

201. J. Bredt, Jos. Houben und Paul Levy: Ueber isomere Dehydrocamphersäuren, Lauronolsäuren und Bihydro-lauro-Lactone.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

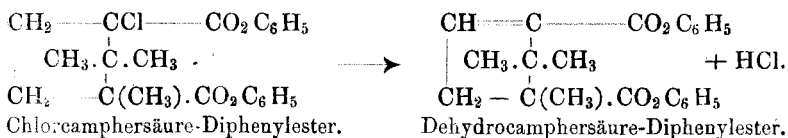
(Eingegangen am 20. März 1902.)

Trotz vielfacher Bemühungen ist es bisher nicht gelungen, dem Bromcamphersäureanhydrid ein Molekül Bromwasserstoff unmittelbar zu entziehen und so zu dem entsprechenden Anhydrid einer ungesättigten Camphersäure zu gelangen. Bei kürzerem Kochen mit Chinolin bleibt, wie Aschan¹⁾ nachgewiesen hat, das bromirte Anhydrid unverändert und selbst nach 48-stündigem Kochen erhielt Maull²⁾, der den Versuch mit grösseren Mengen ausgeführt hat, nur Spuren einer ungesättigten Verbindung, welche aber nicht das gesuchte ungesättigte Camphersäureanhydrid war. Chlorcamphersäureanhydrid verhält sich ganz analog, wie Hr. Koch im hiesigen chemischen Institut gezeigt hat.

Wir haben nun gefunden, dass der Austritt von Halogenwasserstoff in vollkommen normaler Weise erfolgt, wenn die Anhydridbindung des Chlor- resp. Brom-Camphersäure-Anhydrids vor der Halogenwasserstoffentziehung gelöst worden ist. Da jedoch freie Chlor- und Brom-Camphersäure leicht das Anhydrid zurückbilden — eine Eigenschaft, welche sie mit anderen α -Halogen-Glutarsäuren gemein haben³⁾ —, so sind wir von den weit beständigeren Estern ausgegangen.

Nach zahlreichen Vorversuchen hat sich der Diphenylester der Chlorcamphersäure für unsere Zwecke als besonders geeignet erwiesen.

Unter der Einwirkung des Chinolins erfolgt hier die Abspaltung von Salzsäure nach folgender Gleichung:



Der Dehydrocamphersäure-Diphenylester geht durch Verseifen in die freie Dehydrocamphersäure über.

¹⁾ Aschan, Ueber die Campherformel von Bredt, diese Berichte 27, 1441 [1894], 26, 1645 [1893].

²⁾ Rupe und Maull, diese Berichte 26, 1201 [1893]. Maull, Inaug.-Diss. München S. 60 [1893]; vergl. Auwers und Schnell, diese Berichte 26, 1519 und 1521 [1893].

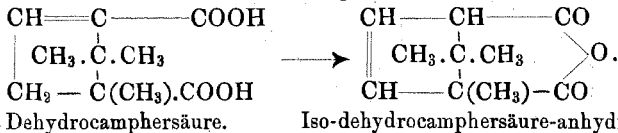
³⁾ Ann. d. Chem. 292, 128 [1896].

Die Dehydrocamphersäure ist nicht befähigt, ein Anhydrid zu bilden. Diese Thatsache erscheint zunächst auffallend, da die um zwei Wasserstoffe reichere Camphersäure zur Anhydridbildung besonders neigt. Bedenkt man aber andererseits, dass die Halogenwasserstoffabspaltung aus dem Chlor- und Brom-Camphersäure-Anhydrid auch nicht gelingt und erst durch Aufspaltung des Anhydridringes möglich wird, so findet man, dass diese Beobachtungen sich gegenseitig ergänzen und übereinstimmend darthun, dass Dehydrocamphersäure in der Anhydridform nicht existenzfähig ist.

Dehydrocamphersäure hat den Schmp. 202—203°. (In der Anmerkung, Ann. d. Chem. 299, 138, wurde der Schmelzpunkt von uns etwas zu tief angegeben.)

Wird die Säure unter gewöhnlichem Druck trocken destillirt, so geht sie in das Anhydrid einer isomeren Säure über. Diese »Iso-dehydrocamphersäure« schmilzt bei 178—179°. Der Schmelzpunkt ihres Anhydrids liegt bei 182—183°.

Eine einfache Erklärung für die Umwandlung der Dehydrocamphersäure in das Anhydrid¹⁾ der Iso-dehydrocamphersäure wird durch die Annahme gegeben, dass eine Verschiebung der doppelten Bindung aus der Δ^1 - in die Δ^2 -Stellung stattfindet nach dem Schema:

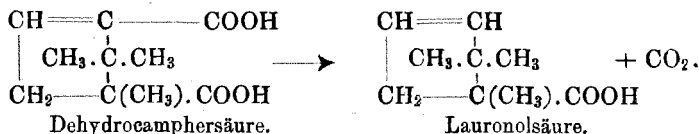


Der Zerfall der Dehydrocamphersäure bei der trocknen Destillation erfolgt gleichzeitig noch in anderer Richtung, indem unter Ab-

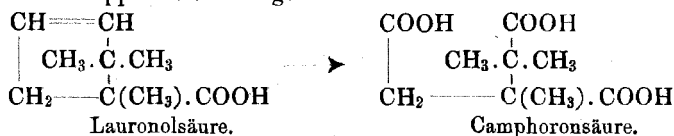
¹⁾ Nach meiner Auffassung ist der Hinderungsgrund der Anhydridbildung bei der Dehydrocamphersäure stereochemischer Natur, aber nicht auf *cis-trans*-Stellung der Carboxyle im üblichen Sinne zurückzuführen. Von den beiden Carboxylen liegt das eine, welches an dem doppelt gebundenen Kohlenstoff haftet, in der verlängerten Ebene des Pentamethylenringes und steht abgewandt von dem zweiten Carboxyl in einer theilweisen Fumarsäurestellung. Zum Vergleich könnte man, *mutatis mutandis*, die Isophtalsäure, welche ebenfalls kein Anhydrid bildet, heranziehen. Die Hexahydro-isophtalsäure aber, in welcher die Fessel der doppelten Bindung gelöst ist, giebt ebenso wie die gesättigte Camphersäure ein Anhydrid.

Andererseits gewinnt das in der Ringebene festgelegte Carboxyl der Δ^1 -Dehydrocamphersäure auch dann freies Spiel, wenn die doppelte Bindung sich aus seiner Nachbarschaft entfernt hat, wie es in der Iso-dehydrocamphersäure der Fall ist. Daher lassen sich in dieser Δ^2 -Dehydrocamphersäure die Carboxyle zum Anhydridring zusammenschliessen. In der ausführlichen Abhandlung, welche demnächst in den Annalen d. Chem. über die ungesättigten Camphersäuren erscheinen wird, komme ich auf diese bemerkenswerthen stereochemischen Beziehungen zurück.

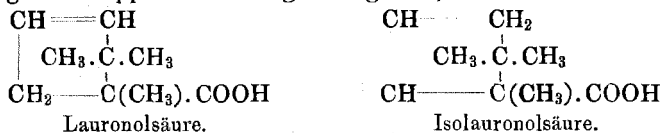
spaltung von Kohlensäure sich die einbasische Lauronolsäure in folgender Weise bildet:



Dehydrocamphersäure sowohl, wie die aus ihr durch Abspaltung von Kohlensäure entstandene Lauronolsäure liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder verdünnter Salpetersäure Camphoronsäure. In beiden Fällen erfolgt die Aufspaltung des Moleküls an der Stelle der doppelten Bindung:



Die Lauronolsäure aus Dehydrocamphersäure ist identisch mit der Säure, welche Noyes¹⁾ aus der Aminolauronsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure gewonnen hat, und wahrscheinlich auch mit der Allocampholytsäure von Walker und Henderson²⁾. Das Oxydationsproduct der Noyes'schen Lauronolsäure ist, wie wir festgestellt haben, ebenfalls Camphoronsäure. Dagegen liefert die Fittig-Woringer'sche Lauronolsäure, welche von uns sowohl durch trockene Destillation der Camphansäure³⁾, als auch nach der Vorschrift von Aschan⁴⁾ aus Bromcamphersäureanhydrid dargestellt wurde, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Spur von Camphoronsäure. Wir bezeichnen die aus Dehydrocamphersäure und Aminolauronsäure erhaltliche ungesättigte Säure als Lauronolsäure, und die isomere Verbindung von Fittig und Woringer als Isolauronolsäure. Nach unserer Auffassung stehen Lauronolsäure und Isolauronolsäure zu einander in derselben Beziehung wie Dehydrocamphersäure zur Isodehydrocamphersäure, indem ihre Verschiedenheit durch die Lage der doppelten Bindung bedingt ist⁵⁾:



¹⁾ Am chem. Journ. 16, 506. Chem. Centralbl. 1895, I, 51 und 1028.

²⁾ Journ. chem. Soc. 67, 337. Chem. Centralbl. 1895, I, 960.

³⁾ Ann. d. Chem. 227, 5 [1885].

⁴⁾ Diese Berichte 27, 2113 und 3506 [1894].

⁵⁾ Die sogen. Isocamphansäure von Reyher (vergl. diese Berichte 27, 2098 [1894] ist nach unserer Beobachtung keine ungesättigte Säure, sie hat wahrscheinlich die doppelte Molekularformel.

Nach Angabe von Tigges¹⁾ sollen beide Lauronolsäuren identisch sein und durch Oxydation in keinem Falle Camphoronsäure bilden. Bei Gelegenheit der Debatte über die Constitution des Camphers auf der Naturforscherversammlung in Braunschweig 1897 hatte bereits Tiemann jene Beobachtung seines Mitarbeiters gegen die Bredt'sche Campherformel in's Feld geführt. Er sagte damals²⁾:

»Neuere Versuche haben erwiesen, dass die aus Camphansäure erhaltene sowie die aus einer der beiden Campheraminsäuren dargestellte Lauronolsäure völlig identisch sind, . . . sie liefern weder bei der Oxydation in saurer, noch in möglichst neutraler, noch in alkalischer Lösung nur eine Spur Camphoronsäure.«

Nachdem nunmehr feststeht, dass es zwei verschiedene Lauronolsäuren giebt, und dass die eine derselben bei der Oxydation Camphoronsäure³⁾ liefert, glauben wir in die Kette der Beweise, welche der Eine von uns für seine Auffassung von der Constitution des Camphers beigebracht hat, ein neues Glied eingereiht zu haben. Zugleich ist auch die Stellung der doppelten Bindung in unserer Dehydrocamphersäure und der durch Abspaltung von Kohlensäure daraus entstandenen Lauronolsäure mit Sicherheit festgelegt. Andererseits fällt der Grund fort, durch den Hr. Tigges veranlasst wurde, die Tiemann-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2947 u. 2952 [1900].

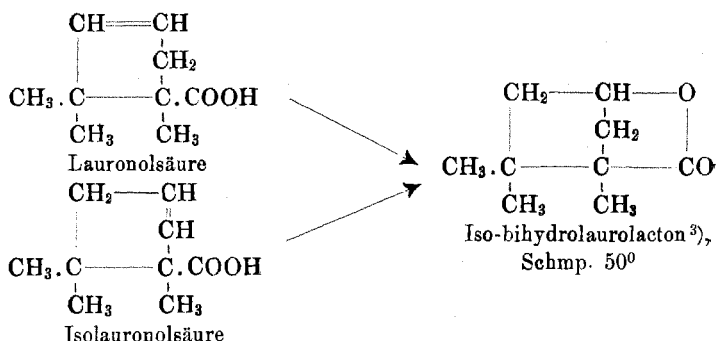
²⁾ Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte. 69. Versammlung zu Braunschweig 1897. II. Th., 1. Hälfte, S. 77 u. 78.

³⁾ Diese Thatsachen stehen im Einklang mit den früher (diese Berichte 26, 3048 [1893], Ann. d. Chem. 292, 56 [1896]) von mir gemachten Beobachtungen, dass auch aus Camphersäure und Camphansäure bei der Oxydation Camphoronsäure entsteht. Ich habe daraus den Schluss gezogen, dass in diesen Verbindungen die Kohlenstoffgruppierung der Camphoronsäure in Form des Camphocyanringes enthalten sei (Ann. d. Chem. 299, 131 u. 162 [1897]). Die Beobachtung von Zelinsky (Ann. d. Chem. 319, 320 [1902]), dass ein Zersetzungsproduct der Camphansäure, das Laurolen, bei der Reduction Dimethylhexamethylen liefert, befindet sich andererseits im Einklang mit der seit längerer Zeit bekannten Thatsache, dass auch aus Camphansäure sowie aus Camphersäure durch energische Reduction Dimethylhexamethylene erhalten werden können; Zelinsky's Schlussfolgerungen aber, dass deshalb auch in der Camphansäure der Dimethylhexamethylenring enthalten sein müsse, widerspricht allen Erfahrungen, die man beim Studium dieser Säure bisher gemacht hat. Uebrigens ist Zelinsky nicht der Erste, der die Camphansäure irrthümlich für ein Derivat des Hexamethylens anspricht (vergl. Ann. d. Chem. 292, 66 [1896], Chem. Centrabl. 1899, 1, 791.) Eine Erklärung für die bei diesen Reactionen stattfindende Erweiterung des Camphocyanringes habe ich bereits (diese Berichte 26, 3053 [1893]) gegeben, und Tiemann hat sich später (diese Berichte 28, 2188 [1895]) meinen Ausführungen angeschlossen.

B.

sche Formel¹⁾ der Camphersäure, wenn auch nur bedingt, aufrecht zu erhalten und an die Spitze seiner Abhandlung zu stellen.

Die von verschiedenen Forschern²⁾ gemachte Beobachtung, dass sowohl Lauronolsäure wie auch Isolauronolsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren in ein und dasselbe γ -Lacton übergehen, lässt sich in einfacher Weise erklären bei Annahme obiger Constitutionsformeln für diese beiden Säuren, welche hier in etwas anderer Schreibweise wiedergegeben werden, um ihre Beziehung zum Lacton zu verdeutlichen:



¹⁾ In der Braunschweiger Disputation wurde von Hrn. Tiemann als ein weiterer Beweis für seine Campherformel die Bildung der Campholensäure (Oxycampher von Kachler und Spitzer) aus β -Bibromcampher bei der Einwirkung von Natriumamalgam hervorgehoben. Derselben Auffassung huldigt später auch Czerny (diese Berichte 33, 2287 [1900]), welcher ebenso wie Tiemann annimmt, dass im β -Bibromcampher beide Bromatome benachbart und symmetrisch zum Carbonyl des Camphers stehen. Nach meiner Anschauung dagegen (Verh. der Ges. Deutscher Naturforscher und Aerzte [1897] 2. Th., 1. Hälfte, S. 249) befinden sich im β -Bibromcampher die beiden Bromatome in einer Art Parastellung, sodass nur das eine derselben dem Carbonylreste des Camphers benachbart ist.

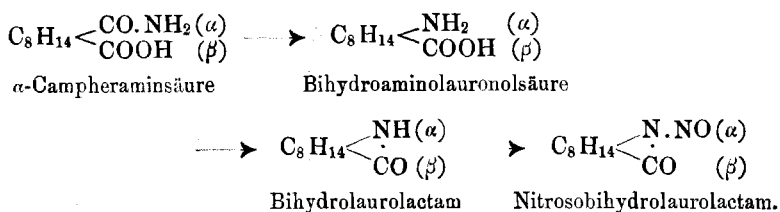
In Gemeinschaft mit den HERN. Dr. Rochussen und Dr. Heusch habe ich neuerdings den Beweis geführt, dass auch die Reichler'sche Camphersulfosäure beim Verschmelzen mit Kalihydrat α -Campholensäure bildet. Daraus folgt, dass in dieser Camphersulfosäure der Sulforest an derselben Stelle steht, wie das zweite, dem Carbonylreste nicht benachbarte Bromatom des Bibromcamphers. Wir werden über diese Untersuchung demnächst ausführlich berichten. Dieselbe erstreckt sich auch auf die bei der Kalischmelze entstandenen Spaltungsproducte der α -Campholensäure. Es entsteht dabei eine einbasische Fettsäure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ vom Sdp. 116—118° bei 14 mm. Druck.

²⁾ Walker und Henderson, Journ. chem. Soc. 67, 342 [1895]; Noyes, ibid. S. 343; Chem. Centralbl. 1895, I 960; Tiemann und Tigges, diese Berichte 33, 2946 [1900].

³⁾ Dem Iso-bihydrolauro lacton wurde von Fittig und Woringen (Ann. d. Chem. 227, 10 [1885]) der Name Campholacton beigelegt, obgleich

Die Untersuchungen von Auwers und Schnell¹⁾ sowie von Noyes²⁾ haben gelehrt, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Camphersäureanhydrid α -Campheraminsäure in Form des Ammoniumsalzes entsteht. Lässt man auf diese α -Campheraminsäure Brom und Alkali einwirken, so erhält man die von Hoogewerff und van Dorp und gleichzeitig von Noyes²⁾ entdeckte Bihydroaminolauronsäure (Aminolauronsäure). Bei dem Versuche, aus dem salzsauren Salze dieser Säure durch Destillation mit Kalk Kohlensäure abzuspalten, wurde ihr Anhydrid, das Bihydrolauro lactam, erhalten.

Nach unseren Versuchen verläuft die Lactambildung glatter, wenn Essigsäureanhydrid als Wasser entziehendes Mittel dient. Ferner haben wir gefunden, dass salpetrige Säure dieses Lactam in eine wohlcharakterisirte Nitrosoverbindung vom Schmp. 138–139° überführt. Die Reihe dieser Umwandlungen wird durch folgende Formeln veranschaulicht³⁾.



Kocht man das Nitrosobihydrolauro lactam mit wässriger Kalilauge, so erfolgt Stickstoffabspaltung, und beim Ansäuern entsteht das entsprechende Bihydrolauro lacton vom Schmp. 32°. Dieses Lacton ist gänzlich verschieden von dem vorher erwähnten Iso-bihydrolauro lacton (Campholacton) von Woringen, welches den Schmp. 50° zeigt.

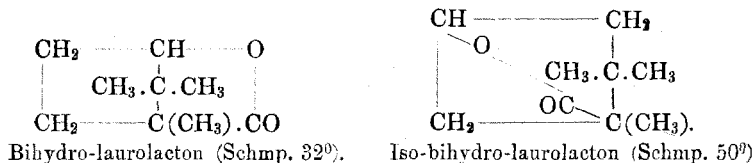
dasselbe nicht mehr die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält, wie der Campher. Ein wirkliches Campholacton mit 10 Kohlenstoffatomen im Molekül haben mittlerweile Haller sowie von Baeyer (diese Berichte 32, 3626 [1899]) im Campholid entdeckt. Wir haben daher, um die Beziehungen dieses niederen homologen Lactons von Fittig und Woringen zu seinen näheren Verwandten, den isomeren Lauronsäuren einerseits und dem Bihydrolauro lacton (siehe oben) andererseits, zum Ausdruck zu bringen, die Bezeichnung »Iso-bihydrolauro lacton« gewählt.

1) Diese Berichte 26, 1522 [1893].

2) Am. chem. Journ. 16, 506 [1894].

3) Vergl. meine Mittheilung über die analogen Umwandlungen in der Campholytsäure-Reihe. Ann. d. Chem. 314, 392 [1900].

Nach unserer Auffassung sind beide Lactone als stellungsisomere γ -Lactone zu betrachten und stehen zu einander in folgender Beziehung:



202. G. Schultz und E. Bosch: Zur Kenntniss des Aethylbenzyl-anilins.

[Mitth. aus d. organ. chemisch. Laborat. der k. technisch. Hochsch. in München.]

(Eingegangen am 24. März 1902.)

Das Aethylbenzylanilin wurde zuerst von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Herstellung ihres Lichtgrüns SF¹⁾ benutzt und fand dann später nach Ueberführung in seine Sulfosäuren auch zur Darstellung anderer Farbstoffe²⁾ mehrfach Verwendung. Trotzdem ist über die Eigenschaften dieser Base bisher nur wenig bekannt geworden.

Wir haben angefangen, uns etwas eingehender mit derselben zu beschäftigen und theilen unsere bisherigen Resultate in Folgendem mit.

Aethylbenzyl-anilin.

Die Base, welche wir der Freundlichkeit der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. verdanken, destillirte bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung bei 275—298⁰. Im Vacuum ging sie bei 22 mm Druck ohne Zersetzung bei 185.5—186.5⁰ als ein schwach gelblich gefärbtes Oel über. Das spec. Gew. war bei 18.5⁰ 1.034.

Durch Abkühlen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz war die Base nicht zum Erstarren zu bringen.

0.1949 g Sbst.: 0.6085 g CO₂, 0.1452 g HO₂. — 0.1698 g Sbst.: 11.6 ccm N (15.5⁰, 718.5 mm).

C₁₅H₁₇N. Ber. C 85.31, H 8.05, N 6.64.
Gef. » 85.14, » 8.27, » 7.04.

¹⁾ P. Friedländer, diese Berichte 22, 588 [1889].

²⁾ Guineagrün, D. R.-P. 50782; Säureviolett 6 B (Geigy) D. R.-P. 59811; Formylviolett S 4 B (Leop. Cassella & Co.), D. R.-P. 62338. u. a.