

Farblose, gleichmäßig und ungleichmäßig dachförmig begrenzte, große Tafeln. Beim Übergießen des Salzes mit wenig Wasser scheidet sich das Phenol ölarig ab.

I. Salz aus Lösungen 1 : 2.

0.4636 g Sbst.: 0.1400 g  $K_2SO_4$ . — 0.6642 g Sbst.: 0.2002 g  $K_2SO_4$ . — 0.1334 g Sbst.: 0.2826 g  $CO_2$ , 0.0660 g  $H_2O$ .

II. Salz aus Lösungen 1 : 1.

0.6506 g Sbst.: 0.2068 g  $K_2SO_4$ .

III. Salz aus Lösungen 1 : 5.

0.5364 g Sbst.: 0.1538 g  $K_2SO_4$ .

$CH_3 \cdot COOK + 2 C_6H_5(OH)$  (286.2).

Ber. K 13.66,

C 58.70, H 5.28.

Gef. > 13.55, 13.53, 14.3, 12.9, > 57.8<sup>1)</sup>, > 5.54.

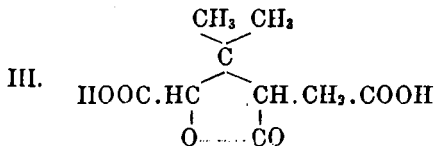
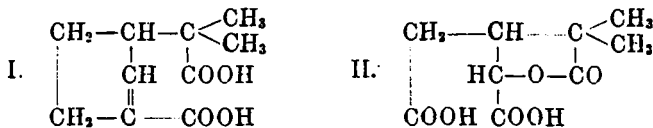
Tübingen, Chem. Laborat. der Universität, Oktober 1914.

#### 426. P. Lipp: Synthese zweier $\alpha$ -Oxy-isocamphoronsäure-lactone und ihre Beziehung zur Dehydro-camphensäure.

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1914.)

Jüngst schrieb ich der Lacton-dicarbonssäure,  $C_9H_{12}O_6$ , Schmp. 256°, die O. Aschan aus Dehydro-camphensäure (I) durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten hatte<sup>2)</sup>, entgegen der Annahme Aschans (III) Formel II zu<sup>3)</sup>.



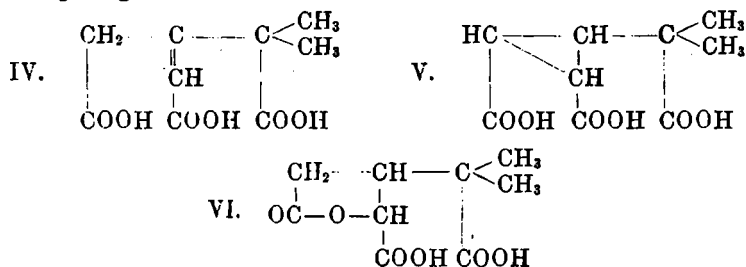
Gleichzeitig und unabhängig von mir war S. V. Hintikka zur gleichen Anschauung über die Konstitution dieser Säure gelangt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Dieser zu niedrige Wert rührt von der großen Hygroskopizität der Verbindung her.

<sup>2)</sup> A. 375, 369 [1910]. <sup>3)</sup> B. 47, 872 [1914].

<sup>4)</sup> Annal. Acad. scient. Fennicae. Ser. A, tom. V, Nr 3 [1914].

Für diese Formulierung sprach in erster Linie die Reduzierbarkeit der Lactonsäure und ihres Stereoisomeren vom Schmp. 185—186° zu Isocamphoronsäure<sup>1)</sup> und dann die Tatsache, daß Kachler durch Erhitzen von Isocamphoronsäure mit Brom ein nicht näher untersuchtes, bromfreies Produkt von der Zusammensetzung  $C_9H_{12}O_6$  und dem vorläufigen Schmp. 226° gewonnen hatte<sup>2)</sup>, das offenbar ein Gemenge der beiden stereoisomeren Lacton-dicarbonsäuren Aschans darstellt. Diese Annahme bedurfte aber noch der experimentellen Begründung, da Tiemann und Semmler die Säure Kachlers als ungesättigte Tricarbonsäure (IV) ansprachen und daher Isocamphoronsäure nannten<sup>3)</sup>. Andererseits war eine Identität mit der Cyclo-isocamphoronsäure (V),  $C_9H_{12}O_6$ , Schmp. 228—230°, von W. Holz<sup>4)</sup> nicht vollständig ausgeschlossen.



Erhitzt man Isocamphoronsäure<sup>5)</sup> mit molekularen Mengen Brom im Druckrohr gerade bis zum Verschwinden der Bromfarbe, so entsteht neben viel Bromwasserstoff ein aus Wasser mit 1 aqu. krystallisierendes, gesättigtes Produkt  $C_9H_{12}O_6$ ,  $H_2O$ , das nach dem Entwässern bei 185—186° schmilzt und durch Analyse und Titration als Lacton-dicarbonsäure charakterisiert werden konnte. Längeres Erhitzen von Isocamphoronsäure mit Brom unter sonst gleichen Bedingungen führt dagegen zu Kachlers Säure, die aber nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht bei 226° schmilzt, wie Kachler angibt, sondern bei 253—254°, krystallwasserfrei und gesättigt ist und ebenfalls eine Lacton-dicarbonsäure,  $C_9H_{12}O_6$ , darstellt. Formel IV und V kommen daher für die beiden Säuren nicht in Betracht. Auch Formel VI, die neben II noch denkbar ist, erscheint deshalb ausgeschlossen, weil der alkylsubstituierte Lactonring in der Regel die höhere Bildungstendenz besitzt<sup>6)</sup>. Die beiden Produkte der Einwirkung von Brom auf Isocamphoronsäure erwiesen sich nun in allen ihren Eigenschaften als identisch mit der Lacton-dicarbonsäure aus

<sup>1)</sup> A. 398, 303 [1913]. <sup>2)</sup> A. 191, 152 [1878]. <sup>3)</sup> B. 28, 1350 [1895].

<sup>4)</sup> Z. Ang. 1914, 347. <sup>5)</sup> Synthese s. Perkin jun., C. 1901, I, 221.

<sup>6)</sup> Vergl. z. B. Hjelt, B. 24, 1237 [1891].

Dehydro-camphensäure und ihrem Stereoisomeren. Besonders bemerkenswert ist außerdem der Übergang des tiefer schmelzenden Isomeren in das höher schmelzende, der offenbar durch das Erhitzen mit trockenem Bromwasserstoff bewirkt wird, während wäßrige, konzentrierte Salzsäure gerade die entgegengesetzte Umwandlung hervorruft<sup>1)</sup>. Ich habe diese Reaktion, die sich möglicherweise verallgemeinern läßt, im Hinblick auf Aschans Arbeitsgebiet nicht näher studiert.

Was endlich die Entstehung eines  $\alpha$ -Oxy-isocamphoronsäure-lactons aus Dehydro-camphensäure anlangt, so muß zu ihrer Erklärung eine Umlagerung angenommen werden, wie ich sie schon früher formulierte<sup>2)</sup>. Dehydro-camphensäure könnte zwar durch direkte Oxydation Isocamphoronsäure liefern und diese zum  $\alpha$ -Oxy-säurelacton oxydiert werden. Isocamphoronsäure ist aber, wie eigene Versuche ergeben haben, unter den von Aschan eingehaltenen Oxydationsbedingungen beständig, darf daher beim Abbau der Dehydro-camphensäure nicht als intermediäres Oxydationsprodukt angenommen werden.

### Experimentelles.

#### 1. *cis*-Lacton der $\alpha$ -Oxy-isocamphoronsäure.

2 g pulverisierte Isocamphoronsäure vom Schmp. 167—168° (aus  $\alpha$ -Campholensäure nach Tiemann<sup>3)</sup>) wurden mit 1 Mol = 1.5 g Brom (ber. 1.47 g) eingeschmolzen und 4 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Brom war bis auf Spuren verschwunden; der Röhreninhalt bildete neben viel Bromwasserstoff eine fast weiße, krystallinische Masse. Nach dem Waschen mit wenig absolutem Äther, in dem sie schwer löslich ist, wurde sie mit heißem Wasser herausgelöst. Beim starken Einengen schied sich die *cis*-Lacton-dicarbonsäure in dicken, schief zugeschnittenen Platten und Prismen ab. Sie neigt sehr zur Bildung übersättigter Lösungen. Bei ungefähr 115° verliert sie unter Aufschäumen Krystallwasser; Schmelzpunkt der entwässerten Substanz 185—186.5° (korr.)<sup>4)</sup>; die Säure ist beständig gegen Kaliumpermanganat.

0.1532 g Subst. (entwässert): 0.2807 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O. — 0.1597 g Subst.: 0.2937 g CO<sub>2</sub>, 0.0841 g H<sub>2</sub>O. — 0.5780 g Subst. (lufttrocken): 0.0412 g H<sub>2</sub>O (bei 110°).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 49.98, H 5.60.  
Gef. » 49.97, 50.16, » 5.78, 5.89.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.69. Gef. H<sub>2</sub>O 7.13.

<sup>1)</sup> A. 398, 310 [1913]. <sup>2)</sup> B. 47, 872 [1914]. <sup>3)</sup> B. 29, 3006 [1896].

<sup>4)</sup> Aschan gibt für die *cis*-Lacton-dicarbonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, den Schmp. 185—186° an (A. 398, 303 [1913]).

0.1133 g Sbst. neutralisierten in der Kälte 10.45 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.  
Ber. für  $C_7H_{10}O_2(COOH)_2$ : 10.49 ccm.

Bei einstündigem Kochen mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, Eindampfen und Wiederaufnehmen in wenig Wasser neutralisierte die gleiche Substanzmenge 16.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (durch Zurücktitrieren mit Salzsäure ermittelt).

Ber. für  $C_6H_{10}(OH)(COOH)_2$ : 15.73 ccm.

## 2. *trans*-Lacton der $\alpha$ -Oxy-isocamphoronsäure.

Es wurden 2 g Isocamphoronsäure mit 1.5 g Brom auf 125–130° 8 Stunden lang erhitzt. Die Bromfarbe war diesmal vollkommen verschwunden. Die Isolierung des *trans*-Lactons erfolgte auf die gleiche Weise wie oben angegeben. Es erwies sich als in heißem Wasser bedeutend schwerer löslich wie das *cis*-Lacton und bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren daraus schön ausgebildete Tafeln von starkem Glanz, die manchmal zu Zwillingen von sechseckigem Umriß verwachsen waren. Es ist krystallwasserfrei. Schmp. 253–254° (korr. rasch erhitzt), beständig gegen Kaliumpermanganat.

0.1467 g Sbst.: 0.2688 g  $CO_2$ , 0.0769 g  $H_2O$ .

$C_9H_{12}O_6$ . Ber. C 49.98, H 5.60.

Gef. » 49.97, » 5.87.

0.1034 g Sbst. neutralisierten in der Kälte 9.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_7H_{10}O_2(COOH)_2$ . Ber. 9.57 ccm; nach dem Eindampfen mit überschüssiger Lauge aber 16.7 ccm statt ber. 14.35.

Die neutrale Lösung der Oxy-tricarbonensäure nahm schon nach kurzem Stehen, besonders aber beim Erwärmen, unter Rückbildung des Lactons wieder alkalische Reaktion an.

Die Löslichkeitsverhältnisse, sowie die übrigen Eigenschaften stimmten mit den von Aschan über die *trans*-Lacton-dicarbonensäure  $C_9H_{12}O_6$ , Schmp. 256°, gemachten Angaben<sup>1)</sup> überein.

## 3. Verhalten von Isocamphoronsäure zu Salpetersäure.

Digiert man Isocamphoronsäure mit dem 10-fachen Gewicht Salpetersäure (spez. Gew. 1.25) 6 Stunden auf kochendem Wasserbade<sup>1)</sup>, so bleibt sie vollkommen unangegriffen und kann mit dem Schmp. 167–168° quantitativ zurückgewonnen werden.

<sup>1)</sup> A. 375, 370 [1910].