

unlöslich in Alkohol, aber löslich in Eisessig; sie schmilzt bei 309—310° (uncorr.). — Das salzsaure Salz dieser Verbindung löst sich sehr schwer in concentrirter Salzsäure. Das Natriumsalz ist im Vergleich zu dem der entsprechenden α -Phenylsäure in Wasser sehr leicht löslich.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 70.59, H 4.20, N 12.76.

Gef. » 70.28, » 4.42, » 12.21.

Freiburg i. B., den 8. October 1900.

480. Ferd. Tiemann: Ueber die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure.

(Aus dem Berliner I. Chem. Universitätslaboratorium.)

[Mitarbeitet und veröffentlicht von M. Kerschbaum und H. Tigges.]

(Eingegangen am 2. October.)

Im weiteren Verlaufe der Arbeiten, welche Tiemann behufs Aufklärung der Constitution des Camphers aufgenommen hat und welche in einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ niedergelegt sind, wurden auch die nächst niederen Homologen der Campholensäure und diesen nahestehende Glieder in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es soll im Nachstehenden über die Resultate dieser Arbeiten, welche vorläufig nicht weiter fortgesetzt werden sollen, berichtet werden.

Die Untersuchung dehnte sich aus:

I. auf die von Walker²⁾ einerseits und von Noyes³⁾ andererseits dargestellte und hauptsächlich von letzterem Forscher untersuchte *cis-trans*-campholytische Säure $C_9H_{14}O_2$;

II. auf die Isolauronolsäure, welche von Walker⁴⁾ unter dem Namen camphotetische Säure, weiter von Koenigs und Hörlin⁵⁾ und von Noyes⁶⁾ (*cis* campholytische Säure) auf verschiedenen Wegen dargestellt und untersucht wurde. Blanc⁷⁾ hat durch eine elegante und bequeme Darstellungsweise und durch eine eingehende Untersuchung wesentlich zur Aufklärung der Constitution dieser Säure beigetragen;

III. auf die Lauronolsäure, welche von Fittig und Woringe⁸⁾, weiter von Aschan⁹⁾ und Noyes¹⁰⁾ dargestellt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1079, 2151, 2166, 2191; 29, 119, 2612, 2807, 2807, 3006; 30, 242, 321, 404.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 498.

³⁾ Diese Berichte 28, 548.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 504.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 814.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 548.

⁷⁾ Bull. soc. chim. 15, 1191.

⁸⁾ Ann. d. Chem. 227, 6.

⁹⁾ Diese Berichte 27, 3504.

¹⁰⁾ Am. Chem. Journ. 16, 502; 17, 432; 18, 2.

An dieser Stelle möchten wir, ohne den betreffenden Autoren in irgend welcher Weise zu nahe treten zu wollen, im Interesse einer einheitlichen Nomenclatur den von Noyes¹⁾ zuerst gemachten Vorschlag wiederholen, die verschiedenen Namen, mit welchen die beiden campholytischen Säuren bedacht wurden und welche nur Verwirrung hervorrufen, aufzuheben und dafür die von Noyes aus β -Campheraminsäure dargestellte flüssige Säure $C_9H_{14}O_2$ als α -campholytische Säure oder α -Campholytsäure²⁾ zu bezeichnen und der aus der α -Campholytsäure durch Behandeln mit Säuren und nach anderen Methoden erhaltlichen bisher camphotetische, *cis* campholytische und Isolauronolsäure genannten Säure, Schmp. 133.5°, den Namen β -Campholytsäure oder β -campholytische Säure beizulegen. Die Vorzeichen α und β wurden für die Campholytsäuren gewählt, um dadurch ihre Beziehungen zu den höheren Homologen, der α - bzw. β -Campholensäure, zum Ausdruck zu bringen. Die Lauronolsäure könnte, als mit den beiden vorhergehenden Säuren nicht zusammenhängend, ihren Namen beibehalten. Dagegen müsste die durch Oxydation der β -Campholytsäure entstandene, bisher Isolauronsäure genannte Säure die Bezeichnung Isocampholytonsäure erhalten.

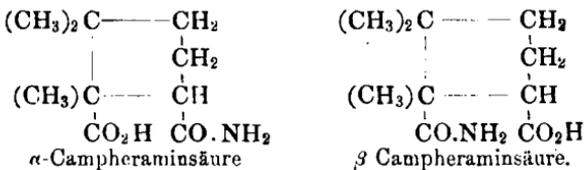
I. α -Campholytsäure (*cis-trans*-campholytische Säure).

[Bearbeitet von M. Kerschbaum.]

Diese Säure wurde ohne wesentliche Abänderungen nach der von Noyes³⁾ angegebenen Methode dargestellt.

Als Ausgangsmaterial dient die β -Campheraminsäure, über welche von Noyes und zu gleicher Zeit von Hoogewerff und van Dorp⁴⁾ berichtet wurde und welche durch Aufspaltung von Camphersäureimid mit verdünnter Natronlauge gewonnen wird. Durch Einwirkung von unterbromigsäurem Natron in alkalischer Lösung auf β -Campheraminsäure wird die Dihydroaminocampholytsäure erhalten. Durch Behandeln dieser Letzteren mit nascirender salpetriger Säure stellte Noyes eine Oxysäure, die oxydihydrocampholytische Säure und die (*cis trans*) α -campholytische Säure dar.

Noyes stellte auf Grund der Beziehung des Isonitrosocamphers zur α -Campheraminsäure für die α - und β -Campheraminsäure folgende Formeln auf:



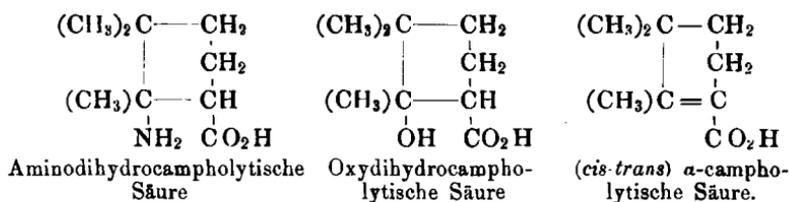
¹⁾ Am. Chem. Journ. 22, 4 (Anmerkung).

²⁾ Der Name »Campholytsäure« ist von Beilstein angenommen (Ergänzungsband I, S. 211—212, Lief. 4) und daher vorzuziehen.

³⁾ Am. Chem. Journ. 16, 307, 502.

⁴⁾ Rec. trav. chim. 14, 252.

Den aus der β -Campheraminsäure erhaltenen Derivaten müsste demnach folgende Constitution zukommen.



Die Formel der Oxysäure stützt Noyes mit der Begründung, dass die schwere Oxydirbarkeit derselben für eine tertiäre Oxygruppe spreche; die Oxygruppe müsse in β -Stellung zur Carboxylgruppe stehen, da die Oxysäure mit Säuren kein Lacton gebe.

Diese von Noyes aufgestellten Constitutionsformeln sind nicht in Einklang zu bringen mit Beobachtungen, welche anlässlich der Wiederholung der Noyes'schen Versuche gemacht wurden.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Aminodihydrocampholytische Säure wurde nämlich neben der Oxy- und der ungesättigten Säure in guter Ausbeute ein Lacton erhalten, welches der Oxysäure entspricht, weiter wurde durch den Abbau der campholytischen Säure zu Dimethyltricarbaldehydsäure die Constitution der Ersteren unzweifelhaft festgelegt.

Die Versuche sind im Folgenden beschrieben:

Das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf aminodihydrocampholytische Säure erhaltene Oel wurde nach Noyes 2—3 Mal mit wenig Ligroin ausgeschüttelt. Dieses löst die gebildete α -Campholytsäure und das Lacton, lässt jedoch den grössten Theil der Oxysäure ungelöst. Diese Letztere wird durch Ausäthern gewonnen. Der Aetherrückstand erstarrt sofort, und die Oxysäure kann durch Umkrystallisiren aus Essigester leicht gereinigt werden.

Oxydihydrocampholytische Säure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Dieselbe zeigte alle von Noyes angegebenen Eigenschaften. Schmp. 132—133°.

Die Säure lässt sich in vacuo unzersetzt destilliren. Eine 33-procentige, alkoholische Lösung drehte im dm-Rohr + 19° 20'.

Versuche, die Säure mit Natriumsuperoxyd und Permanganat zu oxydiren, hatten keinen Erfolg; in beiden Fällen wurde die unveränderte Säure zurückerhalten.

Durch Behandeln der Säure mit verdünnter Schwefelsäure geht dieselbe unter Wasserabspaltung glatt in die β -Campholytsäure vom Schmp. 133.5° (Isolauronolsäure) über.

Campholytolacton, Schmp. 115–116°.

Die aus dem oben beschriebenen Reactionsproduct gewonnene Ligroönlösung des Lactons und der α -campholytischen Säure wird abgeseidert und der Rückstand mit Wasserdampf übergetrieben; beide Körper sind leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Destillat wird ausgeäthert und der Aetherrückstand mit concentrirter Sodalösung geschüttelt, wobei sich das Lacton theilweise fest abscheidet, während die Campholytsäure in Lösung geht. Durch Ausäthern der alkalischen Lösung wird das Lacton gewonnen. Beim Abdampfen der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade erstarrt der Rückstand sofort zu einer durchsichtigen, wachsartigen Masse. Dieselbe wird auf Thon abgesaugt und, da sie sich nicht unkrystallisiren lässt, durch mehrmalige Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Der im Wasser krystallinisch suspendirte Körper wird abgesaugt und auf Thon getrocknet.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 115–116°, derselbe wird durch geringe Verunreinigungen sehr herabgedrückt. Das auf diese Weise erhaltene Lacton bildet eine campherähnliche Masse von eigenthümlichem Geruch. Das Einathmen der Dämpfe erzeugt Kopfschmerzen.

In allen Lösungsmitteln ausser Wasser sehr leicht löslich.

Das Lacton siedet unter 8 mm Druck bei 105–108°, unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 228–230°.

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.13, H 9.09.

Gef. » 70.01, » 9.20.

Gegen Permanganat ist die wässrige Lösung des Lactons sehr beständig.

Beim Kochen mit Alkalien wird das Lacton aufgespalten und geht als Salz der entsprechenden Oxysäure in Lösung.

Das auf diese Weise dargestellte Baryumsalz scheidet sich aus einer concentrirten Lösung krystallinisch aus. Bei der Analyse gab das bei 125° getrocknete Salz folgende Zahlen. (Das Baryum als Baryumsulfat bestimmt.)

$(C_9H_{15}O_3)_2Ba$. Ber. Ba 28.60. Gef. Ba 29.28.

Die zugehörige Oxysäure wurde folgendermaassen gewonnen. Das Lacton wurde mit 15-procentiger Natronlauge einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete Lösung wird ausgeäthert, zur Entfernung von unverändertem Lacton, und die alkalische Lösung vorsichtig in der Kälte schwach angesäuert. Der Aetherauszug erstarrt nach dem Abscheiden des Aethers rasch krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Essigester wird die Oxysäure in schönen, breiten Nadeln erhalten vom Schmp. 121°. Der Letztere konnte trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht höher erhalten werden.

$C_9H_{15}O_3$. Ber. C 62.79, H 9.30.

Gef. » 62.43, » 9.46.

Ausser dem Schmp. zeigt diese Oxysäure alle Eigenschaften der direct bei der Diazotirung neben dem Lacton erhaltenen oxydihydrocampholytischen Säure vom Schmp. 132°. Dieselbe giebt ebenfalls wie die Letztere beim Behandeln mit Säuren kein Lacton, sondern geht unter Wasserabspaltung in die ungesättigte β -Campholytsäure (Isolauronolsäure) über.

Der Grund der verschiedenen Schmelzpunkte ist nicht ersichtlich, er beruht vielleicht auf einer *cis-trans*-Isomerie. Jedenfalls glauben wir annehmen zu dürfen, dass durch die Auffindung des Lactons und der entsprechenden Oxysäure dargethan ist, dass in der Oxydihydrocampholytischen Säure die Oxygruppe nicht, wie Noyes annimmt, in β -Stellung zur Carboxylgruppe steht, sondern in γ -Stellung.

Die Umlagerung der Oxysäure in die β -campholytische Säure geht äusserst leicht vor sich, die Lage der Atome in der Oxysäure muss dieser Umlagerung überaus günstig sein, und es wird durch dieselbe die in normaler Weise zu erwartende Lactonbildung verhindert.

α -Campholyt-Säure.

Die oben beschriebene, durch Ausäthern von dem Lacton getrennte Natronlösung der campholytischen Säure wird vorsichtig in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und sofort ausgeäthert. Die Aetherlösung wird getrocknet und der nach dem Wegjagen des Aethers bleibende Rückstand im Vacuum destillirt. Ohne Hinterlassung eines grösseren Rückstandes siedet die auf diese Weise gewonnene Säure unter 8 mm Druck bei 126–128°, unter 15 mm Druck bei 139–140°. Bei gewöhnlichem Druck siedet die reine Säure unter Zurücklassen von wenig dunkelgefärbten Zersetzungsproducten bei 235–236° (uncorr.), durch einen geringen Gehalt an Lacton wird der Siedepunkt sehr herabgedrückt. Die Reinheit der Säure kann durch Titration festgestellt werden.

Frisch destillirt, bildet die Säure ein nahezu wasserhelles Oel, welches bei längerem Stehen eine schwach gelbe Farbe annimmt.

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.13, H 9.09.
Gef. » 69.67, 69.68, » 8.82, 9.17.

Titration: 0.2762 g Subst.: 18.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH.
Für $C_9H_{14}O_2$ ber.: 17.94 » » » »

Spec. Gewicht bei 17° = 1.014. n_D 1.47116, α_D – 73° bei 45°
Molek.-Refract. gef. 42.47.
Für $C_9H_{14}O_2$ ber. 42.73.

Von den Salzen ist charakteristisch das Kupfersalz.

Dasselbe scheidet sich beim Schütteln der Säure mit Kupferacetatlösung aus und ist in Aether löslich.

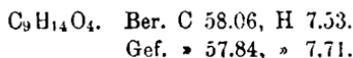
Wie Noyes beobachtet hat, geht die campholytische Säure unter der Einwirkung von Säuren glatt in die β -campholytische Säure (Isolauronolsäure) über.

Oxydation der α -Campholyt-Säure mit Permanganat.

Diese Oxydationsmethode ergab insofern keine guten Resultate, als der grösste Theil der Säure anscheinend verharzte und dadurch die gebildeten Producte schwierig zu trennen waren. Doch war es möglich, in geringer Menge zwei verschiedene krystallisirte Säuren zu erhalten, deren eine der zu erwartenden Dioxysäure entspricht.

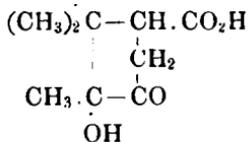
Die Säure wurde in Sodalösung unter Eiskühlung mit Permanganat ($1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff) oxydirt. Die nach dem Erhitzen vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde zur Entfernung unveränderter Säure mit Wasserdampf behandelt, der Rückstand abgedampft und in heissem Essigester aufgenommen. Beim Erkalten krystallisirte in geringer Menge ein Körper aus. Derselbe bildet, mehrmals aus Essigester unkrystallisirt, prismatische Säulen vom Schmp. 192° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser und Essigester, etwas leichter löslich in den heissen Flüssigkeiten.

Die wässrige Lösung giebt mit Kupferacetat beim Kochen keinen Niederschlag.



Titration: 0.116 g Sbst.: 6.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH.
Für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ ber.: 6.2 " " " "

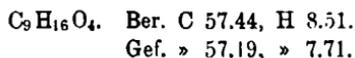
Trotzdem wegen der geringen Menge die Ketonnatur dieser Säure nicht festgestellt werden konnte, dürften wir in der Annahme nicht fehlgehen, dass hier eine Ketonsäure der Constitution



vorliegt.

Nachdem die oben beschriebene Säure sich aus der Essigesterlösung abgeschieden hatte, wurde die Mutterlauge eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Kupferacetat gekocht. Es entstand nur ein geringer Niederschlag, der nicht untersucht werden konnte. Die Aetherausschüttelung der Kupfersalzlösung lieferte noch etwas der Säure vom Schmp. 192° . Nach dem Ansäuern der Kupfersalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure wurde nochmals ausgeäthert. Aus dem Aetherrückstand konnte durch Aufnehmen in Essigester eine feste

Säure erhalten werden, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 158° zeigte. Derbe, octaëderähnliche Gebilde.



Die Säure darf als Dioxydihydrocampholit-Säure angesehen werden. Mit Kupferacetat giebt die Säure in nicht zu verdünnten Lösungen einen Krystall-Niederschlag.

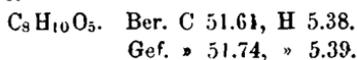
Andere Producte konnten auch bei Anwendung von mehr Permanganat bei der Oxydation der α -campholytischen Säure nicht erhalten werden.

Einmal konnten Spuren von Isolauronsäure und Dimethylhexanon-säure nachgewiesen werden, was auf eine geringe Verunreinigung der α -campholytischen Säure mit β -campholytischer Säure schliessen lässt.

Oxydation der α -campholytischen Säure mit verdünnter Salpetersäure.

Die Säure wurde in Portionen von 5 g mit einer Mischung von 40 g verdünnter und 10 g concentrirter Salpetersäure vorsichtig erwärmt, bis eben die Reaction eintritt, welche event. durch Kühlung möglichst abgeschwächt wird. Nachdem dieselbe beendet war, wurden verschiedene Portionen vereinigt, noch etwas Salpetersäure zugefügt und die Letztere auf dem Wasserbade abgeraucht. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit überschüssigem Kalk digerirt, um die gebildete Oxalsäure zu entfernen. Die abfiltrirte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und der Aether-rückstand mit Wasserdämpfen behandelt. Die dabei zurückbleibende wässrige Lösung kocht man einige Zeit mit überschüssiger Kupferacetatlösung. Der entstandene voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen. Das durch Zersetzen des Niederschlages erhaltene Oel zeigte keine Neigung zum Krystallisiren, dasselbe wurde im Vacuum destillirt.

Unter 12 mm Druck ging bei 190–200° ein nahezu farbloses Oel über, welches grösstentheils erstarrte. Die festen Theile wurden abgesaugt und aus Essigester umkrystallisirt. Schmp. 145°. Der Körper erwies sich als identisch mit dem Anhydrid der Dimethyl-tricarbalylsäure.

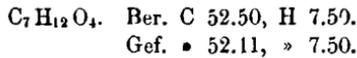


Titration: 0.1495 g des Anhydrids in warmem Wasser gelöst brauchten 24.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH,

Für die 3-basische Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$ berechnet 24.08 » $\frac{1}{10}$ » »

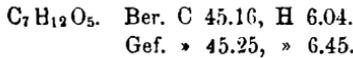
Das mit wenig Wasser erwärmte Anhydrid wird nach dem Abdampfen des Wassers sofort fest; der Körper zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Essigester-Chloroform den Schmelzpunkt der Di-

methyltricarballysäure = 156—157°. Die von dem oben beschriebenen Kupferniederschlage abfiltrirte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der mit Wasserdampf behandelte Rückstand erstarrte nach dem Abdampfen in kurzer Zeit nahezu vollständig. Die auf Thon abgesaugte Krystallmasse zeigte, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 85° und das Verhalten der Dimethylglutarsäure¹⁾).



Die Anilsäure zeigt den richtigen Schmp. 143°.

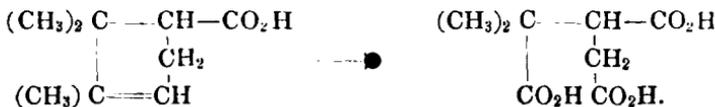
Bei einem anderen Oxydationsversuch wurde aus der Kupferlösung neben Dimethylglutarsäure ein Körper isolirt, der aus Wasser in octaëdrischen Krystallen vom Schmp. 191° krystallisirt.



Da die Säure nur in geringer Menge zu erhalten war, wurde dieselbe nicht weiter untersucht.

Als wesentliche Oxydationsproducte entstehen also nur Dimethyltricarballysäure und Dimethylglutarsäure. Da die α -campholytische Säure sich mit Säuren unlagert zur β -campholytischen Säure, so könnte der Einwurf gemacht werden, die Dimethyltricarballysäure sei kein normales Abbauprodukt der campholytischen Säure. Folgende Ueberlegung lehrt jedoch, dass bei der Oxydation zu Dimethyltricarballysäure keine Umlagerung stattfindet.

α -Campholytische Säure wird durch Säuren in die feste β -Säure umgelagert. Die Letztere wird, wie eingehende Versuche erwiesen haben, durch Salpetersäure glatt zu Dimethylglutarsäure oxydirt, ohne Bildung einer Spur Dimethyltricarballysäure. Aus Dimethyltricarballysäure kann mittels Salpetersäure ebenfalls keine Dimethylglutarsäure erhalten werden, wie verschiedene Versuche zeigten. Die Oxydation der α -campholytischen Säure mit verdünnter Salpetersäure geht also in der Weise vor sich, dass ein Theil der α -Säure in normaler Weise zu Dimethyltricarballysäure oxydirt wird, ehe Umlagerung eintritt; ein anderer Theil der Säure wird in die β -Säure umgelagert, welche nunmehr bei der Oxydation Dimethylglutarsäure liefert. Der α -campholytischen Säure muss also die folgende Formel zukommen:



¹⁾ Dimethylglutarsäure fällt, wenn sie mit anderen Säuren gemischt ist, nicht oder nur zum geringen Theil aus, die reine Säure giebt ein krystallinisches Kupfersalz.

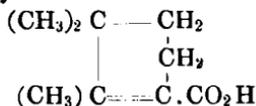
II. β -Campholyt-Säure (Isolauronolsäure).

Diese Säure wurde, wie in der Einleitung berichtet wurde, von mehreren Autoren auf verschiedenem Wege dargestellt und auch abgebaut. Die Resultate dieser Autoren decken sich vollständig. Auch durch eigene unabhängige Versuche, über welche Tiemann schon in der Naturforscherversammlung des Jahres 1897 zu Braunschweig¹⁾ berichtete, wurden vor längerer Zeit die Abbauprodukte dieser Säure festgestellt. Da schon mehrfach darüber referirt wurde, ist es überflüssig, die Versuchsergebnisse näher zu beschreiben. Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen Isocampholytonsäure (Isolauronsäure), $C_9H_{12}O_3$, Dimethylhexanonsäure, $C_8H_{14}O_2$, und Dimethylglutarsäure. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht nur Dimethylglutarsäure neben Dimethylbernsteinsäure. Die Bildung von Dimethyltricarballylsäure konnte trotz eifriger Suchens nicht constatirt werden.

Wir glauben nach diesem Befunde sicher annehmen zu können, dass die β -campholytische Säure nicht in einfachen Beziehungen steht zu der α -Campholytsäure. Die Letztere liefert bei der Oxydation Dimethyltricarballylsäure, die Erstere dagegen Dimethylglutarsäure. Wenn, wie Noyes annimmt, in den beiden Säuren nur eine *cis*- und *cis-trans*-Form vorläge, wäre es nicht verständlich, warum beide Säuren so sehr verschiedene Abbauprodukte lieferten. Es muss beim Uebergang der α -Campholyt- in die β -Campholyt-Säure eine tiefgreifende Umlagerung stattfinden, wobei die optische Activität der Ersteren aufgehoben wird. In der β -campholytischen Säure (Isolauronolsäure) liegt daher kein normales Abbauprodukt des Camphers vor, wie ja auch die verschiedenen Darstellungsweisen²⁾ der β -Säure nur mit sauren, stark wirkenden Mitteln ausgeführt werden.

Aus der Constitution der β -campholytischen Säure auf die der Camphersäure und des Camphers zu schliessen, scheint nach den angeführten Ergebnissen nicht angängig zu sein.

Blanc³⁾ legte auf Grund umfangreicher und sehr eingehender Studien der β -campholytischen Säure die Constitutionsformel:



bei.

¹⁾ Siehe die Verhandlungen darüber S. 80.

²⁾ Königs u. Hörlin (Diese Berichte 26, 814) aus Sulfocamphylsäure durch Erwärmen mit überhitztem Wasserdampf auf 170–190°.

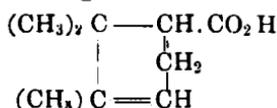
Noyes (loc. cit.) durch Einwirkung von Säuren auf oxydihydrocampholytische und campholytische Säure.

Blanc (Bull. soc. chim. 15, 1191) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid.

³⁾ Ann. Chim. Phys. (7) 18, 181.

Mit dieser Formel lässt sich die Aboxydation der Säure zu Dimethylglutarsäure sehr leicht erklären, während andererseits das Nichterhalten von Dimethyltricarbaldehydsäure verständlich ist.

Der campholytischen Säure kommt auf Grund ihres Abbaues zu Dimethyltricarbaldehydsäure folgende Constitution zu:



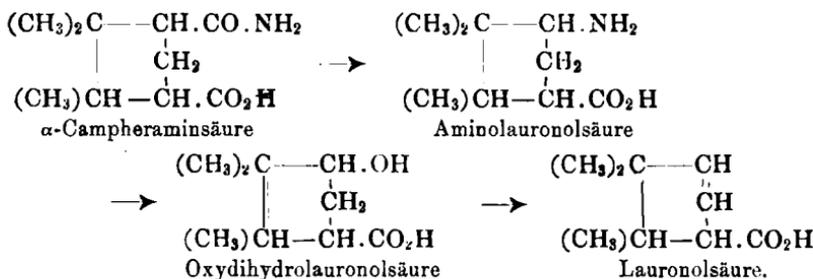
Aus dieser flüssigen Säure wird mittels Säuren die feste β -Campholytsäure erhalten.

Um diesen schwierigen Verhältnissen Rechnung zu tragen, müsste, so schwer man sich auch in eine solche Reaction eindenken kann, bei der Umlagerung der α -Säure in die β -Säure eine Wanderung der Carboxylgruppe angenommen werden. Wir geben dieser Vermuthung mit allem Vorbehalt Raum. Uebrigens wird in der folgenden Arbeit über eine Reaction des Campherringes berichtet, welche man sich ebenfalls nur durch Wanderung einer CN-Gruppe erklären kann.

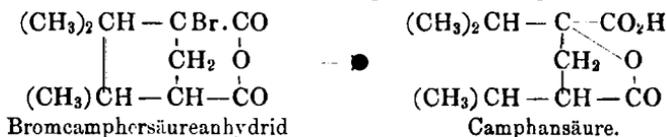
III. Lauronolsäure.

(Bearbeitet von H. Tigges.)

Wie die α -Campholytsäure aus β -Campheraminsäure, so lässt sich nach Noyes¹⁾ die Lauronolsäure aus α -Campheraminsäure nach folgendem Schema erhalten:



Ausserdem wurde die Lauronolsäure nach der von Fittig und Woringer²⁾ angegebenen, von Aschan³⁾ verbesserten Methode aus Bromcamphersäureanhydrid und Camphansäure dargestellt.



¹⁾ Am. Chem. Journ. 16, 502; 17, 432; 18, 2.

²⁾ Ann. d. Chem. 227, 6.

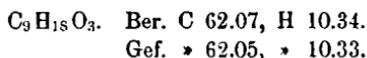
³⁾ Diese Berichte 27, 3504.

Bei der Zersetzung des Bromcamphersäureanhydrids durch Alkali-carbonat erhält man Lauronolsäure und Camphansäure, die durch Wasserdampf getrennt werden. Die Camphansäure liefert dann bei der trocknen Destillation eine weitere Menge Lauronolsäure.

Unsere Untersuchung bezweckte zunächst einen Vergleich der Lauronolsäuren unter einander, dann aber besonders die Aufklärung ihrer Constitution, weil dadurch die Lage der Carbonylgruppe des Camphers festgestellt sein würde. Dieses Ziel wurde zwar nicht erreicht, immerhin mögen die Versuchsergebnisse hier kurz mitgeteilt werden.

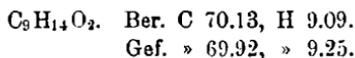
Bei der durch salpetrige Säure bewirkten Zersetzung der Aminolauronolsäure nach Noyes entstehen Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$ und eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure $C_9H_{18}O_3$ vom Schmp. 105° , sowie an neutralen Producten Campholacton $C_9H_{14}O_2$ und der Kohlenwasserstoff Laurolen C_8H_{14} . Die Trennung der sauren von den neutralen Körpern geschah mittels verdünnter, kalter Natronlauge.

Aus den sauren Producten wurde die Lauronolsäure durch Wasserdampf übergetrieben, wobei im Destillirkolben eine harzige Masse zurückblieb. Da hierin möglicherweise eine der Campholactonsäure isomere Säure $C_9H_{18}O_3$ enthalten sein konnte, die entstehen müsste, wenn die Camphersäure eine substituirte Bernsteinsäure wäre, so wurde die harzige Masse von vielen Destillationen gesammelt, soweit wie möglich im Vacuum destillirt, das Destillat in ein Kupfersalz verwandelt und daraus eine Säure vom Schmp. 105° abgeschieden. Die Analyse dieser Säure ergab jedoch nicht die Zusammensetzung $C_9H_{16}O_3$, sondern $C_9H_{18}O_3$. Es ist also wahrscheinlich eine Aufspaltung des Camphocyanringes erfolgt. Leider gestattete die geringe Menge der Substanz keine weitere Untersuchung



Die Lauronolsäure aus Aminolauronolsäure zeigt in ihren Eigenschaften kleine Verschiedenheiten von der Lauronolsäure nach Fittig und Woringen, bzw. Aschan, und wird deshalb von Noyes γ -Lauronolsäure genannt. Sie ist identisch mit der allocampholytischen Säure von Walker und Henderson¹⁾.

Die γ -Lauronolsäure siedete unter 12 mm Druck bei $130-132.5^\circ$ und bildet ein hellgelbes Oel.



¹⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 341.

Titration: 0.265 g verbrauchten 17.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge, während die Theorie 17.2 ccm verlangt.

$$d = 1.0177 \text{ bei } 20^{\circ}$$

$$n_D = 1.47155$$

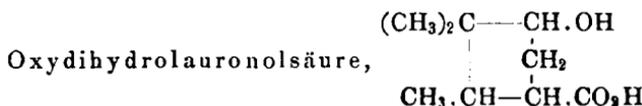
$$\text{Mol.-Refraction} = 43.38$$

$$\text{Ber. für } C_9H_{14}O_2 \text{]} = 42.73$$

$$[\alpha]_D = +145.9^{\circ} \text{ bei } 20^{\circ}$$

Nicht jedes Mal wurde dieselbe Drehung beobachtet, vielmehr schwankte dieselbe im 10 cm-Rohr zwischen $+118$ und $+146^{\circ}$. Da gleichwohl die Titration auf die Formel $C_9H_{14}O_2$ stimmende Werthe ergab, so muss man annehmen, dass die Säure ein Gemenge optisch verschiedener Modificationen der Lauronolsäure ist. Bei gewöhnlichem Druck siedet die Säure nicht unzersetzt, was durch Titration festgestellt wurde¹⁾. 0.2789 g des bei $225-235^{\circ}$ siedenden Antheils verbrauchten 16.3 ccm statt 18.1 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge.

Die Lauronolsäure aus Camphansäure (Sdp. $128-130^{\circ}$ bei 10 mm) und die Lauronolsäure aus Bromcamphersäureanhydrid (Sdp. 138° bei 17 mm) zeigten dieselbe Dichte und Lichtbrechung wie die γ -Lauronolsäure, siedeten aber bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt um 240° , allerdings unter Braunfärbung. Während die Lauronolsäure aus Camphansäure im 10 cm-Rohr eine zwischen $+110^{\circ}$ und $+188^{\circ}$ schwankende Drehung des polarisirten Lichtes hervorrief, zeigte dagegen die Lauronolsäure aus Bromcamphersäureanhydrid constant eine Drehung von $+199^{\circ}$ im 10 cm-Rohr bei 19° und ist daher einheitlicher Natur.



Alle Lauronolsäuren lagerten sich beim Kochen mit Säuren zu etwa 50 pCt. um in dasselbe, von Fittig und Woringer²⁾ beschriebene, in schönen, langen Prismen krystallisirende Campholacton vom Schmp. 50° .

Analyse des Campholactons aus der γ -Lauronolsäure (Noyes).

$$C_9H_{14}O_2. \text{ Ber. C } 70.13, \text{ H } 9.09.$$

$$\text{Gef. } \approx 70.03, \approx 9.31.$$

Spaltet man dieses Campholacton durch Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser am Rückflusskühler auf und säuert die entstandene filtrirte Lösung unter guter Kühlung vorsichtig an, so scheidet sich die dem Campholacton entsprechende Oxydihydrolauronolsäure krystallinisch ab, welche, entgegen den Angaben von Fittig und Woringer³⁾ sehr wohl haltbar ist und sich auch bei mehrtägigem Liegen

¹⁾ Vergl. auch Walker und Henderson, loc. cit.

²⁾ Ann. d. Chem. 227, 10.

³⁾ Ann. d. Chem. 227, 11.

im Vacuumexsiccator nicht verändert. Aus Wasser krystallisirt sie in Prismen vom Schmp. 144—145° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, schwerer in Wasser und Ligroin. Sie bildet ein schwer lösliches Kupfersalz. Beim Sieden im luftverdünnten Raume zersetzt sie sich in Campholacton, Wasser und eine bei 189° schmelzende Säure.

Analyse der Oxydihydrolauronolsäure: 1. aus γ -Lauronolsäure Noyes, 2. aus Lauronolsäure Fittig und Woringer.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62.79, H 9.30.

Gef. » 62.86, 62.76, » 9.26, 9.38.

Durch Erwärmen mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erhält man das Campholacton zurück.

Calciumsalz.

Weder Noyes¹⁾ noch Walker und Henderson²⁾ haben aus der γ -Lauronolsäure, bzw. allo-campholytischen Säure das von Fittig und Woringer³⁾ beschriebene, äusserst charakteristische Calciumsalz der Lauronolsäure erhalten. Bei der Wiederholung dieses Versuches erhielten auch wir zunächst ein Calciumsalz, welches sich beim Eindampfen seiner Lösung in Form von unregelmässigen Krystallkrusten ausschied. Durch fractionirte Krystallisation liess sich daraus jedoch das reine Calciumsalz in schön ausgebildeten, dendritisch verzweigten Prismen gewinnen, welches sich genau so abschied und genau so aussah, wie ein zum Vergleich dargestelltes Calciumsalz aus der nach Fittig und Woringer bereiteten Lauronolsäure.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$. Ber. H_2O 13.50, Ca 10.00

Gef. » 13.40, » 10.40.

Es gelang nicht, neben diesem noch ein anderes, einheitlich aussehendes Calciumsalz aus dem Gemenge heraus zu fractioniren.

Einwirkung von Brom.

Aschan⁴⁾ hat bei der Einwirkung von Brom auf Lauronolsäure ein bei 187° schmelzendes Bromcampholacton, $C_9H_{13}BrO_2$, bekommen. Walker und Henderson⁵⁾ erhielten bei der gleichen Behandlung der allo-campholytischen Säure ein flüssiges Product mit zwei Atomen Brom im Molekül.

Lässt man auf γ -Lauronolsäure (Noyes) in Chloroformlösung die berechnete Menge Brom einwirken, wobei sich Bromwasserstoff entwickelt, und verjagt das Chloroform durch einen trocknen Luftstrom, so hinterbleibt ein Gemenge von einer Dibromdihydrolauronolsäure vom Schmp. 185° und wenig Bromcampholacton vom Schmp.

¹⁾ Am. Chem. Journ. 16, 502.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 341.

³⁾ Ann. d. Chem. 227, 9.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 3505.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 343.

187°. Die Säure isolirt man durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin.

$C_9H_{14}Br_2O_2$. Ber. Br 50.95. Gef. Br 51.25.

Löst man diese Säure in verdünnter Natriumcarbonatlösung und filtrirt schnell, so scheidet sich aus dem Filtrat nach kurzer Zeit ein isomeres Bromcampholacton ab, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Blättchen vom Schmp. 94° bildet.

$C_9H_{13}BrO_2$. Ber. Br 34.33. Gef. Br 34.31.

Das Bromcampholacton vom Schmp. 187° gewinnt man, indem man das Rohproduct der Einwirkung von Brom auf Lauronolsäure mit verdünnter Natriumcarbonatlösung anreibt und rasch filtrirt. Auf dem Filter bleibt dann das Bromcampholacton vom Schmp. 187° zurück, während sich das Isobromcampholacton vom Schmp. 94° aus dem Filtrat abscheidet.

Nach diesem Verfahren konnten auch in dem Bromirungsproduct von Lauronolsäure aus Camphansäure neben dem bei 187° schmelzenden Lacton geringe Mengen der Dibromsäure durch das bei 94° schmelzende Bromlacton nachgewiesen werden.

Neutrale Producte.

Die bei der Zersetzung der Aminolauronolsäure entstandenen, in verdünnter Natronlauge unlöslichen Producte wurden der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei gewöhnlichem Druck wurden die bis 140° siedenden Antheile, Kohlenwasserstoff Laurolen, abdestillirt. Der Rückstand wurde im Vacuum gesiedet und bestand wesentlich aus Campholacton, das durch Kochen mit Barythydrat am Rückflusskühler und vorsichtiges Ansäuern der klaren Barytsalzlösung in Form der entsprechenden Oxysäure gewonnen wurde. Dieselbe schmolz bei 144–145° und erwies sich identisch mit der oben beschriebenen Oxydihydrolauronolsäure.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62.79, H 9.30.
Gef. » 63.10, » 9.45.

Mit wenig Salzsäure erwärmt, giebt die Säure das bei 50° schmelzende Campholacton.

Ein Isocampholacton vom Schmp. 23°, wie Noyes angiebt, konnte nicht aufgefunden werden.

Der Kohlenwasserstoff Laurolen¹⁾ wurde wiederholt über Na-

¹⁾ Vergl. auch Wreden, Ann. d. Chem. 187, 171. Reyher, Inaug.-Diss. Leipzig 1891, 51. Aschan, Ann. d. Chem. 290, 185. Noyes, Am. Chem. Journ. 17, 432. Walker und Henderson, Journ. Chem. Soc. 69, 750.

trium im Wasserstoffströme destillirt. Sdp. 121—122°. Das Laurolen dreht im 10 cm-Rohr das polarisirte Licht + 19.9°.

$$d = 0.8008 \text{ bei } 17.5^{\circ}.$$

$$n_D = 1.44376.$$

$$\text{Mol.-Refraction} = 36.48.$$

$$\text{Ber. für } C_8H_{14} \text{ } \left| \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. = 36.40.$$

$$C_8H_{14}. \text{ Ber. C } 87.27, \text{ H } 12.73.$$

$$\text{Gef. } \gg 87.41, \gg 12.03.$$

Oxydation der Lauronolsäure mit Salpetersäure.

Erwärmt man Lauronolsäure mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler, so tritt nach einiger Zeit eine ziemlich heftige Reaction ein. Nach der Beendigung derselben erwärmt man noch so lange, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Durch Wasserdampf treibt man daraus Nitrocampholacton ab, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 171° schmilzt.

$$C_9H_{13}NO_4. \text{ Ber. C } 54.27, \text{ H } 6.53, \text{ N } 7.03.,$$

$$\text{Gef. } \gg 54.25, \gg 6.80, \gg 7.25.$$

Dieses Nitrocampholacton wurde zuerst von Reyher¹⁾ erhalten, aber durch Uebersehen des Stickstoffs nicht richtig erkannt. Dann hat es Schryver²⁾ eingehend untersucht.

Ausserdem fanden es Collinson und Perkin³⁾ bei der Lauronolsäure-Oxydation durch Salpetersäure.

Durch Zinn und Eisessig wird das Nitrolacton zu dem von Schryver beschriebenen Aminolacton vom Schmp. 66° reducirt.

Ausser dem Nitrocampholacton wurde in der Oxydationsflüssigkeit Oxalsäure nachgewiesen.

Die Lauronolsäuren jeglichen Ursprungs verhielten sich bei dieser Oxydation vollkommen gleich.

Oxydation der Lauronolsäure mit Kaliumpermanganat.

Zu einer Lösung von 5.0 g Lauronolsäure in der berechneten Menge Natriumcarbonat lässt man unter Eiskühlung eine Lösung von 3.4 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser unter stetem Umrühren zutropfen. Nach beendigter Oxydation treibt man mittels Wasserdampf die neutralen, flüchtigen Producte, ein ungesättigtes Keton Laurenon, über. Dasselbe wird dem mit Ammoniumsulfat versetzten Destillat durch Aether entzogen.

Das im Destillirkolben zurückgebliebene Oxydationsgemisch wird vom Braunstein abfiltrirt, eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Ein Dampfstrom treibt daraus die unveränderte Lauro-

¹⁾ Dissert. Leipzig 1891. ²⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 559 (1898).³⁾

³⁾ Proc. Chem. Soc. 1898, 111.

nolsäure über. Der nicht flüchtige Rückstand wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und sehr oft (etwa 15 Mal) ausgeäthert.

Der Aether hinterlässt einen öligen Rückstand, aus dem sich bei ruhigem Stehen alsbald die Dioxydihydrolauronolsäure krystallinisch abscheidet. Man befreit sie durch Waschen mit etwas kaltem Aether von den anhaftenden Harzen.

Alle Lauronolsäuren gaben dasselbe Keton; aber die Dioxysäure der γ -Lauronolsäure (Noyes) blieb ölig, während die Lauronolsäure aus Bromcamphersäureanhydrid, wie die aus Camphansäure dieselbe Dioxysäure lieferten. Aus 175.0 g Lauronolsäure, die in Portionen von 5 g oxydirt waren, betrug die Ausbeute 42.0 g unveränderte Lauronolsäure, 30.0 g Laurenon und 9.0 g krystallisirte Dioxysäure

Laurenon.

Das Laurenon siedet nach wiederholter Fractionirung in der Hauptmenge von 92—95° bei 16 mm Druck und bildet eine nussartig riechende, farblose Flüssigkeit, die sich allmählich braun färbt. Es ist ungesättigt und hat die Zusammensetzung $C_8H_{12}O$.

$C_8H_{12}O$. Ber. C 77.42, H 9.68.

Gef. » 77.02, » 9.82.

$d = 0.9572$ bei 12.5°.

$n_D = 1.48535$.

Mol.-Refraction = 37.15.

Ber. für $C_8H_{12}O$ $[\eta] = 36.61$.

Das Laurenon ist optisch inactiv.

Es verbindet sich mit einem und zwei Molekülen Hydroxylamin, wie auch Semicarbazid. Die Oxime wurden nach den Vorschriften von Harries¹⁾ dargestellt.

Laurenonoxim, $C_8H_{12}NOH$.

3.1 g (1 Mol.) Laurenon lässt man mit einer Lösung von 1.74 g (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol acht Tage stehen, verjagt den Methylalkohol im Vacuum und trocknet den erstarrten Rückstand, das salzsaure Salz des Oxims, auf Thon. Mit Natriumcarbonatlösung setzt man daraus das Oxim in Freiheit, welches in rohem Zustand bei 60—75° schmilzt. Wiederholt aus Ligroin krystallisirt, bildet es derbe Prismen vom Schmp. 105—107°.

$C_8H_{12}:N.OH$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.37.

Laurenonoxaminoxim, $C_8H_{13} \begin{matrix} \leftarrow N.OH \\ NH.OH \end{matrix}$

Eine Auflösung von 5.56 g (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol mischt man heiss mit einer Lösung von 1.84 g (2 At.) Natrium in Methylalkohol. Nach dem Erkalten filtrirt man

¹⁾ Diese Berichte 30, 2731 und 31, 1382.

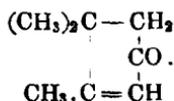
vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und giebt zu dieser Hydroxylaminlösung 4.96 g (1 Mol.) Laurenon. Nach acht Tagen destillirt man den Methylalkohol im Vacuum ab, nimmt den dickflüssigen Rückstand in Aether auf und filtrirt. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Oxaminoxim in Form weisser Krystalle vom Schmp. 159° analysenrein ab.

$C_8H_{16}N_2O_2$. Ber. C 55.81, H 9.30, N 16.28.

Gef. » 55.97, » 9.60, » 16.49.

Beim Lösen des Oxaminoxims in Salzsäure wird die eine Hydroxylamingruppe abgespalten, und Natriumcarbonat scheidet aus dieser Lösung das Monoxim ab.

Kocht man das Oxaminoxim mit Wasser und gelbem Quecksilberoxyd, so entsteht eine von einer Nitroverbindung herrührende Blaufärbung. Dies beweist nach den Untersuchungen von Piloty¹⁾, dass die NH.OH-Gruppe an einem tertiär gebundenen Kohlenstoff-Atom haftet. Da ferner aus der Bildung des Oxaminoxims hervorgeht, dass die doppelte Bindung des Ketons der Carbonylgruppe beuachbart²⁾ ist, so kann dem Laurenon nur folgende Constitution zukommen:



Die Entstehung eines derartig constituirten Ketons lässt sich un-
gezwungen weder nach der Bredt'schen noch nach der Tiemann-
schen Lauronolsäure-Formel erklären.

Dioxydihydrolauronolsäure.

Die bei der Oxydation der Lauronolsäure mit Permanganat ent-
standene Dioxysäure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser
bei 153—154°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser,
schwer in Benzol, Essigester und Ligroin.

$C_9H_{16}O_4$. Ber. C 57.45, H 8.51.

Gef. » 57.54, » 8.62.

Baryum- und Calcium-Salz sind leicht löslich, das Kupfersalz ist
schwer löslich. Letzteres scheidet sich aus einer mit Kupferacetat
versetzten wässrigen Lösung der Säure erst beim Erwärmen ab und
ist nach der Analyse ein basisches Salz.

$C_9H_{15}O_4.Cu.OH$. Ber. Cu 23.59. Gef. Cu 22.94.

Die weitere Oxydation der Dioxysäure sowohl mit Chromsäure
wie mit Salpetersäure verlief leider resultatlos. Es waren nur niedrigere
Fettsäuren, bezw. Oxalsäure entstanden. Bei der Oxydation mit Sal-

¹⁾ Diese Berichte 31, 219.

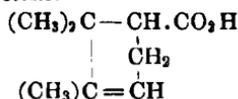
²⁾ Harries, diese Berichte 30, 230, 2726; 31, 1371. Knoevenagel,
Ann. d. Chem. 804, 224.

petersäure hatte sich neben Oxalsäure noch eine Spur einer Säure gebildet, die ein schwer lösliches Kupfersalz gab. Camphoronsäure, die durch das charakteristische Verhalten ihres Baryumsalzes leicht nachzuweisen ist, wurde in keinem Falle aufgefunden.

Aus den vorstehenden Ergebnissen lassen sich bezüglich der Constitution der Camphersäure und des Camphers folgende Schlüsse ziehen.

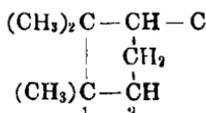
Die α -Campholytsäure ist ein normales Abbauproduct des Camphers.

Durch den Abbau zur Dimethyltricarballylsäure ist die Constitution der Säure festgestellt:

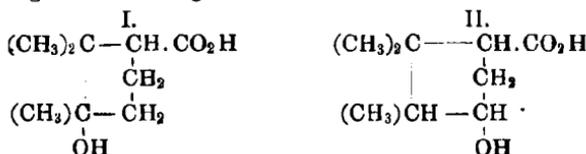


Der Ort der einen Carboxylgruppe in der Camphersäure ist festgelegt, wie dieses auch schon früher durch die Arbeiten von Bredt¹⁾ und von Tiemann²⁾ über die α -Campholensäure dargethan ist. Damit sind alle diejenigen Camphersäureformeln hinfällig, welche diesem Umstande nicht Rechnung tragen, z. B. diejenige von Bouveault und die von Perkin.

Wo die zweite Carboxylgruppe in der Camphersäure ihren Platz hat, wird durch die vorliegende Arbeit nicht entschieden, da die Lauronolsäure, welche darüber Auskunft geben sollte, keine rationellen Abbauproducte lieferte. Bei allen Eingriffen verliert die Lauronolsäure immer die Carboxylgruppe, deren Stellung nachgewiesen werden soll. Für die zweite Carboxylgruppe kommen im Campherring nur folgende 2 Stellen in 1 und 2 in Betracht.



Es sind für die Constitution der oxydihydrocampholytischen Säure folgende zwei Möglichkeiten vorhanden:



Beide Oxyssäuren liefern ein γ -Lacton.

Die Aufklärung dieses Punktes bleibt also nach wie vor weiteren Forschungen vorbehalten.

¹⁾ Diese Berichte 26, 3055.

²⁾ Diese Berichte 29, 3006.