2698. Siehe den Uebergang von Iregenontricarbonsäure und Ionegenontricarbonsäure in Ioniregentricarbonsäure.

tung aus den Estern von Ketondicarbonensäuren ist neuerdings auch von W. Wislicenus¹⁾ und Anschütz²⁾ constatirt worden. Die Säure von der Formel $C_8H_{12}O_5$ verhält sich ebenso und geht, wenn man sie auf $170 - 220^\circ$ erhitzt, unter Kohlenoxydentwicklung und Wasserabspaltung in das Anhydrid der Trimethylbernsteinsäure über.

Die geschilderte Umsetzung erfolgt nahezu quantitativ, ohne Verkohlung oder erhebliche Bräunung. Das Trimethylbernsteinsäureanhydrid wird in Gestalt eines hellgelben Oeles gewonnen. Dieses erstarrt nicht sofort, weil ihm kleine Mengen von Isobuttersäure, vielleicht auch von Propionsäure beigemischt sind, welche von einer leicht verständlichen anderweitigen Spaltung der Säure $C_8H_{12}O_5$ herrühren.

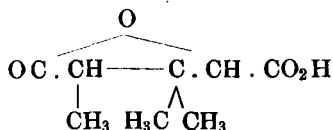
Auf dem von Auwers, Ostwald und Thorpe³⁾ empfohlenen Wege, d. h. durch Kochen des erzeugten noch nicht völlig reinen Trimethylbernsteinsäureanhydrids mit Anilin, Behandlung des Reactionsproductes mit Salzsäure und Umkrystallisiren der dabei ungelöst bleibenden Krystallmasse aus Alkohol gelingt es ohne Schwierigkeit, daraus das genau bei $129 - 130^\circ$ schmelzende Anilinder Trimethylbernsteinsäure, $(CH_3)_2C - CO$
 $H_3C \cdot CH \cdot CO > NC_6H_5$, darzustellen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO_2$.

Procente: C 71.89, H 6.91, N 6.45.

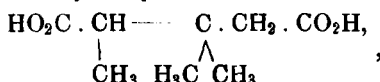
Gef. » » 72.00, » 7.21, » 7.03.

Die soeben erörterte Umwandlung der bei 120° schmelzenden Säure von der Formel $C_8H_{12}O_5$ lässt noch nicht ersehen, ob die $CO \cdot CO_2H$ -Gruppe dieser Säure dem dimethylirten oder dem monomethylirten Kohlenstoffatom der Trimethylbernsteinsäure anhaftet. Ueber diese Frage geben aber die von Albiano⁴⁾ ausgeführten Umwandlungen der Säure $C_8H_{12}O_5$ willkommenen Aufschluss. Das erste daraus durch Jodwasserstoffsäure erhaltene, bei $163 - 164^\circ$ schmelzende Reductionsproduct $C_8H_{12}O_4$ ist die nach der Formel:



zusammengesetzte Methyl-2-dimethyl-3-pentanolid-1.4-säure-5.

Durch weitere Reduction entsteht daraus die bei $88 - 89^\circ$ schmelzende Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure,



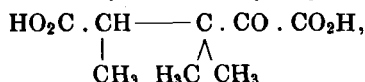
welche nur diese und keine andere Constitution haben kann, da sie

¹⁾ Diese Berichte 27, 792.

³⁾ Ann. d. Chem. 285, 235,

²⁾ Diese Berichte 27, 1305.

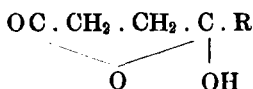
bei weiterer Oxydation in asymmetrische Dimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-butandisäure) übergeht. Daraus ergibt sich aber der strenge Nachweis, dass das nach der Formel $C_8H_{12}O_5$ zusammengesetzte, bei 120° schmelzende, in schwach alkalischer Lösung aus Camphersäure bezw. Camphoronsäure entstehende Oxydationsproduct, wie bereits angegeben, Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure,



ist.

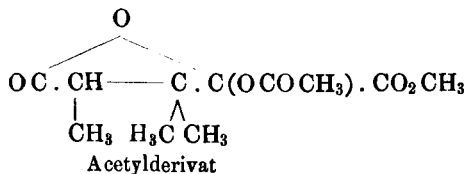
In dieser Verbindung steht das Ketoncarbonyl zu einer der beiden Carboxylgruppen in der γ -Stellung.

Es ist bekannt¹⁾, dass die γ -Ketonensäuren sich in Oxylactone (Oxyolide) von der allgemeinen Formel:

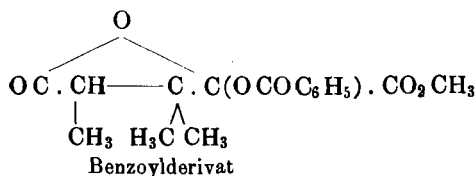


umzulagern vermögen.

Dem Acetyl- und Benzoylderivat, welche Balbiano²⁾ durch Erhitzen von Benzoylchlorid bezw. Essigsäureanhydrid mit dem Dimethylester der Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure dargestellt hat, werden demnach die folgenden Formeln:



und



zukommen.

Die betreffenden Verbindungen sind hochsiedende ölige Flüssigkeiten. Die von Balbiano analysirten Präparate dürften nicht frei von unverändertem Dimethylester gewesen sein. Unter dieser Voraussetzung stimmen die bei der Analyse derselben gefundenen Zahlen soweit, als dies von solchen Verbindungen erwartet werden darf, mit den aus obigen Formeln berechneten Werthen überein, wie es die nachstehende Zusammenstellung ersehen lässt.

¹⁾ Siehe J. Beredt, Ann. d. Chem. 236, 228 und 256, 321.

²⁾ Diese Berichte 27, 2135.

Acetylderivat. Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_6$.

Procente: C 54.09, H 6.56.

Gef. von Albiano » » 53.58, » 7.47.

Benzoylderivat. Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O_6$.

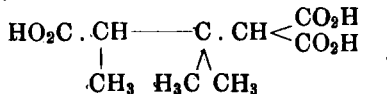
Procente: C 62.75, H 5.88.

Gef. von Albiano: » » 63.48, » 7.16.

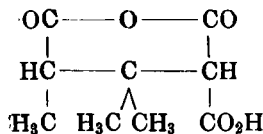
Constitution der Camphoronsäure, Camphersäure,
Camphansäure und Lauronolsäure.

Die bei der Oxydation der Camphersäure bezw. Camphoronsäure mit Kaliumpermanganat entstehende, bei 120° schmelzende zwei-basische Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure, $C_8H_{12}O_5$, unterscheidet sich von der dreibasischen Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, dadurch, dass sie ein Sauerstoffatom an Stelle eines Wasserstoffatoms und einer Carboxylgruppe der Camphoronsäure enthält.

Das Sauerstoffatom des Ketoncarbonyls der Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure bezeichnet mithin den Platz, an welchem das erwähnte Wasserstoffatom und die Carboxylgruppe sich im Camphoronsäuremolekül befinden. Daraus ergibt sich aber für die Camphoronsäure die Formel:



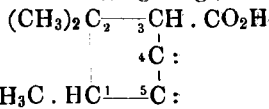
Die Camphoronsäure ist also im Sinne der neueren Nomenclatur als Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure-methylsäure-4 zu bezeichnen. Sie enthält allerdings den Malonsäurerest, $\text{CH} < \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, wird aber trotzdem bei höherer Temperatur nicht alsbald unter Kohlensäureabspaltung zersetzt, weil sie bei dem Erhitzen zunächst in die verhältnissmässig beständige Anhydrosäure von der Formel:



übergeht. Steigert man die Temperatur aber schnell, so erfolgt der mehrfach erwähnte, von J. Bredt nachgewiesene Zerfall der Camphoronsäure in Trimethylbernsteinsäure, Kohlenstoff, Kohlensäure und Isobuttersäure. Bei der Bildung von Trimethylbernsteinsäure einerseits aus Camphoronsäure (Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure-methylsäure-4) und andererseits aus Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure hat man es, wie klar ersichtlich ist, mit analog verlaufenden Zersetzungsprozessen zu thun. Es ist bemerkenswerth, dass auch bei der trocknen Destillation der Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure die Bildung kleiner Mengen von Isobuttersäure, welche in Folge eines

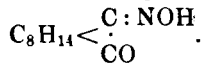
anderen Zerfalls des Moleküls entsteht, wie es scheint, nicht ganz zu vermeiden ist.

Wir haben bereits erwähnt, dass bei dem Uebergang der Camphersäure in Camphoronsäure der in der Camphersäure vorhandene Kohlenstoffatomring sich öffnet, indem 2 Kohlenstoffatome desselben zu Carboxylgruppen oxydirt werden. Rückwärts lässt sich der Camphersäurering also construiren, indem man die Kohlenstoffatome von zwei, an verschiedenen Kohlenstoffatomen des Camphoronsäuremoleküls haftenden Carboxylgruppen mit einander verbindet. Der Camphersäurering, zu welchem man auf diesem Wege gelangt, ist der folgende:



Derselbe ist fünfgliedrig, und es fragt sich nun, an welchem der beiden, im obigen Schema noch nicht mit Wasserstoff besetzten Kohlenstoffatome die zweite Carboxylgruppe der Camphersäure haftet.

Campher geht unter geeigneten Bedingungen¹⁾ bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Isonitrosocampher über:



Dieser erleidet, wenn man ihn mit starken Mineralsäuren erwärmt, die Beckmann'sche Umlagerung²⁾ und wird in das Imid der Camphersäure, $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > \text{NH}$, verwandelt.

Aus diesen Umsetzungen ist besonders deutlich ersichtlich, dass die reactionsfähige Methylengruppe des Camphers direct mit dem Ketoncarbonyl des Camphers verbunden ist und dass das letztere einer der beiden Carboxylgruppen der Camphersäure entspricht. In der folgenden Mittheilung³⁾ ist nachgewiesen, dass das Ketoncarbonyl des Camphers an dem im obigen Camphersäurering mit 5 bezeichneten Kohlenstoffatom haftet. Der gesättigten zweibasischen Camphersäure kommt also die Formel:



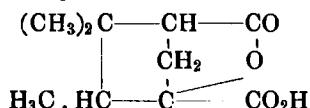
zu; sie ist nach der neuen Nomenclatur als Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentandimethylsäure-3.5 zu bezeichnen und kann auch als eine substituirte Glutarsäure aufgefasst werden, was bekanntlich ihrem gesammten chemischen Verhalten entspricht.

¹⁾ Claisen und Manasse, Ann. d. Chem. 274, 71.

²⁾ Angeli, diese Berichte 26, 58 und Claisen und Manasse, Ann. d. Chem. 274, 81.

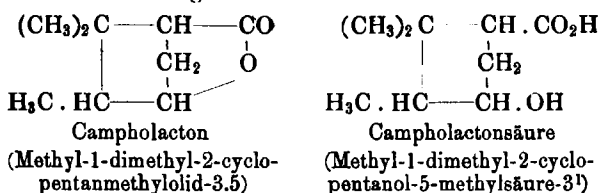
³⁾ Siehe F. Tiemann: Zur Kenntniss der Campholengruppe.

Aus der Umwandlung von Camphansäure in Camphoronsäure folgt, wie wir bereits erläutert haben, dass auch das Alkoholhydroxyl der der Camphansäure entsprechenden Oxycamphersäure mit einem der beiden Kohlenstoffatome verbunden ist, welche bei Sprengung des Camphersäureringes zu Carboxylgruppen oxydiert werden. Da die betreffende freie Oxysäure sofort in die Lactonsäure übergeht, muss das Kohlenstoffatom 5 des obigen Schemas auch das betreffende Alkoholhydroxyl tragen. Der Camphansäure kommt also die Formel:

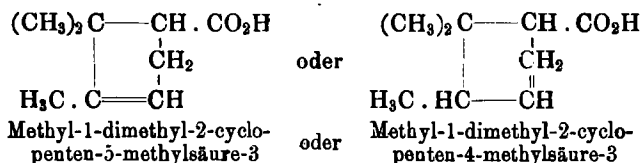


zu; dieselbe ist Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanmethyloid-3.5-methylsäure-5.

Die Camphansäure geht bei der Destillation¹⁾ unter Kohlensäureabspaltung in Campholacton und das letztere durch Umlagerung in die isomere Lauronolsäure über. Campholacton und Campholactonsäure sind mithin wie folgt constituiert:



und für Lauronolsäure kann nur eine der beiden nachstehenden Formeln:



noch in Frage kommen.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen, welche bei dem in der folgenden Mittheilung erläuterten Abbau der isomeren Campholensäuren gemacht worden sind, dürfte durch einige einfache Aboxydati- versuche die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln der Lauronolsäure schnell herbeizuführen sein.

Abgesehen von der Lage der Aethylenbindung im Molekül der Lauronolsäure erachten wir die chemische Structur der vorstehend abgehandelten Camphersäurederivate aus den eingehend von uns erörterten Gründen nunmehr als mit Sicherheit nachgewiesen.

¹⁾ Fittig und Woringen, Ann. d. Chem. 227, 7.