

bis sich ein Lichtbogen bildet, welcher die Schmelze wieder auf die für die Elektrolyse erforderliche Temperatur bringt.

Alle Vorzüge, die unsere Schmelze zur Darstellung von Calcium durch Elektrolyse bietet, machen sich auch bei der Darstellung von krystallisirtem Calcium nach dem Verfahren von Moissan¹⁾ geltend. Wir erhielten bei Verwendung von 300 Theilen Natrium auf 680 Theile unseres Calcium-Chlorid-Fluorid-Gemisches dieselben Ausbeuten, welche wir auch mit Calciumjodid erreichen konnten. Die Einzelheiten dieses Verfahrens brauchen hier nicht wiederholt zu werden. Wir begnügen uns damit, darauf hinzuweisen, dass befriedigende Ausbeuten nur bei einiger Uebung zu erzielen sind.

599. J. W. Brühl: Neuere Versuche mit Camphocarbonsäure²⁾.

[II. Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. October 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Inhalt: Alkylierung der Camphocarbonsäureester und Verseifung der Producte. 1. Aethylierung des camphocarbonsauren Aethyls. 2. Methylierung des camphocarbonsauren Methyls. 3. Allylierung des camphocarbonsauren Methyls. 4. Allylierung des camphocarbonsauren Aethyls. Zusammenfassung.

Alkylierung der Camphocarbonsäureester und Verseifung der Producte.

Einige auffallende Beobachtungen, welche bei der Alkylierung von Estern der Camphocarbonsäure und bei der Verseifung der Producte gemacht wurden, gaben Veranlassung, diesen Gegenstand etwas genauer zu untersuchen.

1. Aethylierung des camphocarbonsauren Aethyls.

Claisen erwähnt gelegentlich³⁾, dass es ihm nicht gelungen sei, aus dem camphocarbonsauren Aethyl durch Einwirkung von Jodäthyl und Natriumäthylat ein Aethylderivat darzustellen. Der Grund des Misserfolges ist mir unbekannt, denn der gewünschte Körper lässt sich, wie ich gezeigt habe⁴⁾, in der That auf dem genannten

¹⁾ Compt. rend. 126, 1753.

²⁾ Frühere Abhandlungen: Diese Berichte 24, 3382, 3708 [1891]; 26, 290 [1893]; 35, 3510 [1902].

³⁾ L. Claisen, Ber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. 20, 457 [1890].

⁴⁾ J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 137 [1894].

Wege erhalten. Die Reaction verläuft allerdings, wie a. a. O. schon angeführt wurde, äusserst langsam, und das Herausholen eines constant siedenden Präparates aus dem Rohproduct ist nicht mühelos. Es ist loc. cit. auch angegeben, dass das erhaltene äthylcamphocarbonsaure Aethyl, $C_{10}H_{14}(C_2H_5)O.CO_2C_2H_5$, durch Erhitzen mit Alkalien oder Mineralsäuren zu der entsprechenden Carbonsäure und weiter zu Aethylcampher verseift werden kann. Diese Angabe hat sich indessen als irrig herausgestellt.

Erhitzt man nämlich äthylcamphocarbonsaures Aethyl, Sdp. 164—165° bei 15 mm Druck, mit einem Ueberschuss wässrigen oder auch alkoholischen Kalis (4 Mol.) 3 Stunden auf dem Wasserbade oder 1½ Stunden im Rohre auf 130—140°, fügt dann Wasser hinzu und äthert aus, so enthält die bräunliche alkalische Lösung nur ganz geringe Mengen einer bei 123—124° unter Zersetzung schmelzenden Säure, in der Hauptsache wahrscheinlich Camphocarbonsäure, aus noch im Ausgangsmaterial vorhanden gewesenen, kleinen Mengen camphocarbonsauren Aethyls entstanden.

Benutzt man zur Verseifung rauchende Salzsäure und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade oder auf 130—140°, so enthält in diesem Falle die alkalisch gemachte und ausgeätherte Flüssigkeit noch geringere und nur spurenweise Mengen einer Säure, da bei diesem Verfahren etwa gebildete freie Camphocarbonsäure fast vollständig in Campher und Kohlendioxyd zerfällt.

In den ätherischen Extracten der Verseifungsproducte ist ein Oel enthalten, welches zuerst für Aethylcampher gehalten wurde; die nähere Prüfung ergab aber, dass dies nicht der Fall ist. Nach mehrfachem Fractioniren bei 12 mm wurde ein unter diesem Drucke bei 166° siedendes, farbloses, schwach riechendes Oel in sehr guter Ausbeute erhalten, welches schon nach seinem Aussehen und Siedepunkte als im Wesentlichen unverändertes äthylcamphocarbonsaures Aethyl angesprochen werden musste. Diese Annahme wurde durch die spectrometrische Untersuchung bewiesen, welche zugleich ergab, dass durch die Verseifungsproceduren aus dem wahrscheinlich noch camphocarbonsaures Aethyl enthaltenden Ausgangsmaterial ein vollständig reines Aethylderivat erhalten worden war.

Dasselbe gab in der That mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Spur einer Färbung, während das nicht verseifte Ausgangsmaterial hierdurch noch schwach blaugrün gefärbt wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Messungsergebnisse, welche das äthylcamphocarbonsaure Aethyl, Sdp. 164—165° bei 15 mm Druck, vor der Verseifung ergeben hatte, mit I bezeichnet. Die mit II bezeichneten Werthe lieferte das nach den Verseifungsproceduren wiedergewonnene Präparat vom Sdp. 166° bei 12 mm Druck.

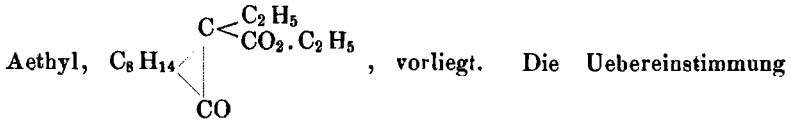
Tabelle 1.

	Temperatur t_0	Dichte d_4^t	Brechungsindices n bei der Temperatur t_0				$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d_4^t} = \mathfrak{R}$			
			Li	H α	Na	TI		H γ		
I. Acetylcamplocarbons. Acetyl, vor der Versiefung	18,8	1,0440	1,47505	1,47650	1,47918	1,48212	1,49121	0,2704	0,2717	0,0071
II. Nach der Versiefung wieder- gewonnenes Präparat	18,0	1,0367	1,47512	1,47554	1,47800	1,48076	1,48928	0,2718	0,2731	0,0057

	Formel	Mol.- Gew. P	Beobachtete Mol.-Refr. und -Dispers.				Berechnete Mol.-Refr. und -Dispers.			
			\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{P}{d} = \mathfrak{R}$	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$	\mathfrak{R}
I.	$C_{15}H_{21}O_4''$	252	68,14	68,47	1,79	68,26	68,99	1,63		
II.	$C_{15}H_{21}O_4''$	252	68,51	68,81	1,68					
II.	$C_{12}H_{20}O''$	180	48,93	49,15	1,21	52,77	53,32	1,27		

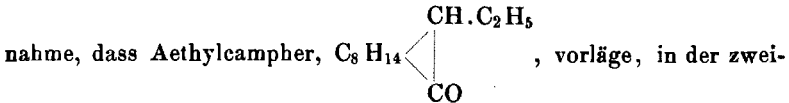
Wie man sieht, stimmen die Dichten d , die Brechungsindices n , die specifischen Refractionen \mathfrak{N} und die specifische Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ bei beiden Präparaten befriedigend überein.

In der zweiten Abtheilung der Tabelle sind die beobachteten und die berechneten Molekular-Refractionen und -Dispersionen zusammengestellt, und zwar zunächst für beide Präparate unter Zugrundelegung der Formel $C_{15}H_{24}O_2$ und des Molekulargewichts $P = 252$, also unter der Annahme, dass in beiden Fällen äthylcamphocarbonsaures



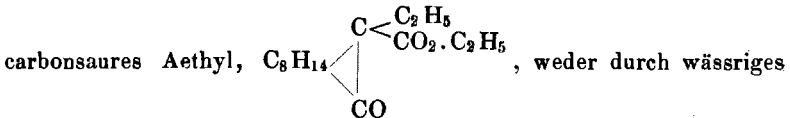
zwischen beobachteten und berechneten Werthen ist in beiden Fällen gut, am vollkommensten für das Präparat II, welches mit den Verseifungsgentien behandelt und also hierdurch noch gereinigt worden ist.

Für das eben genannte Präparat II sind die molekularen Refractionen und die Dispersion auch noch unter Zugrundelegung der Formel $C_{12}H_{20}O$ und des Molekulargewichts $P = 180$, also unter der An-

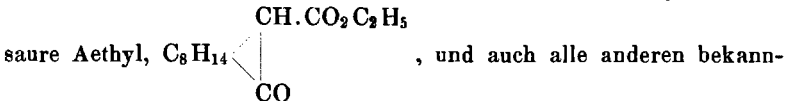


Abtheilung der Tabelle zusammengestellt. Man sieht auf den ersten Blick, dass in diesem Falle zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen nicht die geringste Uebereinstimmung vorhanden und das Untersuchungsobject also sicher kein Aethylcampher ist.

Aus dem Vorstehenden geht somit hervor, dass äthylirtes campho-



oder alkoholisches Kali, noch durch rauchende Salzsäure, selbst beim Erhitzen auf $130-140^\circ$, verseift oder sonstwie wesentlich verändert wird. Es ist dies um so bemerkenswerther, als das camphocarbon-



ten Ester der Camphocarbonsäure durch beide Mittel mit der grössten Leichtigkeit verseifbar und dann auch noch weiter zu Campher und Kohlensäure zerlegbar sind.

Es mag hier daran erinnert werden, dass bei anderen β -Keton-säureestern kein solcher Schutz der Estergruppe durch Alkylierung

bewirkt wird. Denn die monalkylirten und die dialkylirten Acetessigester sind bekanntlich sehr leicht verseifbar.

2. Methylierung des camphocarbonsauren Methyls.

Minguin¹⁾ hat durch Einwirkung von Methyljodid auf camphocarbonsaures Methyl und Natriummethylat das methylcamphocarbonsaure Methyl und bei Anwendung von camphocarbonsaurem Aethyl und Natriumäthylat das methylcamphocarbonsaure Aethyl dargestellt. Er giebt an, dass keiner der beiden Ester durch 4 Tage anhaltendes Kochen am Rückflusskühler mit methylalkoholischem resp. äthylalkoholischem Kali auch nur im geringsten verseift wird. Ebenso wenig wirkte Salzsäure bei 18-stündigem Digeriren in der Bombe bei 120°. Erhitzte man dagegen mit Kali in alkoholischer oder wässriger Lösung auf 120–130°, so war nach 12 Stunden aus beiden Estern Methylcampher entstanden. Das intermediäre Verseifungsproduct, die Methylcamphocarbonsäure, war aber nicht zu fassen.

Nach den im vorigen Abschnitte beschriebenen Erfahrungen bei dem äthylcamphocarbonsauren Aethyl war es wünschenswerth, die Versuche von Minguin zu wiederholen.

Da die Darstellung des Aethylderivates aus camphocarbonsaurem Aethyl und Aethyljodid mittels Natriumäthylats in alkoholischer Lösung sich als recht langwierig erwiesen hatte, und da die entsprechenden Methylderivate nach Minguin mittels Natriummethylat auch nicht ohne Nebenproducte und in nur mässiger Ausbeute erhalten werden, so versuchte ich, das methylcamphocarbonsaure Methyl mit Ausschluss von Alkoholat, mittels metallischem Natrium zu bereiten. Hierbei stiess ich jedoch auf ganz unerwartete Schwierigkeiten.

10.5 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) camphocarbonsaures Methyl liess man zu 1.15 g ($\frac{1}{2}$ At.) unter absolutem Aether befindlichem Natriumstaub langsam zutropfen und erwärmte dann noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade. Die Natriumverbindung entsteht sofort und scheidet sich als voluminöses, schneeweisses Pulver aus. Man gab hierauf einen Ueberschuss von Jodmethyl hinzu und erhitzte im Wasserbade. Es erfolgte aber anscheinend nicht die geringste Reaction; die Natriumverbindung blieb selbst nach mehrtägigem Kochen gänzlich unverändert. Diese völlige Indifferenz ist auffallend, da Acylchloride auf die Natriumverbindung des Camphocarbonsäureesters momentan einwirken²⁾. Man liess nun allmählich unter andauerndem Kochen 10 ccm absoluten Methylalkohol zutropfen, wobei alsbald Reaction eintrat. Das Ende derselben war

¹⁾ J. Minguin, Compt. rend. 112, 1369 [1891], Bull. soc. chim. [3] 7, 75 [1892], Thèses, Paris 1893, S. 39.

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3391 [1891]. Näheres folgt in Heft 18 dieser Berichte.

an der Klärung der Flüssigkeit und dem Verschwinden der Alkalität erkennbar.

Der Kolbeninhalt wurde mit Kochsalzlösung und Natronlauge geschüttelt, der Aether abgetrennt, mit geschmolzenem Sylvin¹⁾ getrocknet und verdunstet. Es schieden sich grosse Krystalle ab, von einem Oel durchtränkt. Auf dem Wasserbade schmolz alles, und beim Erkalten krystallisirte die ganze, schwach gelbliche Masse in feinen Prismen, 10g wiegend. Nach dem Abpressen auf dem Thonteller, wobei 2.5 g Oel eingesaugt wurden, hinterblieb eine schneeweisse Krystallmasse. Durch Auflösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser wurden schöne Nadeln erhalten, welche bei 87° schmolzen. Minguin giebt als Schmelzpunkt des methylcamphocarbonsauren Methyls 85° an. Im Ganzen wurden 7.3 g reinen, krystallisirten Productes erhalten, d. i. 65 pCt. der Theorie. Die in Alkohol gelöste Substanz wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

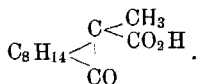
Es wurden nun zunächst die Verseifungsversuche Minguin's wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Es entstand nicht die geringste Spur einer Methylcamphocarbonsäure. Alsdann wurde versucht, ob sich vielleicht die Verseifung zur Säure mittels Natriummethylat ausführen liesse, und dies gelang in der That mit überraschender Leichtigkeit.

Methylcamphocarbonsaures Methyl löst sich in dem fünffachen Gewicht concentrirtesten, 15-procentigen Natriummethylats bei gelindem Anwärmen auf, und überlässt man den dicken, klaren Syrup sich selbst, so erfolgt schon bei Zimmertemperatur eine allmähliche, wenn auch nur sehr langsame Verseifung. Nach 3 Tagen liess sich die Bildung einer Carbonsäure nachweisen, die Verseifung war aber noch unvollständig. Erwärmt man auf 50–60°, so ist die Bildung der Säure nach 15 Stdn. abgeschlossen, und es entsteht hierbei keine Spur Methylcampher. Wird die Temperatur auf 70–80° gesteigert, so ist die Verseifung schon nach 4 Stdn. beendet; neben der Säure treten aber dann auch schon kleine Mengen ihres Zersetzungsproductes, nämlich Methylcampher, auf. Versetzt man mit Wasser, sättigt mit Kochsalz und extrahirt die opalescirende Flüssigkeit mit Aether, so hinterlässt derselbe eine ölige, bald erstarrende Substanz von dem charakteristischen Geruch des Methylcampfers, welche bei 28–29° schmolz (Schmelzpunkt nach Minguin 38°) und zur Umkrystallisation nicht ausreichte.

Die wässrige, von dem Aether getrennte Flüssigkeit wurde durchlüftet, filtrirt und mit der auf das angewandte Natrium berechneten

¹⁾ Geschmolzener und in Stangen gegossener Sylvin und Carnallit, zum Trocknen namentlich leicht zersetzlicher Körper geeignet, werden auf meine Veranlassung von E. Merck in Darmstadt geliefert.

Menge verdünnter Salzsäure geschüttelt. Ueber Nacht war das ausgeschiedene Oel erstarrt. Die ätherische Lösung desselben hinterlässt lange, farblose Prismen, welche man am besten aus warmem (nicht kochendem) Benzol umkrystallisirt. Die prächtig ausgebildeten, kleinen Prismen schmelzen bei 104° unter Kohlensäureentwicklung. Sie bestehen aus der gesuchten Methylcamphocarbonsäure. Das nächst niedere Homologe, die [wahrscheinlich bimolekulare¹⁾] Camphocarbonsäure, schmilzt bemerkenswerther Weise 24° höher.



Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. (Reichel) » 68.40, » 8.76.

Die Methylcamphocarbonsäure giebt, wie zu erwarten war, mit Eisenchlorid keine Farbreaction. Sie ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Perchlormethan und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Ligroin. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, leichter in warmem, und in kleinen Mengen daraus krystallisirbar (feine Nadeln). Aus Alkohol, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, erhält man sternförmig gruppirte Nadeln. Die Säure zerfällt beim Erhitzen sehr leicht in Methylcampher und Kohlendioxyd; in Lösungen erfolgt dieser Zerfall schon weit unterhalb der Schmelztemperatur.

Aus den bei der Krystallisation der Methylcamphocarbonsäure abfallenden benzolischen Mutterlaugen hinterbleibt beim völligen Verdunsten an der Luft ein dicker, mit Krystallen durchsetzter Syrup. Durch Anreiben mit Petroläther wird der Syrup gelöst, und krystallisirte Methylcamphocarbonsäure bleibt zurück. Beim Verdunsten des Petroläthers erhält man einen nun krystallfreien, farblosen Syrup. Derselbe löst sich auch in warmem Wasser kaum (Unterschied von der krystallisirten Säure), dagegen leicht in Soda, und beim Ansäuern fällt wieder die syrapöse bleibende Substanz aus. Durch Erhitzen mit Wasser zersetzt sich dieselbe langsam unter Bildung eines nach Methylcampher riechenden Productes. Es wäre möglich, dass die syrapöse Substanz eine stereomere Methylcamphocarbonsäure enthält.

Der vorstehende Abschnitt bestätigt auf's Neue die Thatsache, dass durch Alkylierung der Camphocarbonsäureester die Verseifung ausserordentlich erschwert wird. Was aber durch tagelanges Kochen mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure bis auf 120° nicht zu erreichen ist, das gelingt spielend leicht mit 15-procentigem Natriummethylat, langsam sogar schon bei Zimmertemperatur. Dasselbe wird daher besonders im Falle labiler Verbindungen als brauchbares Verseifungsmittel dienen können.

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 35, 3516 [1902].

Tabelle 2.

Formel	Temperatur t^0	Dichte d_4^t	Brechungsindices n bei der Temperatur t^0				$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d_4^t} = \mathfrak{R}$		
			H α	N α	H β	H γ		\mathfrak{R}_α	$\mathfrak{R}_{N\alpha}$
Flüssiges Allylcamphocarbons. Methyl	20.2	1.0670	1.48839	1.49113	1.49783	1.50326	0.2702	0.2715	0.0070

Formel	Mol.-Gew. P	Beobachtete Mol.-Refr. u. Dispers.				Berechnete Mol.-Refr. u. Dispers.			
		$\frac{(n^2 - 1) P}{(n^2 + 2) d} = \mathfrak{R}$							
		\mathfrak{R}_α	$\mathfrak{R}_{N\alpha}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	M_α	$M_{N\alpha}$	$M_\gamma - M_\alpha$		
$C_{15}H_{22}O \cdot O_2$	250	67.55	67.87	1.74	67.89	68.60	1.79		

Tabelle 3.

Formel	Temperatur t^0	Dichte d_4^t	Brechungsindices n bei der Temperatur t^0				$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d_4^t} = \mathfrak{R}$		
			H α	N α	H β	H γ		\mathfrak{R}_α	$\mathfrak{R}_{N\alpha}$
Allylcamphocarbons. Aethyl	21.9	1.0401	1.48338	1.48612	1.49265	1.49809	0.2748	0.2761	0.0071

Formel	Mol.-Gew. P	Beobachtete Mol.-Refr. u. Dispers.				Berechnete Mol.-Refr. u. Dispers.			
		$\frac{(n^2 - 1) P}{(n^2 + 2) d} = \mathfrak{R}$							
		\mathfrak{R}_α	$\mathfrak{R}_{N\alpha}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	M_α	$M_{N\alpha}$	$M_\gamma - M_\alpha$		
					72.46	73.20	1.90		

3. Allylirung des camphocarbonsauren Methyls.

In Uebereinstimmung mit den im vorigen Abschnitte bei der Methylirung beschriebenen Beobachtungen ergab sich, dass trocknes, unter Aether bereitetes Natriumcamphocarbonsäuremethylat auch von Allyljodid nicht angegriffen wird. Erst beim Zutropfen von Methylalkohol erfolgt Einwirkung. Stellt man die Natriumverbindung im Schoosse von Benzol anstatt in Aether dar, so bleibt sie zunächst gelöst. Aber auch auf diese lösliche Form des Natriumcamphocarbonsäuremethylats reagirt Allyljodid nicht. Bei andauerndem Kochen scheidet sich die Natriumverbindung (wie diejenige der Camphocarbonsäure, $C_{11}H_{15}O_3Na + C_{11}H_{16}O_3 = C_{22}H_{31}O_6Na$) plötzlich gelatinös ab; sie wird allmählich körnig und weiss, wie die in Aether bereitete Natriumverbindung, wird aber von dem Allyljodid ebenfalls selbst nach tagelangem Kochen nicht angegriffen. Erst auf Zusatz von Methylalkohol findet Reaction statt.

Die Verarbeitung der Reactionsproducte ist dieselbe, ob Benzol oder Aether als Medium benutzt wurde, und zwar die im vorigen Abschnitte angegebene. Die Ausbeute an rohem allylcamphocarbonsaurem Methyl ist gut, ungefähr von gleichem Gewichte wie dasjenige des angewandten Camphocarbonsäureesters.

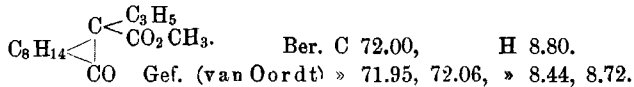
Vortheilhafter und namentlich rascher ist aber die Darstellung mittels Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung. Zu einer Mischung von 1 Mol camphocarbonsaurem Methyl und etwas über 1 Mol Allyljodid¹⁾ lässt man 1 Mol 12-procentiges Natriummethylat hinzutropfen und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Neutralität. Der Kolbeninhalt wird in Wasser gelöst, mit Ligroin aufgenommen und dieses abgetrieben. Es hinterbleibt ein schwach gelbliches, dickes Oel, durchschnittlich ungefähr 54 g aus 50 g Camphocarbonsäureester. Das Reactionsproduct enthält, wenn nicht Natriummethylat von geringerer Concentration angewandt wurde, keine Camphocarbonsäure, in allen Fällen aber deren Zersetzungsproduct, Campher.

Das dicke Oel krystallisirt auch in einer Kältemischung nur schwierig. Es wurde zunächst im Vacuum destillirt, wobei es unter 12 mm Druck zwischen 152—174° überging. Nach Beseitigung des campherhaltigen Vorlaufs wurden die zwischen 154—174° siedenden Fractionen in ungefähr dem gleichen Gewicht 70-procentigem Alkohol gelöst und in dem von mir angegebenen Ausfrierapparate²⁾ bei -20° ausgefrozen. Das abgesaugte Krystallmehl wird aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute erreicht annähernd die Hälfte

¹⁾ Man kann auch das Bromid, Chlorid und Acetat anwenden, die Ausbeuten sind dann aber weniger gut, noch am besten mit dem Bromid.

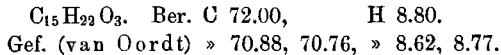
²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 22, 236 [1889]; 23, 1460 [1890].

des Rohölgewichts. Diese krystallisirte Substanz erwies sich als allylcamphocarbonsaures Methyl.



Das allylcamphocarbonsaure Methyl schießt aus wässrigem Alkohol in farblosen, grossen, aber unvollkommen ausgebildeten Krystallen an; Schmp. 75.5—76°. In wässrigem Alkohol ist es ziemlich leicht, in allen anderen organischen Solventien sehr leicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt es keine Farbreaction.

Die ölförmigen, nicht mehr zur Krystallisation zu bringenden Antheile des Rohproductes (ca. 50 pCt. desselben betragend) wurden bei 12 mm Druck destillirt, wobei sie zwischen 155—165° übergingen. Nach wiederholtem Fractioniren wurde als Hauptantheil ein unter 13.5 mm Druck bei 159.5—161° siedendes, farbloses Oel erhalten, welches durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung noch schwach blaugrün gefärbt wurde, also vermuthlich noch Spuren unangegriffenen Camphocarbonsäuremethylesters enthielt. Es wurde analysirt und optisch untersucht.



Sowohl die Elementaranalyse, als auch die optische Untersuchung (Tabelle 2, Seite 3626) ergeben übereinstimmend, dass der vorliegende flüssige Körper, nur leicht verunreinigt durch ein Product niedrigeren Molekulargewichts¹ (camphocarbonsaures Methyl), mit dem krystallisirten allylcamphocarbonsaurem Methyl entweder isomer (stereomer), oder vielleicht auch damit identisch und in Folge der Beimengung nicht krystallisirbar ist.

Ganz unerwartete Resultate ergaben sich bei den Versuchen, das allylcamphocarbonsaure Methyl zu der entsprechenden Säure und zu Allylcampfer zu verseifen.

Die Versuche wurden mit dem krystallisirten Ester in der mannigfaltigsten Weise variirt, ohne dass es gelang, einen der erwarteten Körper zu fassen.

Zuerst wurden die Verseifungen mittels 15-procentigem Natrium-methylat bei gelinder Temperatur ausgeführt. Je 5 g Ester wurden mit 30 g des Alkoholats so lange erwärmt, bis das Product in Wasser löslich geworden war. Hierzu waren bei 40—50° Reactionstemperatur 12 Stunden erforderlich. Die wässrige, noch opalescirende Flüssigkeit wurde mit Ligroïn von Spuren eines in Alkali unlöslichen Oeles befreit, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete Aetherlösung hinterlässt einen geruch- und farb-losen, dicken Syrup, welcher weder direct, noch in verdünntem Alkohol gelöst, in der Kältemischung zum Ausfrieren zu bringen ist. Wiederholte Versuche

bei 50—60°, bei 70—80° und bei 100° führten stets zu dem gleichen syrupösen Producte. Dasselbe ist in allen Solventien, ausgenommen Wasser, leicht löslich. Sowohl in vacuo, als auch unter Luftdruck destillirt es unter nur geringer Zersetzung. Unter 18—16 mm Druck ging alles bei 225—242° ohne bemerkbare Kohlensäureabspaltung über. Das farblose, zähflüssige Destillat ist noch fast vollständig in Alkali löslich. Es wurden zwei Titrationen mit folgendem Resultat ausgeführt.

I. 0.4836 g brauchten zur Neutralisation 23.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge.

II. 0.6143 » » » » 29.7 » »

1 Mol. Kalilauge neutralisirt also I. 204.9 g, II. 206.8 g Säure.

Allylcamphocarbonsäure, $C_{14}H_{20}O_3$. $M = 236$.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, da die Anwesenheit einer Monocarbonsäure geringeren Mol.-Gewichtes ausgeschlossen erscheint, dass ein Gemenge vorliegt, in welchem eine mehrbasische Säure enthalten ist. Diese Annahme wurde durch die Salzbildung bestätigt. Die syrupöse Substanz bildet sowohl Silber- als auch Kupfer-Salze, welche aber amorph und von wechselnder Zusammensetzung sind, jedoch stets viel mehr Metall, als der Zusammensetzung $C_{14}H_{19}Me^1O_3$ entsprechen würde, enthalten.

Da eine Scheidung des Säuregemenges vermittelst der Salze nicht gelang, so wurde versucht, durch Kohlensäureabspaltung direct zum Allylcampher zu gelangen. Kochen mit 10-procentigem, alkoholischem Kali und sogar Stunden langes Erhitzen damit in der Bombe bis 150°, führte nicht zum Ziele, und die Säure konnte danach fast unverändert wiedergewonnen werden. Erst als die Temperatur auf 160—180° gesteigert wurde, war eine Veränderung eingetreten. Es war auch dann kein alkaliunlösliches Product (Allylcampher) entstanden, aber die wieder abgeschiedene Säure erstarrte nach einiger Zeit zu einer prismatischen, krystallisirenden Masse. Nachdem das anhaftende, in Ligroin lösliche Oel von den darin unlöslichen Krystallen getrennt war, wurden diese aus 50-procentigem Sprit umkrystallisirt. Man erhielt Nadeln, Schmp. 163°, welche analysirt wurden (Analyse I). Dieselbe Säure wurde aus dem syrupösen Producte auch erhalten, wenn dasselbe in methylalkoholischer Lösung oder in Wasser suspendirt mit Barythydrat in der Bombe 14 Stunden auf 150° erhitzt wurde. Die Ausbeute an krystallisirender, bei 163° schmelzender Säure betrug ca. 50 pCt., der Rest war offenbar einer totalen Zersetzung verfallen.

Als die mittels Natriummethylat bei 40—50° direct erhaltene syrupöse Säure, welche Wochen lang, ohne zu krystallisiren, im Exsiccator gestanden hatte, mit der bei 163° schmelzenden Säure gemipft wurde, erstarrte die Masse zu einem dicken Brei. Durch An-

reiben mit Lignoïn wurden die Krystalle isolirt; sie erwiesen sich, nach dem Umlösen aus Weingeist, als die bei 163° schmelzende Verbindung (Analyse II). Das Lignoïn hinterliess ein zähes, unkrystallisirbares Harz.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die bei 163° schmelzende Säure nicht erst durch Einwirkung ätzender Alkalien oder Erdalkalien bei hoher Temperatur aus dem syrupösen Verseifungsproduct des allylcamphocarbonsauren Methyls gebildet wird, sondern dass diese Säure bei der Verseifung mittels Natriummethylat schon bei 40–50° direct entsteht. Sie wird nur durch Beimengungen, welche durch Aetzalkalien bei hoher Temperatur zerstört werden, an der Krystallisation gehindert.

In der That zeigte sich, dass wenn das allylcamphocarbonsaure Methyl direct bei höherer Temperatur (150°) mittels 15-procentigem Natriummethylat, oder mit alkoholischem Kali, festem oder gelöstem Baryumhydroxyd, oder mit Natronkalk in der Bombe verseift wird, ein, namentlich beim Einimpfen, viel leichter krystallisirendes Product vom Schmp. 163° erhalten wird, und zwar in einer Ausbeute von 60 pCt. Ein derartiges Product wurde ebenfalls analysirt (Analyse III).

Dagegen erwies sich die Verseifung des allylcamphocarbonsauren Methyls mittels Säuren als völlig unausführbar. In methylalkoholischer Lösung kann der Ester 12 Stunden und länger mit rauchender Salzsäure auf 150° ohne wesentliche Veränderung erhitzt werden; bei 180° erfolgt allmählich totale Zersetzung, ebenso bei andauerndem Kochen des Esters mit 50-procentiger Schwefelsäure.

Die Elementaranalysen der bei 163° schmelzenden Producte der alkalischen Verseifung lieferten folgende Werthe:

Gefunden (van Oordt): C I. 65.88, II. 66.07, III. 66.01.
H I. 8.51, II. 8.63, III. 8.56.

Allylcamphocarbonsäure, $C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.
Allylhomocampfersäure, $C_{14}H_{22}O_4$. » » 66.14, » 8.66.

Die analysirte Verbindung ist also nicht die erwartete Allylcamphocarbonsäure, sondern die um 1 Mol. Wasser reichere Allylhomocampfersäure. Dass in der That diese zweibasische Säure vorlag, wurde durch Titration und durch Silberbestimmung des Salzes bestätigt.

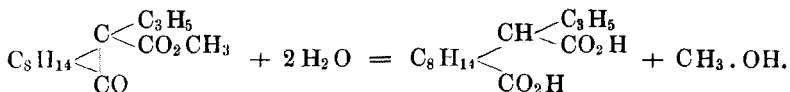
0.1958 g Säure verbrauchten 15.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge (van Oordt).
2 Mol. Kalilauge verbrauchten daher zur Neutralisation 255.94 g Säure.

$C_{14}H_{22}O$. Ber. M = 254.

0.2716 g Silbersalz lieferten nach dem Abrauchen mit Oxalsäure und Glühen 0.1255 g Silber.

$C_{14}H_{20}O_4Ag_2$. Ber. Ag 46.12.
(van Oordt) Gef. » 46.21.

Die Verseifung des allylcamphocarbonsauren Methyls durch alkalische Mittel erfolgt somit nach der Gleichung:



Die Allylhomocamphersäure krystallisirt aus 50-procentigem Sprit in farblosen Prismen, aus heissem Wasser in feinen Nadeln. Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Ligroin sowie kaltem Wasser und schmilzt bei 163°. Das Silbersalz bildet einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Es ist sehr merkwürdig, dass das allylcamphocarbonsaure Methyl schon bei 40—50° durch Natriummethylat nicht nur verseift, sondern dass hierbei auch gleichzeitig der Campherring unter Wasseranlage- rung gesprengt wird, unter Bildung der allylirten Homocamphersäure, während es auf keine Weise gelingt, diese Spaltung durch saure Mittel zu bewerkstelligen, gegen welche der Allylcamphocarbonsäure- ester eine ganz ausserordentliche Widerstandskraft zeigt. Ebenso bemerkenswerth ist die Unmöglichkeit, auf diesem Wege den Allyl- campher zu erhalten. Die Tendenz der Allylcamphocarbonsäure, sich zu hydratisiren, muss demnach eine viel grössere sein als die, Kohlen- dioxyd abzuspalten, während die Methylcamphocarbonsäure ebenso wie die Camphocarbonsäure selbst sehr leicht unter Kohlendioxyd- Abgabe die entsprechenden Campher liefern.

Es wurde auch ein Versuch gemacht, das oben beschriebene flüssige allylcamphocarbonsaure Methyl durch Alkali in die Allyl- camphocarbonsäure und den Allylcampher umzuwandeln, jedoch wurde auch in diesem Falle nichts anderes als die bei 163° schmelzende Allylhomocamphersäure erhalten.

4. Allylirung des camphocarbonsauren Aethyls.

Zu 1 Mol camphocarbonsaurem Aethyl und etwas über 1 Mol Allylbromid liess man auf dem Wasserbade 1 Mol 8-procentiges Natriumäthylat zutropfen und erhitzte bis zur Neutralität. Das mit Wasser versetzte Reactionsproduct wird mit Ligroin ausgeschüttelt und der Extract in vacuo fractionirt. Neben etwas Campher ging ein Oel über, unter 12.5 mm Druck alles zwischen 160—164°. Nach mehr- facher Fractionirung destillirte die Hauptmenge unter 12.5 mm Druck bei 163—164°, als farb- und geruch-loses, dickes Oel, welches noch eine ganz schwache Eisenchloridreaction zeigte (blaugrün) und nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Ausbeute fast theoretisch.

Allylcamphocarbonsaures Aethyl, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$.

Ber. C 72.73, H 9.09.

Gef. (van Oordt) » 71.17, 71.32, 71.11, » 9.07, 8.97, 9.00.

Der etwas zu klein gefundene Kohlenstoffgehalt ist wahrscheinlich weniger der noch vorhandenen geringen Beimengung nicht umgesetzten Camphocarbonsäureäthylesters (Eisenchloridfärbung), als der Schwerverbrennlichkeit der Substanz zuzuschreiben. Die optische Untersuchung bestätigte denn auch in der That die sehr annähernde Reinheit des vorliegenden allylcamphocarbonsäuren Aethyls (Tabelle 3, Seite 3626).

Die Verseifungsversuche mit 10-procentigem Natriumäthylat und auch mit 15-procentigem Natriummethylat bei Wasserbadtemperatur ergaben wieder eine syrupöse Säure, welche beim Einimpfen mit Allylhomocampfersäure vom Schmp. 163° krystallisirte und sich als identisch erwies mit der auch aus dem Methyläther der Allylcamphocarbonsäure erhaltenen Säure.

Zusammenfassung.

1. Die mittels metallischen Natriums in nicht dissociirenden Medien (Aether, Benzol etc.) dargestellten Natriumverbindungen der Camphocarbonsäureester verhalten sich gegen Alkylhaloide ganz anders als Natracetessigester und andere Natriumverbindungen von β -Ketonsäureestern; sie reagiren nämlich garnicht. Die in gut dissociirenden Medien (Alkoholen) mittels der Alkoholate dargestellten Natriumverbindungen der Camphocarbonsäureester reagiren dagegen mit Alkylhaloïden ebenso wie andere Natrium- β -Ketonsäureester und liefern die entsprechenden Alkylsubstitutionsproducte.

Die Ursache dieser seltsamen Erscheinung ist experimentell noch nicht festgestellt; es scheint aber fast, als wenn es zwei verschiedenartige Natriumverbindungen der Camphocarbonsäureester gäbe: eine

der Enolform, $C_8H_{14} \begin{matrix} C.CO_2R \\ \diagdown \\ C.ONa \end{matrix}$, welche in nicht dissociirenden Medien

entsteht und mit Alkylhaloïden nicht reagirt, und eine der Ketoform, $CNa.CO_2R$
 $C_8H_{14} \begin{matrix} \\ \diagdown \\ CO \end{matrix}$, welche in gut dissociirenden Medien (Alkoholen)

gebildet wird und mit Alkylhaloïden die entsprechenden Alkylsubstitutionsproducte der Ketoform liefert. Es wird diese Anschauung wohl durch das Experiment noch geprüft werden können.

2. Die Alkylsubstitutionsproducte der Camphocarbonsäureester zeigen im Gegensatz zu den Alkylderivaten anderer β -Ketonsäureester eine sehr merkwürdige Widerstandskraft gegenüber Verseifungsmitteln. Sie sind durch wässrige oder alkoholische Alkalien äusserst schwer und nur bei hoher Temperatur, durch Mineralsäuren aber garnicht verseifbar. Das eingetretene Alkyl bildet also ein Schutzmittel für den Estercomplex.

3. Als auffallend wirksame Verseifungsmittel haben sich die Alkoholatlösungen von maximaler Concentration, insbesondere das 15-procentige Natriummethylat, erwiesen. Dieses ist im Stande, die so widerstandsfähigen Alkylcamphocarbonsäureester allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur und rasch bei gelinder Wärme zu verseifen.

Auf diese Weise gelang es, die wegen ihrer Zersetzlichkeit bisher unbekannt gebliebene Methylcamphocarbonsäure zu fassen.

4. Besonders merkwürdig ist das Verhalten der allylirten Camphocarbonsäureester bei der Verseifung. Dieselbe ist mit wässrigen oder alkoholischen Alkalien wieder sehr schwer, mit Salzsäure garnicht, aber mittels 15-procentigen Natriummethylats ebenfalls schon bei ganz gelinder Wärme ausführbar. Es wird jedoch hierbei keine Allylcamphocarbonsäure erhalten und ebenso wenig Allylcampher, sondern ein Product, welches im Wesentlichen die aus intermediär gebildeter Allylcamphocarbonsäure durch Hydratation entstandene zweibasische Allylhomocampfersäure enthält.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich wieder von den HHrn. Dr. J. Reichel, Dr. G. van Oordt und Fräulein Signe M. Malmgren unterstützt worden.

Heidelberg, October 1902.

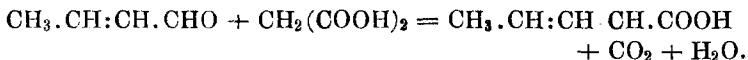
600. W. Jaworsky und S. Reformatzky:

Eine neue Synthese der Sorbinsäure und ihrer Homologen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiew.]

(Eingegangen am 7. October 1902.)

Die Sorbinsäure, welche von Hofman im Jahre 1859 aus dem Saft der Frucht von *Sorbus aucuparia* gewonnen hatte, wurde zuerst von Doebner im Jahre 1900 durch langes Erhitzen eines Gemisches von Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin auf dem Wasserbade synthetisch dargestellt:



Doebner erhielt kürzlich, indem er bei dieser Reaction an Stelle von Crotonaldehyd dessen Homologe verwandte, noch andere Säuren dieser Reihe: so synthetisirte er unter Anwendung von Acrolein