

373. J. W. Brühl und H. Schröder: Physiko-chemische Untersuchungen der Camphocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze. I.¹⁾

(Eingegangen am 15. Juni 1904.)

Inhalt: I. Molgewicht der Camphocarbonsäure. — II. Molgewichte des camphocarbonsauren Methyls und Amyls, sowie ihrer Natriumsalze. — III. Elektrische Leitfähigkeit der Camphocarbonsäure, ihrer Salze und Estersalze. — IV. Verhalten der Natrium-camphocarbonsäureester in wässriger und in methylalkoholischer Lösung. — V. Zusammenfassung.

Die Camphocarbonsäure ist in synthetischer und analytischer Hinsicht nach allen Richtungen so eingehend untersucht, dass sie jetzt wohl als eine der am genauesten bekannten organischen Säuren, insbesondere β -Ketonsäuren, bezeichnet werden darf. Obwohl im Laufe der bisherigen Studien auch physiko-chemische Hilfsmittel, namentlich optische, zur Feststellung oder Bestätigung gewisser Thatsachen herangezogen worden sind, so war doch in der Hauptsache die Methode der Untersuchung eine rein chemische. Infolge dessen konnten manche Fragen vorläufig nur mit einiger Wahrscheinlichkeit, andere überhaupt noch nicht in bestimmter Weise discutirt werden — Fragen, welche, wie z. B. die nach der Molekulargrösse, oder die nach der Art der tautomeren Form u. a. m. sich auf rein chemischem Wege mit genügender Sicherheit nicht beantworten lassen. Wir haben diese noch unerledigten und einer physiko-chemischen Behandlung vorbehaltenen Gegenstände ausgeschieden und wollen dieselben in der vorliegenden und in einigen folgenden Mittheilungen einer besonderen Betrachtung unterziehen.

I. Molgewicht der Camphocarbonsäure.

Durch frühere Untersuchungen²⁾ war festgestellt worden, dass die Camphocarbonsäure in dissociirenden Lösungsmitteln, wie Wasser oder Alkoholen, Salze von der Zusammensetzung $C_{11}H_{15}O_3M^I$ liefert, während sie in nicht oder schlecht dissociirenden Solventien, wie Benzol und Aether, Salze vom Typus $C_{22}H_{31}O_6M^I = C_{11}H_{15}O_3M^I, C_{11}H_{16}O_3$ bildet. Es hatte sich ferner ergeben³⁾, dass sowohl die Säure, wie auch ihre Alkalisalze in dissociirenden Medien mit Eisenchlorid die höchst charakteristischen Farbreactionen liefern, während in nicht dissociirenden Mitteln diese Reactionen ausbleiben. Aus diesen combinirten Befunden war geschlossen worden, dass die Camphocarbon-

¹⁾ Frühere Untersuchungen über Camphocarbonsäure von J. W. Brühl: diese Berichte 24, 3382, 3708 [1891]; 26, 290 [1893]; 35, 3510, 3619, 4030, 4113 [1902]; 36, 668, 1305, 1722, 4272 [1903].

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3382 ff. [1891]; 35, 3516 [1902].

³⁾ J. W. Brühl, loc. cit. 35, 3511 [1902]; 36, 669 ff., 1307 ff. [1903].

säure in Solventien der ersteren Art monomolar, $C_{11}H_{16}O_3$, und enolförmig, in solchen der zweiten Art dagegen bimolar, $C_{22}H_{32}O_6$, und ketonförmig sei. Diese Schlussfolgerungen hatten ja unzweifelhaft viel Wahrscheinliches, aber als sicher darf man sie keineswegs bezeichnen, und wir werden im Laufe unserer Untersuchungen noch Fälle kennen lernen, in denen sich derartige, lediglich auf das chemische Verhalten gestützte Schlüsse als sehr trügerisch erwiesen haben. Es galt daher, zunächst das Molegewicht der Camphocarbonsäure in den verschiedenen Lösungsmitteln direct durch physikalische Methoden zu prüfen. Im Folgenden sind diese Bestimmungen zusammengestellt.

Molegewichtsbestimmung der Camphocarbonsäure.

1. durch Gefrierpunktniedrigung nach Beckmann.

Lösungsmittel Benzol.

	Lösungsmittel	Substanz	Δ	$M_{gef.}$	$M_{theor.}$	c	α
	g	g				pCt.	
Versuch I.	13.74	0.1785	0.226	282	196	1.28	0.39
	13.74	0.3284	0.392	299	—	2.33	0.31
	13.74	0.4850	0.532	325	—	3.41	0.21
Versuch II.	15.91	0.2289	0.256	275	—	1.42	0.43
	15.91	0.4970	0.480	319	—	3.03	0.23
	15.91	0.7534	0.664	350	—	4.52	0.12
	17.61	0.9886	0.704	391	—	5.32	0.003

2. durch Siedepunkterhöhung.

a) in Benzol.

	Lösungsmittel	Substanz	Δ	$M_{gef.}$	$M_{theor.}$	c	α
	g	g				pCt.	
Versuch I.	17.05	0.4511	0.240	288	196	2.58	0.36
	17.05	1.4326	0.675	325	—	7.75	0.21
Versuch II.	15.49	0.7401	0.370	337	—	4.56	0.16
	15.42	1.4547	0.730	337	—	8.62	0.16
	15.35	2.4307	1.153	359	—	13.67	0.09
	15.28	3.8021	1.665	390	—	19.93	0.005

b) in Aether.

	Lösungsmittel	Substanz	Δ	$M_{gef.}$	$M_{theor.}$	c	α
	g	g				pCt.	
Versuch I.	13.94	0.6603	0.402	255	196	4.53	0.54
	13.94	1.1905	0.752	245	—	7.87	0.60
	13.94	1.4155	0.887	247	—	11.60	0.59
Versuch II.	11.79	0.6310	0.462	250	—	5.08	0.57
	11.59	1.8515	1.307	264	—	13.78	0.48
	11.49	2.4305	1.604	285	—	17.46	0.38

c) in Methylalkohol.

	Lösungsmittel	Substanz	Δ	$M_{\text{gef.}}$	$M_{\text{theor.}}$	c
	g	g				Γ Ct.
Versuch I.	13.02	0.5734	0.200	194	196	4.22
	13.02	1.0130	0.329	208	—	7.22
	13.02	1.5200	0.500	205	—	10.45
Versuch II.	11.81	0.4140	0.151	204	—	3.39
	11.81	0.8804	0.328	200	—	6.94
	11.81	1.2672	0.475	199	—	9.69

In den vorstehenden Tabellen bezeichnet Δ die Gefrierpunkts-erniedrigung resp. Siedepunktserhöhung, c die Concentration der jeweils zur Untersuchung gelangten Lösungen und α den Dissociationsgrad $\frac{M_{\text{theor.}} - M_{\text{gef.}}}{M_{\text{gef.}}(n-1)}$, wo n die Anzahl der associirten einfachen Mole, in diesem Falle 2, bedeutet.

Die Lösungsmittel Benzol und Aether wurden vor dem Versuch mit Calciumchlorid und Natriumstaub getrocknet. Der Methylalkohol kam frisch über Kalk destillirt zur Verwendung.

Wie aus den erhaltenen Zahlen ersichtlich, kann die Camphocarbonsäure in Benzol, das ja als nicht dissociirendes Mittel schon lange bekannt ist, in der That als bimolar angesehen werden. Allerdings übt die Concentration einen ziemlichen Einfluss auf den Grad dieser Polymerisation aus¹⁾. Die Dissociation — bezogen auf zwei Mol — nimmt in der Hitze in diesem Medium mit wachsendem Gehalt an gelöster Substanz langsamer ab als in der Kälte, und α ist also bei gleicher Concentration bei der Siedepunktstemperatur grösser als bei der Erstarrungstemperatur des Benzols.

In Aether wurde das Molgewicht etwas niedriger als in Benzol gefunden, da Aether besser dissociirt; ohne Zweifel aber ist die Substanz auch hier zu erheblichem Theil doppelmolar polymerisirt.

In Methylalkohol ergibt sich dagegen, entsprechend der dissociirenden Eigenschaft dieses Lösungsmittels, die Camphocarbonsäure als monomolar.

Verschiedene in Wasser ausgeführte Siedepunktversuche führten zu beträchtlichen Schwierigkeiten, da sich die Säure während der Operation in Campher und Kohlendioxyd zersetzte. Obwohl diese Schwierigkeiten umgangen werden konnten, da der entstandene Campher sublimirte und sich die zurückgebliebene Säuremenge titriren liess, können doch die auf dieser Basis ermittelten Molgewichte (169—215) nicht als unanfechtbar betrachtet werden, da die Siedepunktserhöhung

¹⁾ Aehnliche Beobachtungen haben schon Auwers, Beckmann und Andere beim Studium des kryoskopischen Verhaltens organischer Körper in Benzol etc. gemacht.

gen nur einige hundertstel Grade betrogen und ausserdem das Thermometer infolge der Kohlendioxyd-Entweichung unstät auf- und abschwankte. Gefrierpunktsbestimmungen im Wasser waren nicht ausführbar, da die Camphocarbonsäure sich in der Kälte darin zu wenig löst.

Die Ergebnisse der vorstehenden Versuche bestätigen also den schon aus dem chemischen Verhalten abgeleiteten Schluss, dass die Camphocarbonsäure in gut dissociirenden Mitteln monomolar, dagegen in schlecht dissociirenden bimolar ist.

II. Molgewichte des camphocarbonsauren Methyls und Amyls, sowie ihrer Natriumsalze, bestimmt durch Siedepunktmethode.

1. Camphocarbonsaures Methyl. Lösungsmittel Benzol, über Natrium getrocknet und frisch destillirt.

	Lösungsmittel	Substanz	Δ	$M_{\text{gef.}}$	$M_{\text{theor.}}$
	g	g			
I.	18.62	1.5474	0.980	221	210
II.	17.25	1.3091	0.895	221	210

2. Natriumsalz des camphocarbonsauren Methyls, in Benzol gelöst.

	Lösungsmittel	Substanz	Δ	$M_{\text{gef.}}$	$M_{\text{theor.}}$
	g	g			
I.	18.62	1.6432	0.222	1037	232
II.	17.25	1.4079	0.272	783	232

3. Camphocarbonsaures Amyl. Lösungsmittel Aether, über granulirtem Natrium getrocknet.

	Lösungsmittel	Substanz	Δ	$M_{\text{gef.}}$	$M_{\text{theor.}}$
	g	g			
I.	17.31	1.4907	0.670	278	266
II.	15.82	1.3149	0.693	259	266

4. Natriumsalz des camphocarbonsauren Amyls, in Aether gelöst.

	Lösungsmittel	Substanz	Δ	$M_{\text{gef.}}$	$M_{\text{theor.}}$
	g	g			
I.	17.32	1.6140	0.237	849	288

5. Natriumsalz des camphocarbonsauren Methyls. Lösungsmittel wasserfreier Methylalkohol.

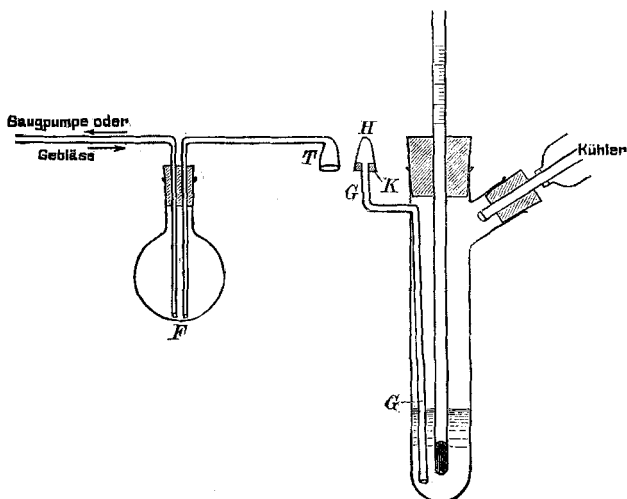
	Lösungsmittel	Substanz	Δ	$M_{\text{gef.}}$	$M_{\text{theor.}}$	α
	g	g				
I.	24.69	1.6704	0.498	120	232	0.93
II.	25.57	1.3213	0.390	117	232	0.98

Die Bestimmungen in Benzol und Aether wurden auf folgende Weise ausgeführt: Für ein blank geschnittenes und unter Petroläther möglichst genau abgewogenes Stückchen Natrium wurde die zur Bil-

dung des Natriumsalzes benötigte Menge Ester berechnet und in einer Beckmann'schen Pipette dem siedenden Lösungsmittel unter dreimaligem Nachspülen der Pipette mit wenig frischem Lösungsmittel zugefügt. Nach eingetretener Constanz des Quecksilberthermometers wurde das abgewogene Natrium in kleinen Stückchen eingeworfen und der Siedepunkt von neuem bestimmt. Da hierbei stets kleine Theilchen Natrium ungelöst blieben, wurde eine Correction des beobachteten Siedepunktes nach folgender Ueberlegung vorgenommen:

Z. B. beim Versuch 1. II resp. 2. II blieben 0.0038 g Natrium ungelöst entsprechend blieben 0.0347 g Ester ausser Reaction, und demnach wurden nur $1.3091 - 0.0347 \text{ g} = 1.2744 \text{ g}$ Ester in das Natriumsalz verwandelt. In der Lösung waren also vorhanden 1.4079 g Natriumsalz + 0.0347 g Ester, die zusammen eine Erhöhung des Siedepunktes $\Delta = 0.295$ bewirkten. Da nun 1.3091 g Ester ein $\Delta = 0.895$ erzeugten, so kommen 0.0023 Siedepunktserhöhung auf Rechnung der nicht in Reaction getretenen 0.0347 g Ester; und $0.295 - 0.023 = 0.272 = \Delta_{\text{corr.}}$ ergibt sich als die corrigirte Siedepunktserhöhung der 1.4079 g gebildeten Natriumsalzes des Esters.

Beim Versuch 5 wurde in anderer Weise verfahren und die obige Umrechnung der beobachteten Siedepunktserhöhung vermieden. An das Siedegefäss (s. Figur) wurde ein enges Glasrohr *G* ange-



schmolzen, das innen bis auf den Boden des Gefässes reichte. Aussen war es durch ein über einem kleinen Korkstopfen *K* befindliches Glashütchen *H* verschlossen, welches durch ein längeres, zu einem Tubus *T* erweitertes Glasrohr ersetzt werden konnte; durch dieses wurde das Lösungsmittel nach seiner Siedepunktbestimmung in eine Flasche *F* abgesaugt. Die vorher in einer gleichartigen zweiten

Flasche bereit gehaltene, mittels Natrium hergestellte, methylalkoholische Lösung des Natriumsalzes des camphocarbonsauren Methyls wurde dann durch Einblasen unter sorgfältigem Nachspülen mit reinem Methylalkohol in das Siedegefäss eingeführt. Controllversuche hatten ergeben, dass ein Aussaugen und wieder Einblasen des Lösungsmittels während der Versuchsoperation — bei keiner Veränderung der äusseren Wärmezufuhr — zu den gleichen Siedepunkten des Lösungsmittels führte.

Bei der Berechnung der Molgewichte wurden folgende Constanten benutzt:

Gefrierpunktmethode: für Benzol 49.00.

Siedepunktmethode: für Benzol 26.10, für Aether 21.60, für Methylalkohol 8.80.

Die in diesem Kapitel zusammengestellten Versuche sind in mehrfachem Betracht von Interesse.

Zunächst ergeben dieselben, dass die Ester der Camphocarbonsäure sowohl in benzolischer, als auch in ätherischer Lösung monomolar sind — obwohl die Säure selbst in diesen schlecht dissociirenden Mitteln, wie wir sahen, bimolar ist. Selbstverständlich werden die Ester in alkoholischen Lösungen, also in gut dissociirenden Medien, erst recht monomolar sein. Die verhältnissmässig nicht hohen Siedepunkte der Camphocarbonsäureester machen es nun auch zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass dieselben auch im homogenen, also im ungelösten Zustande, monomolar sind, wie dies bereits früher auf Grund eben dieser Siedetemperaturen und der Bildungsweise angenommen wurde¹⁾.

Sehr merkwürdig sind ferner die Resultate, welche die Untersuchung der Natriumsalze dieser Camphocarbonsäureester lieferte. Diese in Benzol und in Aether löslichen Salze sind nicht nur nicht ionisirt, sondern sogar stark polymerisirt. Das Natrium Salz des camphocarbonsauren Methyls zeigt sich in benzolischer Lösung als aus 3—4 einfachen Molen zusammengesetzt, und das Natrium Salz des camphocarbonsauren Amyls, in Aether gelöst, ebenfalls als ein Aggregat von 3 Molen. Wenn auch diese Versuche wegen der Schwierigkeit der ganz genauen Dosirung des metallischen Natriums nicht gerade auf die höchste Genauigkeit Anspruch machen können, so stellen sie es doch ausser allen Zweifel, dass beide Salze in beiden Lösungsmitteln stark associirt sind.

Nicht minder interessant ist der weitere Nachweis, dass das in Benzollösung tri- oder tetra-molare Natrium Salz des camphocarbonsauren Methyls in absolut-methylalkoholischer Lösung nicht nur gar nicht mehr associirt, sondern sogar (bei einer Concentration von ca.

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3390 [1891]; 36, 4292 [1903].

5—6 pCt.) so gut wie vollständig elektrolytisch gespalten, also ionisirt ist, was durch die Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit (s. weiter unten) vollkommen bestätigt wurde.

Noch auf einen bedeutsamen Umstand ist hier hinzuweisen. Vergleicht man nämlich die erörterten Verbindungen einerseits in Bezug auf ihren Associationsgrad, andererseits aber hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber dem bekannten Tautomeriereagens, dem Eisenchlorid, so zeigt sich das Folgende. Die Camphocarbonsäure ist in benzolischer und ätherischer Lösung bimolar, und sie bildet in diesen Medien auch ein complexes Alkalisalz. Weder die freie Säure, noch auch dieses complexe Salz liefert in den genannten Medien (bei gewöhnlicher Temperatur) eine Farbreaction mit Eisenchlorid¹⁾. In denselben schlecht dissociirenden Medien sind aber die Ester der Camphocarbonsäure monomolar, dennoch verhalten auch sie sich in diesen Lösungsmitteln gegenüber Eisenchlorid gänzlich indifferent²⁾. Die Natriumsalze dieser Ester sind dagegen in eben denselben Medien stark associirt, aber nichtsdestoweniger setzen sie sich momentan mit einem anderen Salze um, nämlich eben mit dem Eisenchlorid, und liefern augenblicklich die charakteristisch tief blauviolett gefärbten, in Benzol, Aether etc. löslichen Eisenverbindungen³⁾. Aus alledem ergibt sich, dass die Association eines tautomerisirbaren Körpers in keinem ursächlichen Zusammenhange mit seiner Fähigkeit, eine Eisenchloridfärbung zu liefern, steht. Diese Feststellung ist wichtig, indem schon mehrfach und von verschiedenen Seiten gerade das Gegentheil behauptet worden ist — wie es scheint, ohne genügende experimentelle Unterlage. — Vorweg nehmend, mag hier noch bemerkt werden, dass das eventuelle Eintreten der Farbreaction mit Eisenchlorid auch keineswegs ein immer zuverlässiges Kriterium für das Vorliegen des tautomerisirbaren Körpers in der betreffenden Lösung in der Form des Enols bildet. Den Beweis werden wir in einer folgenden Abhandlung führen.

III. Elektrische Leitfähigkeit der Camphocarbonsäure, ihrer Salze und Estersalze.

1. Keine merkliche Leitfähigkeit zeigten:

a) Eine benzolische 3.29-procentige Lösung von reiner Camphocarbonsäure;

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 36, 671, 1308 [1903].

²⁾ J. W. Brühl, loc. cit. 36, 671 [1903].

³⁾ J. W. Brühl, a. a. O. 36, 672 [1903].

b) das saure Natriumsalz der Camphocarbonsäure, in Benzol zu 7.66 pCt. gelöst¹⁾);

c) eine 7.55-procentige Benzollösung des Natriumsalzes des camphocarbonsauren Methyls;

d) eine ätherische 8.53-procentige Lösung des Natriumsalzes des camphocarbonsauren Amyls.

2. Leitfähigkeit des normalen Natrium-Salzes der Camphocarbonsäure in getrocknetem Methylalkohol bei 17°.

v	specifische Leitfähigkeit κ	molekulare Leitfähigkeit μ
8 L	0.002543	20.34
16 »	0.001681	26.89
32 »	0.001152	36.87
64 »	0.000680	43.49
128 »	0.000358	45.86
256 »	0.000193	49.30
512 »	0.000126	64.27

Die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Methylalkohols wurde zu 0.000013 gemessen und kam bei allen Werthen in Abzug.

Das normale Salz stellt man sich am besten her, indem man eine äthylalkoholische Lösung der Säure mit Natronlauge und einem Tropfen Phenolphthalein titrirt, im Vacuum zur Trockne dampft und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Salz löst sich leicht in Methylalkohol.

3. Leitfähigkeit des Natriumsalzes des camphocarbonsauren Methyls in Methylalkohol bei 17°.

Dieses Estersalz wurde hergestellt durch Vermischen von methylalkoholischer Natriummethylatlösung von bekanntem Natriumgehalt mit der berechneten Menge des Esters.

v	specifische Leitfähigkeit	molekulare Leitfähigkeit
5.845 L	0.004562	26.66
11.69 »	0.003231	37.77
23.38 »	0.002026	47.37
46.76 »	0.001210	56.58
93.52 »	0.000657	61.44

Die Messungen wurden an der Kohlrausch'schen Universalmeßbrücke vorgenommen.

¹⁾ Die Lösung des sauren Salzes wurde dargestellt, indem 0.1162 g Natrium mit 1.9805 g Säure = 1 Atom Na auf 2 Mol Säure in 25.2034 g Benzol aufgelöst wurden.

In Uebereinstimmung mit den in den voranstehenden Kapiteln erörterten Versuchen ergeben also die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, dass in benzolischen und in ätherischen Lösungen die Camphocarbonsäure, ihr Natriumsalz und die Natriumverbindungen des Methyl- resp. Amyl-Esters der Camphocarbonsäure nicht dissociirt sind. Sie sind vielmehr, wie wir sahen, sogar durchgehends complex.

Dagegen zeigt sich, dass das normale Natriumsalz der Camphocarbonsäure in absolut-methylalkoholischer Lösung ein guter Leiter der Elektrizität ist. Ein mindestens eben so guter Leiter ist aber auch — und dies ist von ganz besonderem Interesse — die Natriumverbindung des camphocarbonsauren Methyls, ebenfalls gelöst in Methylalkohol.

Ueber das elektrische Leitvermögen methylalkoholischer Lösungen liegt bereits eine ansehnliche Literatur vor, welche von Walden¹⁾ zusammengestellt ist. In Methylalkohol sind sehr viele Salze ionisirt, die einen in geringerem, die anderen in gleichem, manche sogar in noch höherem Grade als in wässrigen Lösungen. Vergleicht man die hier mitgetheilten Messungen z. B. mit den Beobachtungen von Zelinsky und Krapiwins²⁾, so findet man, dass das Leitvermögen des camphocarbonsauren Natriums und dasjenige des Natrium-camphocarbonsäuremethylesters von normaler Grössenordnung sind, den gewöhnlichen anorganischen und organischen Salzen entsprechend. Von besonderer Wichtigkeit ist der Nachweis, dass die dem Natracetessigester analogen Metallverbindungen der Camphocarbonsäureester sich ganz wie normale Salze verhalten. Es sind in der That echte Salze — Estersalze — welche, wie das camphocarbonsaure Natrium und wie andere gewöhnliche Salze in methylalkoholischer Lösung elektrolytisch gespalten sind. Wir enthalten uns hier der aus diesem fundamentalen Nachweise sich ergebenden, nahe liegenden Schlussfolgerung in Bezug auf die Constitution des Natracetessigesters und der diesem entsprechenden Natriumsalze der Camphocarbonsäureester. Wir werden diesen Gegenstand erst in einer folgenden Abhandlung im Zusammenhang mit anderweitigen Thatsachen discutiren.

IV. Verhalten der Natrium-camphocarbonsäureester in wässriger und in alkoholischer Lösung.

Beim Studium der Löslichkeit der Camphocarbonsäureester in wässrigen Alkalien war früher schon beobachtet worden³⁾, dass spe-

¹⁾ P. Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. 46, 108 [1903].

²⁾ N. Zelinsky und S. Krapiwins, loc. cit. 21, 35 [1896].

³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 35, 3512, 4119 [1902]; 36, 1310 [1903].

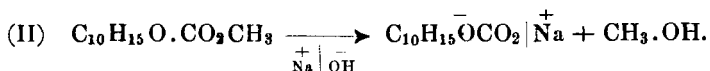
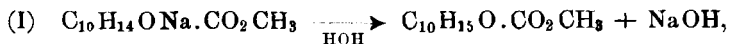
ciell der Methylester in 1 Mol $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge glatt löslich ist, aber auf sofortigen Zusatz von Wasser zum Theil wieder ausfällt — also in Folge einer direct sichtbaren Hydrolyse des Salzes. Auch lässt sich der Methylester seiner alkalischen Lösung durch ungesäuertes Ausschütteln mit Aether, Ligroïn etc. fast vollständig wieder entziehen, was einen eben so sicheren Beweis der stattfindenden Hydrolyse des Salzes bildet. Zugleich war bemerkt worden, dass auch eine Selbstverseifung dieses Estersalzes in wässriger Lösung stattfindet. Nach einigem Stehen der Normallösung entzieht nämlich Aether etc. nur noch einen Theil des angewandten Esters, während die wässrige Lösung dann camphocarbonsaures Natrium enthält.

Es schien wünschenswerth, diesen Vorgang der Verseifung einer zeitlichen Messung zu unterziehen. Ferner war aber auch noch zu prüfen, wie sich ein derartiges Estersalz in einer alkoholischen Lösung verhält. Zu letzterem Zwecke wurde das Natriumsalz des camphocarbonsauren Amyls in methylalkoholischer Lösung benutzt.

1. Natrium-camphocarbonsaures Methyl, in Wasser gelöst.

Versetzt man eine bestimmte Menge camphocarbonsauren Methyls mit der äquivalenten Menge $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge und titrirt von der entsprechenden Lösung, deren Temperatur man in einem Thermostaten constant hält, gleiche Portionen in verschiedenen Zeitintervallen mit einer Säure, so findet man, dass der Titer dieser stark alkalisch reagirenden Salzlösung stetig abnimmt, indem neutral reagirendes camphocarbonsaures Natrium gebildet wird.

Offenbar verläuft der Process in zwei Phasen, indem in der ersten Hydrolyse des Estersalzes stattfindet, also Bildung von Natriumhydroxyd, und in der zweiten, durch Aussendung von Hydroxytionen, Verseifung:



Es wurden 5.0958 g Ester mit den berechneten 24.25 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge versetzt und von dem Gesamtvolumen (Contraction auf 28.5 ccm) je 2 ccm (enthaltend 0.3576 g Ester) mit ca. $\frac{1}{3}$ -n. Salzsäure und Phenolphthaleïn bei 17° titrirt. 1 ccm Salzsäure entsprach 0.01349 g Natronlauge.

Dabei verbrauchte man

	nach Minuten	ccm $\frac{1}{3}$ HCl	entsprechend NaOH	unverseifter Ester	verseifter Ester	verseift pCt.
I.	20	3.18	0.0429	0.2251	0.1325	37.05
	43	2.55	0.0344	0.1805	0.1771	49.53
	50	2.40	0.0324	0.1699	0.1877	52.49
	60	1.35	0.0182	0.0956	0.2620	73.26
II.	6	4.65	0.0627	0.3291	0.0285	7.97
	18	3.45	0.0465	0.2442	0.1134	31.71
	35	2.85	0.0385	0.2017	0.1559	43.60
	53	2.10	0.0283	0.1486	0.2090	58.45
III. für je 4 ccm der Lösung						
	17	7.20	0.0971	0.5096	0.2056	28.75
	57	3.20	0.0432	0.2265	0.4887	68.33
	60	2.90	0.0391	0.2052	0.5100	71.31

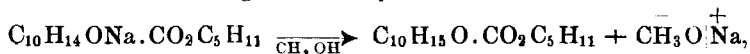
Aus den angeführten Tabellen ersieht man, dass sich nach ungefähr 1 Stunde mehr als 70 pCt. des Estersalzes verseift haben. Von diesem Zeitpunkt an beginnt sich die Lösung zu trüben, indem das gebildete neutrale Salz der Camphocarbonsäure reinen Ester aus der Lösung aussalzt¹⁾.

2. Natrium-camphocarbonsaures Amyl, in absolutem Methylalkohol gelöst.

Vermischt man bei 17° 4.5231 g Amylester der Camphocarbonsäure mit der äquivalenten Menge, d. i. mit 32.14 ccm einer 2.86-volumenprocentigen, Natriummethylatlösung in absolutem Methylalkohol und unterwirft je 2 ccm dieser Lösung (Contraction auf 36.2 ccm) der Titration mit $\frac{1}{3}$ -n. Salzsäure, indem man gut mit Eis kühlt, dann mit je 2 ccm Wasser versetzt und rasch arbeitet, so findet man nach verschiedenen Zeiten stets die gleiche Menge Natrium wieder:

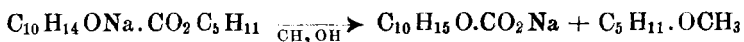
nach Minuten	verbrauchte ccm $\frac{1}{3}$ -n. HCl	gefundene Menge Na in 2 ccm	berechnete Menge Na in 2 ccm
7	2.80	0.0217	0.02163
10	2.80	0.0217	—
20	2.75	0.0213	—
62	2.79	0.0216	—
147	2.78	0.0215	—

Das natrium-camphocarbonsaure Amyl wird also in absolut-methylalkoholischer Lösung bei 17° garnicht verseift — was sich durch das Fehlen einer etwaigen Alkoholyse:



¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 36, 1311 [1903].

also durch Mangel von Methoxyl- wie von Hydroxyl-Ionen, und auch durch das Ausbleiben einer etwaigen Umsetzung:



erklären lässt.

Die Feststellung, dass die Estersalze der Camphocarbonsäure in wässriger Lösung hydrolytisch spontan verseift werden, dagegen in alkoholischer Lösung völlig beständig sind, ist für die optische Untersuchung dieser Estersalze, welche den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden wird, von grundlegender Bedeutung gewesen.

V. Zusammenfassung.

1) In Bestätigung der früheren, aus rein chemischen Beobachtungen gefolgerten Annahmen wurde durch Gefrierpunktserniedrigung, resp. Siedepunktserhöhung gefunden, dass die Camphocarbonsäure, in Benzol und in Aether gelöst, wesentlich bimolar, in Methylalkohol oder in Wasser gelöst, dagegen monomolar ist.

2) Die Ester der Camphocarbonsäure ergaben sich, in Benzol gelöst, durch Siedepunktserhöhung als monomolar, und sie sind auch so gut wie sicher in alkoholischen Medien, ja sogar in ungelöstem Zustande monomolar.

3) Die Natriumsalze der Camphocarbonsäureester sind zufolge der Siedepunktsmethode, in Aether oder in Benzol gelöst, stark polymerisirt — tri- oder tetra-molar —, dagegen sind sie, in Methylalkohol gelöst, garnicht associirt, sondern sogar sehr weitgehend elektrolitisch gespalten (ionisirt).

4) Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem Mol-Gewicht der Camphocarbonsäure, ihrer Salze und Estersalze in den verschiedenen Lösungsmitteln, und zwischen dem Eintreten oder Ausbleiben der für die Tautomerie charakteristischen Eisenchloridreaction ist nicht vorhanden.

5) In Benzol oder in Aether gelöst, zeigen weder die Camphocarbonsäure, noch ihre Salze oder Estersalze ein merkliches elektrisches Leitvermögen.

6) Dagegen ergaben sich, in absolutem Methylalkohol gelöst, sowohl das Natriumsalz der Camphocarbonsäure, als auch sehr bemerkenswerther Weise das Natriumsalz des Camphocarbonsäuremethylesters als normale Leiter, deren elektrolitische Dissociation von der Grössenordnung derjenigen der gewöhnlichen Salze ist, was auch mit den Resultaten der Siedepunktsmethode übereinstimmt.

7) Die schon durch chemische Erfahrungen nachgewiesene Selbstverseifung der Estersalze der Camphocarbonsäure in wässriger Lösung

wurde zeitlich verfolgt. Es wurde ferner nachgewiesen, dass in absolut-alkoholischer Lösung gar keine Verseifung stattfindet, sondern das Estersalz (bei 17°) völlig unverändert bleibt.

Zum Schlusse sei es uns gestattet, Hrn. Prof. G. Bredig, welcher uns bei den vorstehenden Untersuchungen mit seiner reichen Erfahrung freundlichst unterstützte, unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Juni 1904.

374. Heinrich Wieland und Siegfried Bloch:
Ueber Dibenzoyl-diazomethan.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der
Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni 1904.)

Wir haben im 7. Heft dieser »Berichte« (S. 1524) über die Producte der Einwirkung nitroser Gase auf 1.3-Diketone vom Charakter des Dibenzoylmethans berichtet und dabei das Auftreten einerseits



von Bisnitrosoverbindungen (N_2O_2), andererseits von *o*-Triketonen,



R.CO.CO.CO.R_1 , festgestellt.

Es wurde in dieser Abhandlung (S. 1530) eines dritten, gelben, explosiven Reactionsproductes vom Dibenzoylmethan selbst kurz Erwähnung gethan, dem wir auf Grund der vorläufigen Analysenwerthe die empirische Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}$ beilegten. Mittlerweile war es möglich, die Darstellungsmethode für diese Verbindung zu verbessern, sie durch Krystallisation in reine Form zu bringen und auf Grund charakteristischer Reactionen ihre Constitution zu bestimmen. Für's erste ergab sich bei der Wiederholung der Analysen mit gereinigtem Material die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$; es sind also bei der Einwirkung der höheren Stickstoffoxyde zwei Wasserstoffatome des Dibenzoylmethans ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$), durch zwei Stickstoffatome ersetzt worden, und die nähere Untersuchung zeigte, dass hierbei eine Diazotirung der Methylengruppe stattgefunden hat. Das Dibenzoylmethan ist also durch nitrose Gase theilweise (zu 15—20 pCt.) in Dibenzoyl-

diazomethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, übergeführt worden.

