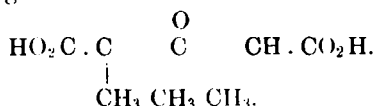


51. L. Balbiano: Ueber die Oxydationsproducte der Camphersäure.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Die neulich in diesen Berichten erschienene Arbeit von F. Tiemann<sup>1)</sup> über Campher zwingt mich, die Resultate meiner Untersuchungen über die Säure  $C_8H_{12}O_5$ , das Hauptproduct der Oxydation der Camphersäure in alkalischer Lösung durch permangansaures Kali, hier mitzutheilen. Die Meinungen über die Function des fünften Sauerstoffatoms dieser Säure weichen von einander ab. Während nämlich die Herren Mahla, Tiemann<sup>2)</sup> und E. Wagner<sup>3)</sup> dasselbe als in der Form eines Carbonyls gebunden annehmen und folglich die Säure  $C_8H_{12}O_5$  als eine  $\alpha$ -Ketonsäure, der Oxalessigsäure von W. Wislicenus<sup>4)</sup> vergleichbar, ansehen, behaupte ich, dass das fragliche Sauerstoffatom, ähnlich wie bei den Alkylenoxyden, zwei Kohlenstoffatome mit einander verkettet. Unter der Voraussetzung, dass die Säure  $C_8H_{12}O_4$ , welche man durch Reduction mittels Jodwasserstoffsäure aus der Säure  $C_8H_{12}O_5$  erhält, thatsächlich die Methyl-2-dimethyl-3-pentanondisäure sei, habe ich für die letztere folgende Formel vorgeschlagen:



Die experimentelle Grundlage der Schlussfolgerung von Mahla und Tiemann liegt in der Thatsache, dass die Säure  $C_8H_{12}O_5$ , auf  $170-220^\circ$  erhitzt, Kohlenoxyd und Wasser eliminirt und Trimethylbernsteinsäureanhydrid liefert. Dabei ist aber zu bemerken, dass man zugleich kleine Mengen von Isobuttersäure und wahrscheinlich auch von Propionsäure erhält, was auf eine tiefer greifende Umwandlung bei der Reaction hinweist. Die genannten Herren behaupten ferner, dass obige Säure mit Hydroxylamin behandelt eine zerfliessende Oximsäure und mit Bromphenylhydrazin eine bei  $161-162^\circ$  schmelzende Bromphenylhydrazonsäure liefert.

Bei der Wiederholung der Versuche von Mahla und Tiemann, welche sich auf die Wirkung des Parabromphenylhydrazins beziehen, habe ich gefunden, dass diese Base zunächst ein einfaches Additionsproduct liefert, welches nachher unter Eliminirung von Wasser sich in ein Anhydrid verwandelt; letzteres führt bei der Hydrolyse nicht mehr zum *p*-Bromphenylhydrazin zurück, wie man es von einer echten Hydrazonsäure erwarten sollte. Nachdem in den ersten Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 3006.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2151.

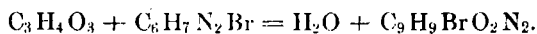
<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim., Paris, 26, 1839.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 19, 3225.

suchen die Hydrolysalion mit Chlorwasserstoffsäure vorgenommen wurde, habe ich später Brenztraubensäure verwendet, welche bekannterweise nach Fischer und Ach für die Hydrolyse einiger Hydrazone gute Dienste leistet. Auch in diesem Fall, mit einer wässrig-ätherischen Lösung arbeitend, habe ich negative Resultate erhalten.

Dieses anomale Verhalten der vorausgesetzten Hydrazonsäure veranlasste mich, die Anwesenheit der Ketoncarbonylgruppe in der Säure  $C_8H_{12}O_3$  als nicht genügend festgestellt anzusehen. Bevor ich zu einer detaillirten Untersuchung dieser stickstoffhaltigen Verbindung überging, habe ich indess untersuchen wollen, in welcher Weise sich die Brenztraubensäure, welche ja eine  $\alpha$ -Ketonsäure ist, zu *p*-Bromphenylhydrazin verhält.

Ich habe daher unter denselben Bedingungen letztere Säure mit *p*-Bromphenylhydrazin behandelt und habe sofort bei gewöhnlicher Temperatur die Hydrazonsäure erhalten, nach der Gleichung:



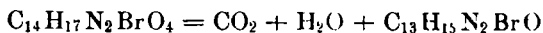
Diese Säure, welche in kleinen, gelben, unter Zersetzung bei  $182^\circ$  schmelzbaren Nadeln krystallisirt, ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_9H_9BrO_2N_2$ . Proc. C 39.27, H 4.00, N 10.18, Br 29.09.  
 „ „  $C_9H_9O_2N_2Br$ . „ 42.02, „ 3.50, „ 10.89, „ 31.12.  
 Gef. „ 42.37, „ 3.66, „ 10.66, „ 31.24.

Diese Zusammensetzung lässt keinen Zweifel zu, dass obige Reaction thatsächlich stattgefunden hat.

Wird ferner das Hydrazon einige Minuten mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so erhält man eine reichliche Harzbildung; dabei wurde aber deutlich in der sauren Lösung die Anwesenheit des *p*-Bromphenylhydrazins constatirt.

Das Product  $C_{14}H_{17}BrN_2O_4$ , auf  $150$ – $160^\circ$  erhitzt, liefert Kohlensäure und eliminirt Wasser. Wird diese Zersetzung im Vacuum vorgenommen und nach beendigter Kohlensäureentwicklung die Erhitzung fortgesetzt, so destillirt bei  $220$ – $225^\circ$  (Druck 17 mm) ein Oel, welches sofort zu einer krystallinischen butterartigen Masse erstarrt, während im Kolben ein kleiner pechartiger Rückstand zurückbleibt. Die krystallinische Substanz wird von einem gelben Oel, das ich bis jetzt nicht näher untersucht habe, und das sich übrigens in kleiner Menge bildet, durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol getrennt. Die Substanz krystallisirt in schönen, abgeplatteten, blendend-weißen Prismen; sie ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol löslich, weniger in kaltem. Die Analyse beweist, dass sie nach der Gleichung



entstanden ist. Man erhält in der That:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}N_2BrO$ .

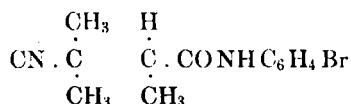
Procente: C 52.88, H 5.08, Br 27.12, N 9.42.

Gef. » » 52.99, 52.77, 58.13, » 4.94, 5.33, 5.19, » 27.12, » 8.46, 8.10.

Dass der Stickstoffgehalt zu gering gefunden wurde, ist auf die Anwesenheit des Radicals CN, wie wir später sehen werden, zurückzuführen.

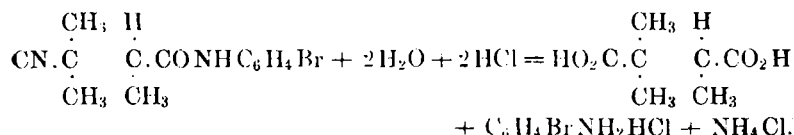
Das Molekulargewicht, durch die Beckmann'sche Siedemethode mit Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel bestimmt, ergab sich zu 235—231 (berechnet 295), wodurch die Einfachheit der Molekel bewiesen wird.

Dieses Product ist einfach das *p*-Bromanilid der Methyl-2-dimethyl-3-cyan-3-propansäure, durch die Structurformel



darstellbar.

Wird es nämlich mit einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.19) in geschlossener Röhre 6—8 Stunden auf 110—120° erhitzt, so spaltet es sich bestimmt in Trimethylbernsteinsäure, Ammoniumchlorid und Parabromanilinchlorhydrat; es findet also quantitativ die Reaction statt



Das Parabromanilin wurde als oxalsaures Salz analysirt; dieses schmilzt, sich zersetzend, bei 160°, genau wie eine direct dargestellte Probe.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4BrNH_2C_2H_2O_4$ .

Procente: N 5.34.

Gef. » » 5.38.

Aus diesem Salz wurde die Base freigemacht, welche bei 63° schmolz und bei der Analyse folgendes Resultat ergab:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4BrNH_2$ .

Procente: N 8.12.

Gef. » » 8.08.

Das Ammoniumchlorid wurde qualitativ erkannt. Die Trimethylbernsteinsäure wurde isolirt; sie schmilzt bei 141 bis 142° (Anschütz's Thermometer, Temperaturerhöhung 1° in 10'). Die Analyse liefert folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.58, » 7.75.

Das Calciumsalz,  $C_7H_{10}O_4Ca \cdot 3H_2O$ , wurde als Niederschlag erhalten, als man der concentrirten Natriumsalzlösung, welche ihrerseits durch eine genaue volumetrische Titrirung der freien Säure erhalten wurde, eine Lösung von Calciumchlorid (30 pCt.) zusetzte.

Die analytischen Resultate sind folgende:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_4Ca \cdot 3H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  21.42, Ca 20.20.

Gef. • • 21.34, » 20.43.

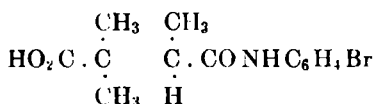
Zum weiteren Beleg wurde die Anilsäure nach Auwers dargestellt; diese ergab genau den Schmelzpunkt 134 bis 135° und bei der Analyse folgende Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{17}NO_3$ .

Procente: N 5.95.

Gef. » » 6.26.

Es ist mir ferner gelungen, die monobasische Säure



zu erhalten durch Erhitzung des Productes  $C_{13}H_{15}N_2BrO$  mit einer berechneten Menge von Natriumhydrat. Bei dieser Reaction entwickelt sich Ammoniak, und man erhält das Natriumsalz, welches, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die organische Säure liefert in der Form einer kleberartigen Substanz, welche unter Wasser erstarrt und krystallinisch wird. Sie krystallisirt aus der Mischung von Essigäther und Petroleumäther (80 bis 100°) in kleinen, prismatischen, nadel-förmigen Prismen, welche bei 125 bis 126° schmelzen. Die Analyse beweist ihre Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{16}BrNO_3$ .

Procente: C 49.68, H 5.09, N 4.45.

Gef. » » 49.56, » 5.44, » 4.70.

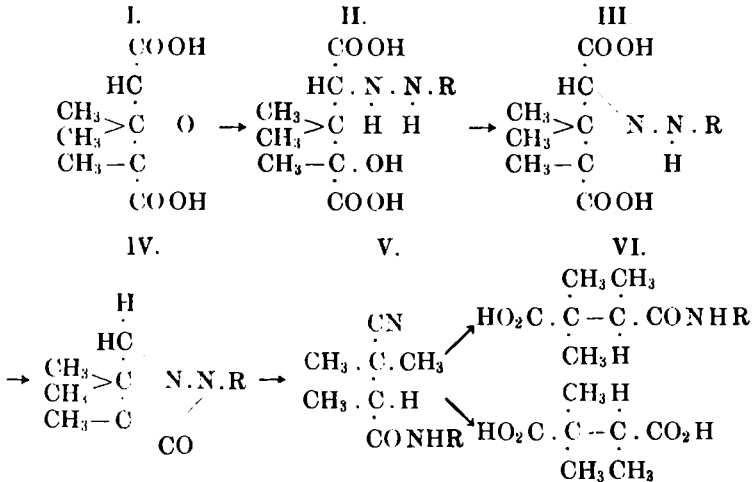
Ich habe noch eine andere Reihe von Untersuchungen angestellt, um die Hypothese von Mahla-Tiemann und Wagner zu prüfen.

I. Es wurde der Wirkung des Aluminiumamalgams sowohl die Säure  $C_8H_{12}O_5$  als ihr Aethylester ausgesetzt; in beiden Fällen wurde das ursprüngliche Product unverändert in der angewandten Menge wieder erhalten.

II. Ich liess auf den Aethylester der Säure  $C_8H_{12}O_5$  *p*-Bromphenylhydrazin und Hydroxylamin wirken; in beiden Fällen trat keine Combination ein, sondern der Ester blieb unverändert. Die analytischen Belege werden demnächst in der Gazzetta chimica Italiana erscheinen.

Aus den hier dargelegten Thatsachen scheint mir zu folgen, dass die Auffassung der Säure  $C_8H_{12}O_5$  als einer Ketosäure unhaltbar ist;

dagegen wird dadurch meine Hypothese, dass das fünfte Sauerstoffatom in Oxydform auftrete, unterstützt. Alsdann würden die verschiedenen kurz besprochenen Producte in folgender Weise von einander ableitbar sein:



Dabei ist noch zu erwähnen, dass wenn man das Product III mit Natrium und Alkohol hydrogenisirt, sich deutlich Anilin abspaltet, ohne wahrnehmbare Entwicklung von Ammoniak. Ich bin jetzt im Begriff, die daraus entstehende Säure, welche noch ein Stickstoffatom enthält, zu reinigen, und hoffe die erhaltenen Resultate bald mitzutheilen.

In der oben genannten Arbeit sagt Herr Tiemann, dass bei der Oxydation der Camphersäure mittels permangansauren Kaliums von Herrn Mahla nicht unbedeutende Mengen von Trimethylbernsteinsäure erhalten wurden. Dazu muss ich bemerken, dass ich im vorigen akademischen Jahr die Anwesenheit dieser Säure constatirt und sie aus den Mutterlaugen des Calciumsalzes der Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  isolirt habe. Die gebildete Menge ist jedoch klein; aus 3 kg Camphersäure erhielt ich 12–15 g Trimethylbernsteinsäure. Ferner möchte ich hinzufügen, dass die Trimethylbernsteinsäure von kleinen Mengen einer syrupartigen Säure begleitet ist, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$  hat oder, besser gesagt, sich in dieselbe umwandelt, wenn sie längere Zeit in einem Exsiccator aufbewahrt wird. Bis jetzt habe ich diese Säure nicht isoliren können; daher richte ich an meine Collegen, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, die Bitte, mir die nöthige Frist zu gewähren, um diese langen und wegen der Schwierigkeit der Herstellung des Materials und der Trennung der sich gleich-

zeitig bildenden Producte sehr mühsamen Untersuchungen weiter verfolgen zu können. Andererseits glaube ich, dass mir ein gewisses Recht zusteht, die Arbeitsfrüchte zu ernten in einem Gebiet, das ich zuerst betreten.

In einer bald zu veröffentlichenden Arbeit werde ich über andere Untersuchungen berichten, die ich bereits angestellt habe und welche mir hoffentlich weitere Belege zu Gunsten meiner Annahme über die Constitution der Säure  $C_8H_{12}O_3$  liefern werden; alsdann werde ich ihre Beziehungen zur Camphersäure und zum Campher discutiren. So viel folgt aber schon aus den angeführten Versuchen, dass die für die Camphersäure von Bredt vorgeschlagene Formel allen anderen vorzuziehen ist.

Den Herren D. Trasciatti und C. Egidi, Practicanten im hiesigen Laboratorium, welche mir im analytischen Theil dieser Untersuchung behilflich waren, spreche ich hier meinen Dank aus.

Chemisch-Pharmaceutisches Institut der Universität zu Rom.

## 52. Ellen P. Cook: Ueber die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässrigen Lösungen.

(Eingegangen am 2. Februar.)

In Betreff der Rotationsrichtung, welche die aus *l*-Asparagin gewonnene Asparaginsäure in wässrigen Lösungen besitzt, liegen sich widersprechende Angaben vor. Landolt<sup>1)</sup> hatte auf Grund später veröffentlichter Beobachtungen Becker's<sup>2)</sup> den Körper als linksdrehend bezeichnet, während Piutti<sup>3)</sup> Rechtsdrehung fand, und dieses letztere Verhalten ist in neuester Zeit auch von Marshall<sup>4)</sup> wahrgenommen worden. Dagegen herrscht keine Verschiedenheit darüber, dass, wie zuerst Pasteur<sup>5)</sup> bemerkte, die Asparaginsäure in allen mit Säuren versetzten Lösungen nach rechts, in alkalischen nach links dreht.

Da in Folge der schwachen Activität der Substanz, sowie ihrer geringen Löslichkeit in Wasser die auftretenden Drehungswinkel sehr klein sind, und ausserdem schon geringe Mengen von Säuren oder Alkalien die Rotationsrichtung beeinflussen, so war ein Irrthum in dieser Frage wohl möglich. Prof. Landolt veranlasste mich daher, den Gegenstand von Neuem der Untersuchung zu unterwerfen und

<sup>1)</sup> Landolt, Diese Berichte 13, 2331.

<sup>2)</sup> Becker, Diese Berichte 14, 1035.

<sup>3)</sup> Piutti, Diese Berichte 19, 1691

<sup>4)</sup> Mervin Marshall, Journ. chem. Soc. 69, 1022.

<sup>5)</sup> Pasteur, Ann. chim. phys. [3], 31, 78.