

Trocknen durch Natriumsulfat beim Verdunsten ein gelbes Oel, welches ein Monobromisonitrosoacetessigester  $C_6H_8BrNO_4$  ist.

Analyse: Ber. Procente: N 5.88, Br 33.61.

Gef. » » 5.83, » 33.60.

Eine ganz ähnliche Verbindung entsteht aus dem alten Anti-Isonitrosoacetessigester, nur in lebhafterer Reaction. Auch sie ist ein gelbes Oel, in welchem 32.93 pCt. Brom gefunden wurden. Die beiden Monobromverbindungen sind indessen nicht identisch, denn die aus dem Syn-Isonitrosoacetessigester dargestellte wird von Alkalien gelöst ohne sich schnell zu zersetzen, sodass sie nach 1—2 Tagen noch unverändert ausgefällt werden kann, während Monobrom-Anti-isonitrosoacetessigester auch durch verdünnte Alkalilösung schnell zersetzt wird. Die beiden gebildeten Ester verhalten sich daher gegen Alkalien gerade umgekehrt wie ihre Muttersubstanzen. Da sie den Gegenstand weiterer Untersuchung bilden, so hoffe ich bald über sie mehr berichten zu können.

Leipzig, I. chem. Univ.-Laboratorium, August 1895.

### 532. Arnold Hess: Beiträge zur Geschichte der Camphoronsäure.

[Aus d. Dissert. d. Verfass., Leipzig 1892, mitgeth. v. Johannes Wislicenus.]  
(Eingegangen am 26. October.)

Reine Camphoronsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , schmilzt beim Erhitzen, wenn man die Temperatur oberhalb  $100^\circ$  nur langsam, d. h. pro Minute um etwa einen Grad steigen lässt, bei  $136$ — $137^\circ$ , indem sie schon vorher unter Wasserverlust wenigstens grösstentheils in die Anhydrocamphoronsäure,  $C_9H_{12}O_5$ , übergegangen ist.

Taucht man dagegen eine mit der frischen Säure beschickte Schmelzpunktcapillare in ein auf jene Temperatur erwärmtes Bad, so vergeht ziemlich lange Zeit, ehe das Schmelzen beginnt. Bei sehr schnellem Erhitzen der Badflüssigkeit tritt das Schmelzen stets zwischen  $148$  und  $150^\circ$  ein. Letzteres dürfte der wirkliche Schmelzpunkt der unveränderten dreibasischen Camphoronsäure sein.

In Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich, wird sie von folgenden Flüssigkeiten in den beigesetzten Verhältnissen aufgenommen:

100 Theile Wasser lösen bei $16^\circ$ . . .	12.50 Theile Camphoronsäure.
100 » absol. Alkohol lösen bei $16^\circ$	75.84 » »
100 » absol. Aether » » $16^\circ$	7.37 » »
100 » reines Aceton » » $16^\circ$	30.68 » »
100 » Chloroform » » $16^\circ$	0.025 » »
100 » Toluol » » $16^\circ$	0.024 » »

Durch Erniedrigung des Schmelzpunktes von Eisessig wurde das Molekulargewicht zu 203.5 und 209.2 statt 218 für  $C_9H_{14}O_6$  gefunden.

Schon beim Erwärmen auf  $105^\circ$  im Trockenschranke beginnt sie sich nach  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden zu verflüssigen und wird dabei zu Anhydrocamphoronsäure. In 10 Stunden ist bei der angegebenen Temperatur die Wasserabspaltung vollendet, die Masse aber wieder ganz fest geworden. Sie löst sich nun auch in Benzol, Toluol und Chloroform reichlich, so gut wie nicht dagegen in Schwefelkohlenstoff. Bei längerem Erhitzen sublimirt sie merklich und setzt sich an kälteren Stellen in rhombischen Täfelchen ab. Den Schmelzpunkt der reinen, aus Benzol umkrystallisirten Anhydrocamphoronsäure fand ich bei  $124\text{--}126^\circ$ , während Kachler und Spitzer<sup>1)</sup>  $135\text{--}136^\circ$  angeben. Dass, mein Präparat rein war, ergab auch die Analyse

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}O_5$ .

Procente: C	54.00,	H	6.00.
Gef. »	» 53.81,	» 53.98,	» 6.28, 6.08.

Möglicherweise ist dies durch sehr langes Erhitzen der Camphoronsäure auf  $105^\circ$  gewonnene Präparat der Kachler und Spitzer'schen Anhydrosäure isomer. Von Wasser wird es unter Rückführung in Camphoronsäure gelöst.

Die Aethylester der Camphoronsäure. Nach einer Angabe von Bredt<sup>2)</sup> soll eine alkoholische Lösung der Camphoronsäure durch Einleiten von Salzsäure fast nur in den Diäthylester übergehen, der Triäthylester dagegen durch Umsetzung des dreibasisch camphoronsauren Silbers mit Jodäthyl erhalten werden.

Meine Beobachtungen zeigten, dass bei der Sättigung einer absolut alkoholischen Lösung von Camphoronsäure mit Chlorwasserstoffgas stets der Tri- und der Diäthylester neben einander entstehen. Als nach zwölfstündigem Stehen der stark rauchenden Flüssigkeit in verschlossenem Gefässe dieselbe abgedunstet wurde, hinterblieb ein stark saurer Syrup, der sich in Sodalösung nur theilweise löste. Das nicht aufgenommene Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt, die Flüssigkeit mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknet und der Aether vollkommen verjagt. Das zurückbleibende Oel wurde zunächst im Vacuum, aber als sich seine grosse Beständigkeit herausgestellt hatte, unter gewöhnlichem Luftdruck rectificirt. Dabei destillirte es zwischen  $295$  und  $300^\circ$  vollkommen über. Die Analyse erwies, dass der reine Camphoronsäure-Triäthylester,  $C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ , vorlag.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{26}O_6$ .

Procente: C	59.60,	H	8.61.
Gef. »	» 59.49,	» 59.53,	» 8.81, 8.83.

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 1885, 187.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 226, 256.

Die Ausbeute betrug regelmässig 15—16 pCt. vom Gewichte der angewandten Camphoronsäure.

Die ausgeätherte Natriumsalzlösung schied auf Zusatz von Salzsäure reichliche Mengen eines Oeles ab, welches in Aether aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalze getrocknet und nach vollständigem Entfernen des Aethers analysirt wurde. Es ist, wie bekannt, der zweibasische Aethylester der Camphoronsäure  $C_9H_{12}(C_2H_5)_2O_6 = C_{13}H_{22}O_6$ .

Analyse: Ber. Procente: C 56.93, H 8.03.  
Gef. » » 56.74, 56.60, » 7.92, 7.96.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung geht derselbe wiederum grossentheils in den bei 295—300° siedenden Triäthylester über.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{26}O_6$ .  
Procente: C 59.60, H 8.61.  
Gef. » » 59.33, » 8.55.

Destillirt man den Diäthylester für sich, so spaltet sich, wie Kiessling<sup>1)</sup> zuerst beobachtete, Alkohol ab und man erhält ein zwischen 200 und 220° siedendes Gemenge der Aethylester der Anhydrocamphoronsäure,  $C_9H_{11}(C_2H_5)O_5 = C_{11}H_{16}O_5$ ,

Analyse: Ber. Procente: C 57.89, H 7.02.  
Gef. » » 57.75, 57.75, » 7.18, 7.17.

als dünnflüssiges Oel, aus dem sich bei längerem Stehen die von Hjelt<sup>2)</sup> zuerst beobachtete feste Modification krystallinisch abscheidet.

Die Amide der Camphoronsäure sind theilweise schon von Kiessling, theilweise von Hjelt untersucht worden, ohne dass es jedoch auch letzterem damals vollkommen gelungen wäre, die beobachteten auffälligen Verhältnisse ganz aufzuklären.

Aus der festen Modification des Anhydrocamphoronsäureäthylesters erhielt er durch Ammoniak ein bei 144—145° schmelzendes Diamid, dessen Analysen zur Formel  $C_9H_{16}N_2O_4 + C_2H_5.OH$  führte, und welches beim Kochen mit Kalilauge nur ein Mol. Ammoniak abgab. Neben diesem war ein zweites, erst bei 212° schmelzendes Amid vorhanden.

Der Camphoronsäure-Diäthylester hatte schon Kiessling beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 110° quadratische Tafeln eines bei 165—170° schmelzenden Diamides ergeben, das nur etwa 1 Mol. Ammoniak beim Kochen mit Alkali austreten liess. Dieselbe Beobachtung macht Hjelt, welcher genau ein Molekül Ammoniak beim Erhitzen sowohl mit Alkali als auch mit Salzsäure austreten sah, und bei letzterer Behandlung wieder das Monamid von Schmp. 212° erhielt.

<sup>1)</sup> Dissertation, Würzburg 1878.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 797.

Die auffallende Thatsache, dass durch Behandeln des Diamids mit Alkali und Säuren nur die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten wird, erklärt sich sehr einfach dadurch, dass die betreffenden Körper keine wirklichen Diamide, sondern gleichzeitig Ammonsalz und Amid oder Imid des Camphoronsäureradicals sind.

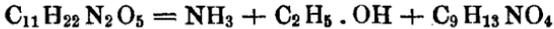
#### Camphoronsäure Diäthylester und Ammoniak

scheiden beim Zusammentreffen in absolutem Alkohol sofort Krystalle ab, welche die nicht zu verdünnte Lösung zu einem steifen Brei gestehen lassen. Nach zwölfstündiger Ruhe wurde die stark nach überschüssigem Ammoniak riechende Masse auf dem Filter abgesogen, mit alkoholischem Ammoniak nachgewaschen, abgepresst und im Vacuum getrocknet.

Die farblosen Krystalle schmolzen wie der von Hjelt aus dem festen Monäthylester der Anhydrocamphoronsäure gewonnene Körper bei 144—145° und hatten in der That die Formel  $C_{11}H_{22}N_2O_5$ .

Analyse: Ber. Procente: C 50.38, H 8.40, N 10.69.  
 Gef. » » 50.06, » 8.63, » 11.00.

Beim Kochen mit Alkali gaben sie 1 Mol. Ammoniak ab, welches in vorgelegter Normal-Salzsäure aufgefangen durch Zurücktitriren derselben bestimmt wurde. Es waren so 5.57, 5.50, 5.44 pCt. Stickstoff als Ammoniak, also sehr genau die Hälfte, abgespalten worden. Dampft man jetzt die mit Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Staubrockne ein, so entzieht Alkohol dem Rückstande eine in farblosen rhombischen Täfelchen krystallisirende, bei 210° unter Aufblähen sich bräunende Masse, deren Zusammensetzung der Formel  $C_9H_{13}NO_4$  entspricht. Dieselbe ist demnach aus dem bei 144—145° schmelzenden Körper nach der Gleichung



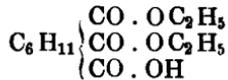
entstanden.

Analyse: Ber. Procente: C 54.27, H 6.53, N 7.04.  
 Gef. » » 54.36, » 6.77, » 7.29.

Diese bei 210° sich zersetzenden Täfelchen, mit dem bei 212° schmelzenden Monamid Hjelt's identisch, geben bei längerem Erhitzen mit Salzsäure ihren gesammten Stickstoffgehalt als Ammoniak ab. Dasselbe thut die ursprüngliche Verbindung, wenn sie mit Salzsäure unter Zusatz von Platinchlorid im Wasserbade abgedampft wird. Der mit Alkohol ausgezogene Platinsalmiak entsprach seiner Menge nach 10.56 pCt. Stickstoff statt des berechneten Werthes 10.69 pCt. Als der zum Ausziehen des Platinsalmiaks verwendete Alkohol nach Zusatz einer grösseren Wassermenge vollkommen abgedampft und das Platin mittels Schwefelwasserstoff ausgefällt worden war, hinterliess das Filtrat eine Säure, welche aus Aether in den Formen der Cam-

phoronsäure und mit dem bei langsamem Erhitzen stets beobachteten Schmp. 136—137° erhalten wurde.

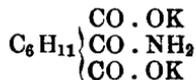
Das aus dem Camphoronsäurediäthylester



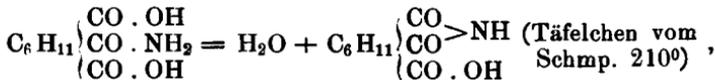
durch Ammoniak entstehende sogen. »Diamid«  $C_{11}H_{22}N_2O_5$  ist augenscheinlich Monamid und gleichzeitig Ammonsalz-Ester der Camphoronsäure



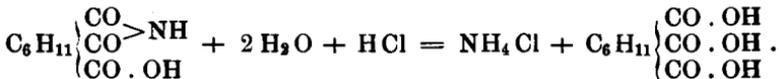
welches durch Kochen mit Alkali, unter Entwicklung der Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak, und Verseifung möglicherweise zuerst in das Salz der Camphoraminsäure,



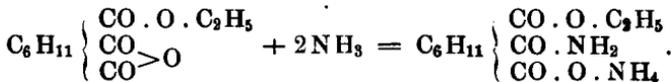
übergeht, das nach Säurezusatz beim Eindampfen die einbasische Camphoroniminsäure liefert:



die endlich beim Erhitzen mit Salzsäure zu Camphoronsäure wird



Dass das Ammonsalz der Camphoronaminestersäure von Hjelt auch aus dem Ester der Anhydrocamphoronsäure erhalten werden musste, liegt auf der Hand.

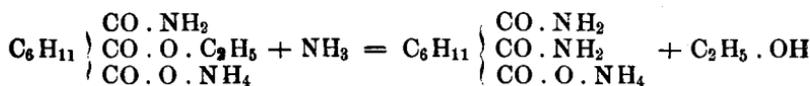


Um auch noch die letzte Oxäthylgruppe des Camphoronaminsäureäthylesterammoniums durch den Amidrest zu ersetzen, wurde die mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Camphoronsäurediäthylesters, welche die Verbindung bereits enthält, im zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirten grosse quadratische Tafeln aus, welche bei 175° schmolzen, also wesentlich höher als Kiessling und Hjelt von ihrem zweiten »Diamid« angaben.

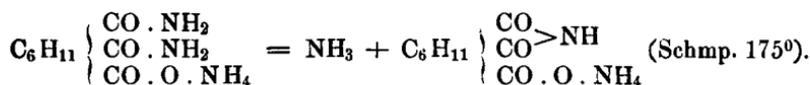
Der Verbindung kommt die Formel  $C_9H_{16}N_2O_4$  zu.

Analyse: Ber. Procents: C 50.00, H 7.41, N 12.96.  
Gef. » » 50.02, 49.88, » 7.72, 7.56, » 12.87, 12.99.

d. h. sie ist das Ammoniumsalz der Camphoroniminsäure.



und



Deshalb liefert auch dieser Körper beim Kochen mit Alkalilauge nur die Hälfte seines Stickstoffgehaltes in der Form von Ammoniak (gef. 6.30 pCt. N) und geht dabei in das Alkalisalz der Iminsäure über, aus dem die letztere durch Neutralisation mit Schwefelsäure, Eindampfen, Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol beim Verdunsten in rhombischen Täfelchen erhalten wird, welche sich bei 210—212° unter Aufschäumen zersetzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{11} \left( \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} > \text{NH} \end{array} \right) \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ .

Procente: C 54.27, H 6.53, N 7.04.

Gef. » » 54.43, » 6.91, » 7.22.

Beim Abdampfen mit Salzsäure und Platinchlorid tritt auch noch die Imidgruppe als Platinsalmiak aus.

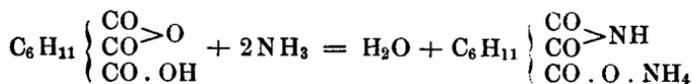
Gef. Procente: N 6.85, 7.18,

und die vom Platin befreite Lösung hinterlässt Camphoronsäure, welche bei 136—137° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.55, » 6.67.

Beim Sättigen einer Lösung von Anhydrocamphoronsäure in Benzol mit Ammoniakgas und darauffolgendes 10stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 140° entsteht ebenfalls das Ammoniumsalz der Camphoroniminsäure in den bei 175° schmelzenden quadratischen Tafeln:



Analyse: Ber. Procente: C 50.00, H 7.41, N 12.96.

Gef. » » 50.06, » 7.51, » 13.06.

Beim Kochen mit Kalilauge wurde die Hälfte des Stickstoffs (6.05 und 6.52 pCt.) als Ammoniakgas ausgetrieben, und aus der rückständigen Lösung in beschriebener Weise die Camphoroniminsäure in den bei 210° sich unter Abblähen zersetzenden rhombischen Tafeln gewonnen.

Analyse: Ber. Procente: C 54.27, H 6.53, N 7.04.

Gef. » » 54.40, » 7.11, » 7.40.

Durch Erhitzen mit Salzsäure und Platinchlorid wurde auch hier das zweite Stickstoffatom als Platinsalmiak abgespalten

Gef. Procente: N 7.12

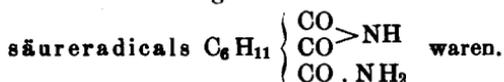
und daneben Camphoronsäure vom Schmp. 136—137° gewonnen.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{14}O_6$ .

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.77, » 6.87.

Auf Camphoronsäure-Triäthylester wirkt Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur garnicht, beim Erhitzen äusserst schwer ein. Selbst bei 20stündigem Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung des Esters auf 170—190° war letzterer grösstentheils unverändert geblieben, doch schied sich jetzt aus demselben eine geringe Menge von Krystallen ab, welche zwischen 210 und 218° schmolzen und augenscheinlich das Amid-Imid des Camphoronsäureradicals  $C_6H_{11}$  waren.



Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}N_2O_3$ .

Procente: C 54.54, H 7.07, N 14.14.

Gef. » » 54.81, » 6.96, » 13.31.

Leider war die Menge so gering, dass die weitere Untersuchung unterbleiben musste.

Leipzig. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

### 533. Johannes Wislicenus und Felix Seeler: Stilbendibromüre und Monobromstilbene.

(Eingegangen am 26. October.)

#### A. Isostilbendibromür.

Schon Laurent<sup>1)</sup> beobachtete die Bildung zweier isomerer Verbindungen des Stilbens mit Chlor, die später von Zincke<sup>2)</sup> auch beim Behandeln von Hydrobenzoïn mit Phosphorpentachlorür neben einander gewonnen und dargestellt wurden. Die eine, » $\alpha$ -Stilbenchlorid« genannte, ist die schwer lösliche und schmelzbare (Schmp. 191—193°) und krystallisirt in Nadeln, während die andere, das » $\beta$ -Stilbenchlorid« sich weit leichter in Alkohol, Aether und anderen Flüssigkeiten löst, schon bei 93—94° schmilzt und Tafeln oder Blättchen bildet. Beide Modificationen wandeln sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt theilweise in die andere um, so dass jedesmal ein bei etwa 160° schmelzendes Gemenge entsteht, dem durch geringe Mengen der

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresbericht 25, 620.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 198, 129.