

Über Camphoronsäure.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer**.

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1885.)

Wir haben in einer grösseren Reihe von Abhandlungen bereits die Resultate unserer Untersuchungen über nahezu sämtliche der bis jetzt bekannten Campherderivate veröffentlicht und konnten durch diese Arbeiten frühere Angaben ergänzen und richtig stellen, sind aber auch andererseits durch geeignete Reactionen zu neuen Verbindungen gelangt.

Es ist uns gelungen, den dieser Körperclassen entsprechenden gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoff das Hydrocamphen und das Camphen zu isoliren und es war möglich, den Zusammenhang dieser einfachen Verbindungen mit den complicirteren Derivaten des Camphers festzustellen.

Wir haben es bisher trotz des vorhandenen Materiales unterlassen, uns über die keineswegs so leicht zu lösende Frage der Constitution des Camphers auszusprechen, da derartige an und für sich interessante, theoretische Speculationen gerade für diese Verbindungen in grosser Anzahl veröffentlicht wurden, wovon die meisten sich nur auf den Verlauf einzelner Reactionen stützen, durch andere aber wieder unthaltbar gemacht werden.

Wir haben uns es jetzt zur Aufgabe gestellt, die bei der Oxydation des Camphers entstehenden Säuren, insbesondere diejenigen mit 9 Kohlenstoffatomen neuerdings zu untersuchen und mit der Camphoronsäure, welche als eines der Hauptproducte der Einwirkung von Salpetersäure auf Campher betrachtet werden muss, begonnen.

Die Camphoronsäure, welche der eine von uns bereits vor längerer Zeit¹ isolirt hat, wurde damals in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_9H_{12}O_5 + H_2O$ entsprechend und als eine zweibasische dreiatomige Säure aufgefasst. Weiter wurde gefunden, dass sie beim Schmelzen mit Ätzkali in Buttersäure vom Siedepunkt $155 - 160^\circ C.$ und in Kohlensäure zerfällt und dass mit Brom im geschlossenen Rohre auf $130^\circ C.$ erhitzt, unter Abspaltung von Bromwasserstoff die Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6 + H_2O$ gebildet wird.

Seitdem hat zunächst Kissling² eine Abhandlung über die Constitution der Camphoronsäure geliefert und darauf hingewiesen, dass der eigentlichen Camphoronsäure nicht die Formel $C_9H_{12}O_5 + H_2O$, sondern $C_9H_{14}O_6$ zukomme und dass die Verbindung $C_9H_{10}O_5$ als ein Esteranhydrid aufzufassen sei, welches sehr leicht aus der Camphoronsäure entstehe. Er hat das zweibasische Kaliumsalz sowie den zweibasischen Äthyläther und daraus das Diamid dargestellt, endlich die beim Schmelzen der Camphoronsäure mit Ätzkali entstehende Buttersäure als Isobuttersäure erkannt. Kissling kommt zu dem Schlusse, dass die Camphoronsäure eine zweibasische dreiatomige Hydroxylsäure sei, welche noch ein keton- oder äthylenoxydartig gebundenes Sauerstoffatom und eine Isopropylgruppe enthalte.

Weiterhin hat Hjelt³ in einer kurzen Mittheilung das Verhalten der Camphoronsäureäther zu Ammoniak näher beschrieben und im Allgemeinen die von Kissling in dieser Richtung erhaltenen Resultate bestätigt.

Wir haben vor Kurzem in einer vorläufigen Mittheilung⁴ angekündigt, dass wir damit beschäftigt sind, die Bildungsweise, die Zusammensetzung der Camphoronsäure sowie ihrer Salze neuerdings festzustellen und unter anderem die Producte der Einwirkung von Acetylchlorid, Phosphorchlorid etc. zu unter-

¹ Sitzungsber. d. kais. Akademie 64, 125; *Annal. d. Chem. u. Pharm.* 159, 281.

² Inauguraldissertation, Tübingen 1878.

³ *Ber. d. deutsch. chem. G.* 1880, 796.

⁴ Sitzungsber. d. kais. Akademie Bd. 90, 141; *Monatshefte* 1884, Juli-Heft.

suchen; zugleich haben wir erwähnt, dass ein neues Oxydationsproduct der Camphoronsäure erhalten wurde.

In letzter Zeit erschien auch von J. Brecht ein Aufsatz über die Constitution der Camphoronsäure,¹ in welcher er das dreibasische Silbersalz und den daraus erhaltenen dreibasischen Äthyläther beschreibt, die Camphoronsäure als eine Isopropyltricarballylsäure auffasst und weitere Untersuchungen, nebst einer Synthese derselben in Aussicht stellt.

Wir sind daher gezwungen, unsere bisher enthaltenen Resultate, so unvollständig sie auch sein mögen, bereits jetzt zu veröffentlichen.

Die Camphoronsäure ist in den bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure gewonnenen und von der auskrystallisirten Camphersäure getrennten Mutterlaugen enthalten; wie man dieselbe daraus abscheidet, hat der eine von uns in der betreffenden Abhandlung² näher beschrieben.

Nachdem zunächst durch Abdampfen die Salpetersäure möglichst entfernt war, wurde mit überschüssigem Barythydrat gekocht und das herausfallende Baryumsalz der Camphoronsäure abfiltrirt und mit Wasser gewaschen.

Zur Reindarstellung der Säure wurde das rohe Baryumsalz durch eine eben hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure in der Kochhitze zerlegt und das Filtrat etwas eingedampft; die nach einiger Zeit auskrystallisirte gefärbte Säure wurde durch Kochen mit etwas Salpetersäure und öfteres Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Kissling³ hat die Camphoronsäure in der Weise rein erhalten, dass er die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der rohen Säure durch Kochen mit Chlorbaryum fractionirt fällte; die ersten Niederschläge waren gefärbt, die späteren dagegen vollkommen weiss. Diese wurden in Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und mit Äther ausgezogen.

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm. 226, 249.

² Sitzungsber. d. kais. Akademie 76, 179; Annal. d. Chem. u. Pharm. 191, 143.

³ Inauguraldissertation, Tübingen 1878.

Nach Angaben von Bredt¹ soll es zweckmässig sein, die Camphoronsäure behufs Reinigung in das Calciumsalz überzuführen, indem man die Lösung der Säure mit Kalkmilch annähernd neutralisirt und auf dem Wasserbade erwärmt; das Calciumsalz fällt als weisses Pulver nieder, während die Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben.

Die beiden letzten Methoden mögen bei kleineren Mengen anwendbar sein, bei der Reinigung von Camphoronsäure im grösseren Massstabe, führt jedoch die erste Methode rascher zum Ziele.

Eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung der Camphoronsäure stockt beim Auskühlen zu einem, aus feinen seideglänzenden Nadelchen bestehenden Kuchen, der nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft, sich in eine blendend weisse, asbestartige Masse verwandelt. Enthält die Lösung Salzsäure, oder eine andere anorganische Säure, so krystallisirt die Camphoronsäure rascher und in deutlichen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln.

Die wiederholt aus Wasser umkrystallisirte Säure an der Luft, oder besser über Schwefelsäure getrocknet, besitzt die Zusammensetzung $C_9H_{14}O_6$.

0.4787 Grm. getrockneter Substanz gaben 0.8699 Grm. CO_2 und 0.2759 Grm. H_2O .

	$C_9H_{14}O_6$	Gefunden
C . . .	49.54	49.56
H . . .	6.42	6.41

Die Camphoronsäure ist im Wasser, besonders beim Erwärmen, in Alkohol und gewöhnlichem Äther leicht löslich, von absolutem Äther dagegen wird sie nur schwer aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen; wird die Säure in ein enges, dünnwandiges Röhrchen eingefüllt und dieses allmählig im Schwefelsäurebade erhitzt, so beginnt selbe zwischen 135—140° C. zu schmelzen. Dabei erfolgt theilweise eine Abspaltung von Wasser, und bei einem neuerlichen Erhitzen der erstarrten Substanz schmilzt diese schon viel niedriger. Um also

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm. 226, 249.

die Wasserabspaltung möglichst zu vermeiden, wäre bei der Schmelzpunktbestimmung nur kurze Zeit vor dem eigentlichen Schmelzen zu erhitzen.

Wird das die lufttrockene Camphoronsäure enthaltende Röhrchen in eine bereits auf 140° C. erhitzte Schwefelsäure gebracht, so bleibt die Substanz im Röhrchen zunächst unverändert und kommt erst nach weiterem Erhitzen über 150° C. etwa bei 158° C. zum Schmelzen. Wenn die lufttrockene Substanz dagegen längere Zeit auf 100 — 120° C. erhitzt wird, so verwandelt sie sich nahezu vollständig in die Verbindung $C_9H_{12}O_5$, welche constant bei 135 — 136° C. schmilzt. Mit Wasserdampf ist die Säure nicht flüchtig.

Bei dem Umstande, dass die Camphoronsäure leicht Wasser abgibt und aus der Zusammensetzung des damals dargestellten Äthyläthers $C_9H_{11}(C_2H_5)O_5$ wurde seinerzeit die Camphoronsäure selbst als $C_9H_{12}O_5$ aufgefasst und die krystallisirte Säure als $C_9H_{12}O_5 + H_2O$ betrachtet.

Schon Kissling machte, wie bereits erwähnt, darauf aufmerksam, dass die Verbindung $C_9H_{12}O_5$ ein Esteranhydrid sei und der Camphoronsäure die Formel $C_9H_{14}O_6$ zukomme.

Um genauere Anhaltspunkte zur Entscheidung dieser Frage zu erhalten, haben wir nun neuerdings die Bildungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung der Salze der Camphoronsäure studirt und sollen im Folgenden der Übersicht wegen sowohl die bereits bekannten, als auch die von uns Kissling und Bredt, dargestellten Salze angeführt, und wo nöthig, näher beschrieben werden.

Salze der Camphoronsäure.

Die Camphoronsäure ist im Stande, drei Reihen von Salzen zu bilden, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt werden.

A. Einbasische Salze:

Zu diesen bisher unbekanntenen Salzen der Camphoronsäure kann man entweder in der Weise gelangen, dass man eine gewisse Menge Säure nur zum dritten Theil absättigt, oder dass

man auf eine ätherische Lösung der Säure Natrium, Ammoniak etc. einwirken lässt. Wir haben bei anderen Gelegenheiten oft den letzteren Weg mit Erfolg betreten und glaubten auch hier zum Ziele zu kommen.

Einwirkung von Natrium. Trockene Camphoronsäure wurde mit einer grösseren Menge absoluten Äther durch Kochen am Rückflusskühler in Lösung gebracht und blankes Natrium eingetragen. Erst nach mehrtägigem Erhitzen bedeckte sich das Metall mit Salzkrusten, die öfters losgelöst werden mussten. Endlich wurde die abgeschiedene gelbliche Salzmasse abfiltrirt, vom Natrium getrennt, mit Äther gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält ein gelblich gefärbtes, leichtes, lockeres Pulver, das in Wasser leicht löslich ist und daraus beim Verdunsten in langen Nadeln krystallisirt; die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, entwickelt mit Säuren Kohlensäure und gibt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag. Eine damit vorgenommene Natriumbestimmung ergab 25·7% Natrium, für $C_9H_{13}NaO_6$ berechnet sich 9·59% und für $C_9H_{11}Na_3O_6$, 24·29% Na. Aus diesem Resultate und dem Verhalten gegen Säuren ergibt sich, dass das einbasische Salz der Camphoronsäure entweder gar nicht, oder nur in unreinem Zustande erhalten wurde.

Von besserem Erfolge war der Versuch begleitet, auf ähnliche Weise das entsprechende Ammonsalz darzustellen.

Ammonsalz. Wird Camphoronsäure in Äther gelöst und trockenes Ammoniakgas eingeleitet, so entsteht zuerst eine zähe Masse, die fortwährend gerührt werden muss, wenn man eine sehr bald eintretende Verstopfung der Gasleitungsröhre vermeiden will. Nach einiger Zeit scheidet sich das gebildete Ammonsalz als weisses Krystallpulver ab, das abfiltrirt und mit Äther gewaschen werden kann. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 127—128°C.

- I. 0·2274 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0·0980 Grm. Platin = 0·01816 Grm. NH_4 ;
- II. 0·2960 Grm. des aus Wasser umkrystallisirten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·1353 Grm. Platin = 0·02506 Grm. NH_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{13}(\text{NH}_4)\text{O}_6$	Gefunden	
$\text{NH}_4 \dots 7.66$	I	II
	7.99	8.46

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass das untersuchte Salz wirklich ein einbasisches Ammonsalz der Camphoronsäure ist. Dass der Ammoniumgehalt bei der zweiten Analyse höher gefunden wurde, hat seinen Grund darin, dass dieses Ammonsalz schon im Vacuum über Schwefelsäure Wasser abspaltet und in das Ammonsalz der Anhydrocamphoronsäure $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{NH}_4)\text{O}_5$, welches später beschrieben werden soll und 8.28% NH_4 verlangt, übergeht.

Von einem entsprechenden Baryumsalze $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BaO}_6$ wird später die Rede sein.

B. Zweibasische Salze.

Sie entstehen meist durch Absättigen einer Camphoronsäurelösung mit Carbonaten in der Kälte.

Ammonsalz $\text{C}_9\text{H}_{12}(\text{NH}_4)_2\text{O}_6$. Diese früher als $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{NH}_4)_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ beschriebene Verbindung, bildet sich, wenn Camphoronsäure in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt oder auch mit überschüssigem Ammon zur Krystallisation eingedampft wird. Es erscheinen wawellitartige Krystallaggregate, die sich in Wasser leicht lösen und nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, bei 148° C. unter Aufschäumen schmelzen, wobei Wasser und Ammoniak entweichen.

Die Analyse des neu dargestellten Salzes ergab Folgendes:
0.2282 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0.1800 Grm. Platin = 0.3335 Grm. NH_4 ;

$\text{C}_9\text{H}_{12}(\text{NH}_4)_2\text{O}_6$	Gefunden
$\text{NH}_4 \dots 14.28$	14.61

Kaliumsalz $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{K}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Von Kissling durch Absättigen mit Kaliumcarbonat gewonnen. Weisse, glasig-rissige Masse, die in Alkohol fast unlöslich ist und bei circa 150° C. das Krystallwasser abgibt.

Baryumsalz $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BaO}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Wenn man eine Camphoronsäurelösung mit aufgeschlammten Baryumcarbonat durch

längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, so erhält man nach dem Abfiltriren des überschüssigen Carbonates eine schwach sauer reagirende Flüssigkeit, die im Vacuum über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse eintrocknet. 0·2892 Grm. solcher im Vacuum getrockneter Substanz wogen nach längerem Erhitzen auf 100° C. noch 0·2720 Grm. und lieferten schliesslich 0·1780 Grm. Baryumsulfat.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BaO}_6 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden im Vacuum getrocknet	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BaO}_6$	Gefunden bei 100° ge- trocknet
Ba . . . 36·93	36·19	38·81	38·48

Dieses Baryumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht und vollständig löslich; wird die Lösung jedoch erhitzt, so scheidet sich ein weisser, pulveriger Niederschlag aus, welcher nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen, bei der Analyse als das dreibasische camphoronsaure Baryum $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ba}_3\text{O}_6$ erkannt wurde.

0·1993 Grm. des bei 180° C. getrockneten Baryumsalzes gaben 0·1640 Grm. Baryumsulfat.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ba}_3\text{O}_6$	Gefunden
Ba . . . 48·87	48·38

Die von diesem unlöslichen Salze abfiltrirte, sauer reagirende Flüssigkeit enthält aber noch ein anderes Baryumsalz. Wird dieselbe abgedunstet, so bleibt eine gelblich gefärbte, gummiartige Masse zurück, die erst nach dem Zerreiben und längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure alle Feuchtigkeit verliert und ein constantes Gewicht annimmt; der gefundene Baryumgehalt ergab, dass das einbasische Salz der Camphoronsäure $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{baO}_6$ vorliegt.

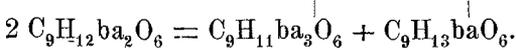
0·3205 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0·1290 Grm. Baryumsulfat.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{baO}_6$	Gefunden
Ba . . . 23·99	23·66

Dieses einbasische Salz der Camphoronsäure verliert schon beim Erhitzen auf 90° C. soviel an Gewicht, dass sein Baryum-

gehalt mit dem eines Baryumsalzes der Anhydrocamphoronsäure $C_9H_{11}baO_5$ nahezu übereinstimmt.

Aus den oben mitgetheilten Resultaten ergibt sich also, dass das zweibasische camphoronsaure Baryum durch Kochen seiner wässerigen Lösung, in das unlösliche dreibasische und in das lösliche einbasische Baryumsalz zerfällt:



Dieselbe Umsetzung erleidet das zweibasische Baryumsalz auch im trockenen Zustande, wenn es längere Zeit auf 100° C. oder darüber erhitzt wird; bei einer darauf folgenden Behandlung mit Wasser geht nur die einbasische Verbindung in Lösung, während die dreibasische zurückbleibt.

Diese Umsetzung des zweibasischen camphoronsauren Baryums bei höherer Temperatur und die dabei stattfindende Wasserabgabe des entstandenen einbasischen Salzes waren die Ursache, dass in der öfter erwähnten ersten Abhandlung über Camphoronsäure, deren zweibasiches Baryumsalz als $C_9H_{10}BaO_5$ aufgefasst wurde

Zinksalz $C_9H_{12}ZnO_6$. Sternförmig gruppirte Nadeln, die sich aus einer mit Zinkcarbonat abgesättigten und zum Syrup abgedampften Säurelösung bilden; dieselben wurden früher als $C_9H_{10}ZnO_5 + H_2O$ aufgefasst.

Cadmiumsals $C_9H_{12}CdO_6 + 6H_2O$. Durch Neutralisation mit kohlenanrem Cadmium dargestellt, bildet es aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen, welche in heissem Wasser leicht löslich sind und beim Trocknen selbst bei 140° C. nur vier Moleküle Krystallwasser abgeben.

I. 0·2114 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120° C. 0·0333 Grm. Wasser und lieferten 0·1015 Grm. Cadmiumsulfat.

II. 0·3077 Grm. lufttrockene Substanz gaben bei 140° C. 0·0497 Grm. Wasser und 0·1020 Grm. Cadmiumsulfid.

Berechnet für	Gefunden		Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{12}CdO_6 + 6H_2O$	I.	II.	$C_9H_{12}CdO_6 + 2H_2O$	I.	II.
Cd 25·69	25·85	25·78	30·77	30·69	30·75
4H ₂ O 16·51	15·75	16·15	—	—	—

Äthyläther $C_9H_{12}(C_2H_5)_2O_6$. Von Kissling durch Einwirkung von Jodäthyl auf das früher beschriebene zweibasische Kaliumsalz erhalten. Bei andauerndem Erhitzen im Ölbad auf $200-220^\circ C$. zerfällt derselbe in $C_9H_{11}(C_2H_5)O_3$ und Alkohol.

C. Dreibasische Salze.

Wenn Camphoronsäurelösungen mit den Hydraten, Carbonaten der alkalischen Erden sowie Kupferacetat gekocht, oder durch Bleisalze gefällt werden, so entstehen die entsprechenden dreibasischen Salze; sie sind in Wasser nur schwer oder gar nicht löslich.

Calciumsalz $C_9H_{11}Ca_3O_6$ + aq. Löst man Camphoronsäure in der 10—15fachen Menge kochenden Wassers und fügt so lange aufgeschlämmtes Calciumcarbonat zu, bis ein Theil selbst nach längerem Sieden ungelöst bleibt, so reagirt die abfiltrirte Flüssigkeit noch immer etwas sauer und scheidet nach dem Auskühlen und einigem Stehen einen reichlichen krystallinischen Niederschlag ab, der von der Lauge durch Absaugen getrennt und mit Wasser gewaschen wird.

Derselbe bildet nach dem Trocknen an der Luft ein lockeres, weisses Pulver, das in viel Wasser löslich ist und bei der Analyse sich als das dreibasische Salz $C_9H_{11}Ca_3O_6$ mit 5 oder 6 Molekülen Krystallwasser erwies. Beim Erhitzen auf $100^\circ C$. verliert das Salz Krystallwasser, welches erst gegen 190° vollständig entweicht.

- I. 0.4299 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei $190^\circ C$. 0.1099 Grm. Wasser;
 II. 0.3200 Grm. bei $190^\circ C$. getrockneter Substanz gaben 0.2343 Grm. Calciumsulfat.

Berechnet für		
$\underbrace{C_9H_{11}Ca_3O_6 + 6H_2O}_{6H_2O \dots 28.19}$	$\underbrace{C_9H_{11}Ca_3O_6 + 5H_2O}_{5H_2O \dots 24.66}$	$\underbrace{\text{Gefunden I}}_{25.56}$
$\underbrace{C_9H_{11}Ca_3O_6}_{Ca \dots 21.82}$	$\underbrace{\text{Gefunden II}}_{21.54}$	

Es ist dies ohne Zweifel dasselbe Salz, das Bredt aus Camphoronsäure durch Eintragen von Kalkmilch als Ausscheidung erhielt; er macht weiterhin die Bemerkung, dass nach der von dem einen von uns, früher¹ angegebenen Methode, das Calciumsalz mit Calciumcarbonat gemengt sich ausscheidet, aus dem Filtrate aber kein Calciumsalz mehr auskrystallisiert. Demgegenüber muss nun behauptet werden, dass auf obige Weise verfahren, der abfiltrirte überschüssige kohlensaure Kalk nach dem Waschen mit Wasser in Salzsäure gelöst und mit Äther ausgeschüttelt, an letzteren nur Spuren von Camphoronsäure abgibt, also kein Calciumsalz beigemischt enthält, sondern alles Salz in Lösung ging und auch aus dem Filtrate beim Erkalten und längerem Stehen als weisses krystallinisches Pulver herausfällt.²

¹ Annal. d. Chem. 159, 290.

² Herr Bredt hat in seiner Mittheilung zugleich auf mehrere Ungenauigkeiten in den Zifferangaben hingewiesen, welche bei einzelnen Analysen in meiner ersten Abhandlung über Camphoronsäure (Sitzungsber. d. kais. Akad. 64, 125; Annal. d. Chem. u. Pharm. 159, 281) vorkommen und die im Folgenden nach den vorhandenen Notizen ihre Berichtigung finden:

Dreibasische Salze: Kalksalz.			
statt:	<u>Gefunden</u>	soll stehen:	<u>Gefunden</u>
	C.....36·29		C... ..35·49
„ I.	0·3592 Grm. bei etc.	„ „	I. 0·3523 Grm. bei etc.
„	$\underbrace{C_9H_9Ca_3O_5}$	„ „	$\underbrace{C_9H_9Ca_3O_5 + H_2O}$
	C.....40·45		C.....39·27
	H..... 3·44		H..... 4·00
	Ca.....22·47		Ca.....21·82

Kupfersalz.

statt: a) II. 0·5897 Grm. bei etc.; soll stehen: a) II. 0·5730 Grm. bei etc.
 „ b) 0·3786 Grm. bei 150° getrocknet, gaben 0·3786 Grm. CO₂, 0·1145 Grm. H₂O und 0·1115 Grm. CuO: soll stehen: 0·3010 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0·3786 Grm. CO₂, 0·1145 Grm. H₂O und 0·1142 Grm. CuO.

Ferner in meiner zweiten Abhandlung über Camphorsäure (Annal. d. Chem. u. Pharm. 162, 262), soll es statt: bei 210° getrocknet, heißen: bei 110° getrocknet.

Wenn man die von dem oben beschriebenen Calciumsalze abfiltrirte Lauge, im Vacuum über Schwefelsäure abdunstet, so scheiden sich noch reichliche Mengen eines Calciumsalzes ab, das aus mikroskopischen, kurzen Nadeln besteht, und die Zusammensetzung $C_9H_{11}Ca_3O_6 + 3H_2O$ besitzt.

I. 0·2895 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei 190—200° C. 0·0492 Grm. Wasser ab;

II. 0·2403 Grm. bei 200° getrockneter Substanz gaben 0·1747 Grm. Calciumsulfat.

$C_9H_{11}Ca_3O_6 + 3H_2O$	Gefunden I.	$C_9H_{11}Ca_3O_6$	Gefunden II.
$3H_2O \dots 16\cdot41$	16·99	Ca. . 21·82	21·38

Baryumsalz $C_9H_{11}Ba_3O_6$. Diese früher als $C_9H_9Ba_3O_5 + H_2O$ beschriebene und für die Camphoronsäure so charakteristische Verbindung entsteht, wenn die wässerige Lösung der Säure mit Barythydrat, Baryumcarbonat oder Baryumchlorid und Ammoniak gekocht wird; es fällt ein weisses, schweres, sandiges Pulver nieder, das in Wasser kaum, bei Gegenwart von Ammonsalzen, besonders Chlorammonium, jedoch ziemlich löslich ist, so dass in diesem Falle in verdünnten Säurelösungen durch die genannten Reagentien beim Kochen kein Niederschlag sich bildet. Zum Nachweis kleiner Mengen von Camphoronsäure empfiehlt sich daher das Kochen mit überschüssigem Barytwasser. Wird eine mässig concentrirte wässerige Lösung der Säure mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt, so scheidet sich schon in der Kälte nach einiger Zeit, rascher beim Schütteln, die Camphoronsäure beinahe vollständig als Baryumsalz aus, und die davon abfiltrirte Lösung gibt beim Kochen nur noch einen geringen Niederschlag dieses Salzes. Fügt man jedoch zuvor Chlorammonium oder salpetersaures Ammon hinzu, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte vollkommen klar, und lässt erst beim Erwärmen nur einen Theil des Baryumsalzes fallen.

Kupfersalz $C_9H_{11}Cu_3O_6 + aq$. Wird eine Lösung der Säure mit Kupferacetat vermischt, so bleibt selbe zunächst klar; beim Kochen entsteht jedoch eine blaugrün gefärbte, schleimige Ausscheidung, welche beim Abkühlen der Flüssigkeit sich wieder vollkommen klar löst.

Setzt man das Erhitzen längere Zeit fort, so verwandelt sich der anfangs gallertige Niederschlag in ein lichtgrünes Pulver, das abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet die Zusammensetzung $C_9H_{11}Cu_3O_6 + H_2O$ besitzt. Beim Abdampfen des Filtrates erhält man noch ein dunkler gefärbtes wasserfreies Salz $C_9H_{11}Cu_3O_6$. Auch diese beiden Kupfersalze wurden in der erwähnten früheren Abhandlung als $C_9H_9Cu_3O_5 + 2H_2O$ und $C_9H_9Cu_3O_5 + H_2O$ schon beschrieben.

Bleisalz $C_9H_{11}Pb_3O_6 + 2H_2O$. Durch neutrales Bleiacetat entsteht in den Lösungen der freien Camphoronsäure ein reichlicher weisser Niederschlag, der gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

- I. 0.6760 Grm. Substanz gaben 0.5454 Grm. Bleisulfat;
- II. 0.4190 Grm. Substanz verloren bei 140° C. 0.0290 Grm. Wasser und lieferten 0.3355 Grm. Bleisulfat;
- III. 0.3971 Grm. Substanz verloren bei 145° C. 0.0255 Grm. Wasser und lieferten 0.3186 Grm. Bleisulfat.

$C_9H_{11}Pb_3O_6 + 2H_2O$	Gefunden		
	I	II	III
$2H_2O \dots 6.42$	—	6.92	6.41
$Pb \dots 55.22$	55.06	54.65	54.76

Auch mit Bleiessig entsteht in den Lösungen der Camphoronsäure ein weisser Niederschlag, der jedoch seiner Zusammensetzung nach, als Gemenge eines zweibasischen mit einem dreibasischen Salz betrachtet werden muss.

- I. 0.4106 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0.3200 Grm. CO_2 , 0.0960 Grm. H_2O und 0.2385 Grm. Bleioxyd;
- II. 0.6502 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz lieferten 0.5181 Grm. Bleisulfat.

Berechnet für		Gefunden	
$C_9H_{12}PbO_6$	$C_9H_{11}Pb_3O_6$	I	II
$C \dots 25.56$	20.58	21.25	—
$H \dots 2.84$	2.09	2.59	—
$Pb \dots 48.86$	59.01	53.91	54.39

Silbersalz $C_9H_{11}Ag_3O_6 + H_2O$. Es wird nach Bredt durch Fällen einer Lösung des dreibasischen Calciumsalzes mit Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten.

Wenn man Camphoronsäure mit Ammoniak absättigt und durch Silbernitrat fällt, oder eine verdünnte Säurelösung mit Silberoxyd längere Zeit kocht und filtrirt, so erhält man ein Gemenge von zweibasischen mit dreibasischen Salzen. (Gefunden: 53·91, 54·39 und 56·82% Ag; für $C_9H_{11}Ag_3O_6$ berechnet: 60·11% Ag.)

Camphoronsäuretriäthyläther $C_9H_{11}(C_2H_5)_3O_6$ wurde von Bredt aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Athyljodid dargestellt; derselbe siedet bei 301° C.

Alle beschriebenen Salze, sowie der Di- und Triäthyläther entsprechen der Camphoronsäure mit der Formel $C_9H_{14}O_6$ und dies ist schon aus dem Grunde anzunehmen, weil manche hauptsächlich die dreibasischen von ihrem Krystallwasser befreiten Salze, eine hohe Temperatur vertragen ohne ihre Zusammensetzung zu ändern.

Die Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ gibt, wie bereits erwähnt, leicht ein Molekül-Wasser ab und verwandelt sich in die Anhydrocamphoronsäure $C_9H_{12}O_5$. Auch Kissling hat schon beobachtet, dass die Wasserabspaltung bei einer Temperatur unter 100° C. (bei 80—85° C.) erfolgt, wobei sich ein Gemenge von Camphoronsäure und der Anhydrosäure bildet; selbst wenn man die Säure längere Zeit bei ihrem Schmelzpunkte erhält, bleibt noch immer ein geringer Theil unverändert, während sich die wasserärmere Verbindung schon in bemerkbarer Menge verflüchtigt. Da letztere von absolutem Äther in der Kälte sehr leicht, die Camphoronsäure dagegen nur schwer aufgenommen wird, so können beide Substanzen auf diese Weise getrennt werden. Ohne grösseren Verlust kann man diese Anhydrosäure durch Destillation der Camphoronsäure darstellen. Zuerst entweicht Wasserdampf, der etwas Camphoronsäure mitreisst und sich zu einer sauren Flüssigkeit condensirt. Bei dem hohen Siedepunkte der Anhydrosäure (gegen 400°) gelingt es leicht alles Wasser überzutreiben, bevor das eigentliche Product als gelbliches, sofort erstarrendes Öl übergeht; die letzten Partien

sind dunkler gefärbt und es bleibt eine geringe Menge schwarzer, zäher Masse zurück.

Wir haben versucht, diese Dunkelfärbung, welche von einer partiellen Zersetzung herrühren mag, durch Destillation im Vacuum zu vermeiden, was jedoch durch das heftige Stossen der Flüssigkeit, bei welchem oft die ganze Substanz in die Vorlage geschleudert wurde, nicht zum Ziele führte. Um die Anhydrosäure rein zu erhalten, wird das erstarrte Destillat mit absolutem Äther aufgenommen und von der in Form weisser Flocken zurückbleibenden Camphoronsäure durch rasche Filtration getrennt; beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in einem trockenen Raume, bilden sich schöne, gut ausgebildete, beinahe farblose Krystalle der Anhydrocamphoronsäure $C_9H_{12}O_5$.

0.3004 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.5954 Grm. CO_2 und 0.1645 Grm. H_2O .

	$C_9H_{12}O_5$	Gefunden
C	54.00	54.05
H	6.00	6.08

Die Anhydrocamphoronsäure bildet farblose Krystalle, die beim Liegen an der Luft bald trüb werden und sich wahrscheinlich in Folge von Wasseraufnahme mit einer weissen Kruste überziehen. Sie sind in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform leicht, dagegen nur schwer im Petroleumäther löslich. Mit Wasser oder feuchten Lösungsmitteln zusammengebracht, bildet sich sofort Camphoronsäure, welche beim Verdunsten der Lösungen erhalten wird.

Die Anhydrosäure schmilzt constant bei $135-136^\circ C$. und sublimirt unverändert in federartigen Krystallnadeln.

Herr Hofrath von Zepharovich hatte die Freundlichkeit über die krystallographischen Verhältnisse dieser Verbindung Folgendes mitzutheilen:

„Krystallsystem: rhombisch;

$$a : b : c = 0.9634 : 1 : 0.8170;$$

Formen: (010) . (011) . (101) . (110) . (111);

$$\infty P \infty . P \infty . P \infty . \infty P . P.$$

Die Combinationen sind entweder brachydiagonal verlängert, oder würfelförmlich bei gleichmässiger Ausdehnung von (101) und (010) ($101 : \bar{1}01 = 99^\circ 24'$, $101 : 010 = 90^\circ$ —), oder tafelig durch Vorwalten von (010). Der Habitus entspricht mehr dem rhombischen als dem monosymmetrischen Systeme, welches letztere (mit sehr geringer Abweichung des Axenwinkels ac von 90°) nach den schwankenden Neigungen der massgebenden Flächen auch angenommen werden könnte. Die Ergebnisse der optischen Untersuchung waren bei der ungünstigen Beschaffenheit der Krystalle für die Systemsfrage ebenfalls nicht entscheidend. Im Vergleich mit den (monosymmetrischen) Formen des aus Hydrooxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ und Brom erhaltenen Campherderivates $C_9H_{12}O_6$ ¹ ($ac = 84^\circ 15'$) zeigen sich bei $C_9H_{12}O_5$ die beiden Axen a und c gleichmässig und zwar um nahezu ein Drittel verlängert.“

Nachdem in der Camphoronsäure drei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind und bei der Bildung der eben beschriebenen Anhydrosäure $C_9H_{12}O_5$ nur ein Molekül Wasser abgespalten wird, so konnte die letztere immer noch ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthalten. In dieser Voraussetzung haben wir versucht, Salze der Anhydrosäure darzustellen, und zwar in der Weise, dass dabei der Zutritt von Wasser, welcher die Bildung von Camphoronsäure zur Folge hätte, ausgeschlossen war.

Einwirkung von Natrium. Anhydrocamphoronsäure wurde in absolutem Äther gelöst und mit blankem Natrium durch sechs Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten; es war keine besondere Einwirkung zu bemerken, das Natrium blieb beinahe blank, nur wenige weisse Flocken hatten sich abgeschieden. Beim Verdunsten der Lösung bildeten sich am Boden des Gefässes sternförmige Krystallgruppen, am Rande dagegen schöne Krystalle der Anhydrosäure; die ersteren schmelzen bei 110 — $120^\circ C.$, enthalten kein Natrium und sind wahrscheinlich ein Gemenge von Camphoronsäure (durch Wasseranziehung während des Verdunstens entstanden) und Anhydrosäure. Eine Natrium-

¹ v. Zepharovich, Sitzungsber. der kais. Akad. 1881, Bd. 83, 545.

verbindung hatte sich also unter diesen Umständen nicht in bemerkbarer Menge gebildet.

Einwirkung von Ammoniak. Wenn man in eine Lösung von Anhydrocamphoronsäure in absolutem Äther trockenes Ammoniakgas einleitet, so wird die Flüssigkeit zähe und ein weisses krystallinisches Pulver scheidet sich ab.

Hat man das Einleiten längere Zeit fortgesetzt und die entstandene Salzmasse abfiltrirt, so hinterlässt der Äther beim Verdunsten kaum einen Rückstand. Die erhaltene Ammonverbindung ist schön weiss, schmilzt bei 125—128° C. und ist in Wasser leicht löslich; die wässerige Lösung reagirt sauer.

I. 0.3005 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5425 Grm. CO₂ und 0.1965 Grm. H₂O.

II. 0.4602 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz lieferten mit Platinchlorid abgedampft und Glühen des entstandenen Platinsalmiaks, 0.2150 Grm. Platin.

$C_9H_{11}(NH_4)O_5$	Gefunden	
	I	II
C 49.77	49.23	—
H 6.91	7.26	—
N 6.45	—	6.73

Wie schon gelegentlich der Beschreibung des einbasischen Ammonsalzes der Camphoronsäure $C_9H_{13}(NH_4)O_6$ erwähnt wurde, geht dieses leicht, schon bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure unter Verlust von einem Molekül Wasser in das Ammonsalz der Anhydrocamphoronsäure über und dieser Umstand erklärt es auch, dass gleiche Schmelzpunkte für beide Verbindungen gefunden wurden.

Beide Ammonsalze erleiden bei längerem Erhitzen im Wasserbade eine weitergehende Veränderung; sie werden zuerst breiig und nach einiger Zeit wieder fest. Behandelt man die erkaltete Masse mit Wasser, so geht nur ein kleiner Theil noch unveränderten Ammonsalzes in Lösung, während das zurückbleibende sich erst in Wasser beim Erhitzen auflöst und später in breiten, nadelförmigen Krystallen anschießt. Diese Verbindung schmilzt bei 214—220° C.; ihre sauer reagirende wässerige Lösung entwickelt mit Kalilauge gekocht, Ammoniak und scheint

in ihren Eigenschaften mit der von Hjelt¹ aus dem Diamid der Camphoronsäure erhaltenen Amidosäure $C_9H_{15}NO_5$ (Schmelzpunkt $212^\circ C.$) übereinzustimmen, welcher Umstand noch näher untersucht werden soll.

Die Entstehung des Ammoniumsalzes aus der Anhydrocamphoronsäure, sowie die Existenz des schon früher beschriebenen Äthyläthers $C_9H_{11}(C_2H_5)O_5$ zeigen, dass derselben noch die Eigenschaften einer einbasischen Säure zukommen.

Aus der Verbindung $C_9H_{12}O_5$ kann noch ein weiteres Anhydrid erhalten werden. Als wir nämlich versuchten, Acetylchlorid auf Camphoronsäure einwirken zu lassen, entstand kein Acetylderivat, sondern die Verbindung $C_{18}H_{22}O_9$.

Auf die gleiche Weise wird derselbe Körper auch aus der Anhydrocamphoronsäure gebildet.

Camphoronsäure und Chloracetyl.

Wird Camphoronsäure mit Chloracetyl zusammengebracht, so findet erst beim Kochen am Rückflusskühler eine Einwirkung und Salzsäureentwicklung statt. Nach einiger Zeit hört letztere auf; wird nun die etwas gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedunstet und die zurückbleibende zähe Masse mit absolutem Äther vermischt, so erhält man bald eine weisse krystallinische Ausscheidung, die abfiltrirt und mit Äther oder Alkohol gewaschen werden kann.

Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure besteht die Substanz aus kleinen, farblosen Kryställchen, die bei 172 bis $174^\circ C.$ schmelzen, in kaltem Äther, Alkohol, Petroleumäther beinahe unlöslich sind und selbst von kochendem Alkohol oder Äther nur schwer aufgenommen werden. Beim Kochen mit Wasser bleiben selbe längere Zeit unverändert, werden jedoch von verdünnten Alkalien leicht gelöst und zeigen dann die Reactionen der Camphoronsäure.

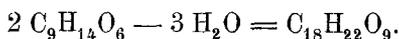
Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche für das Anhydrid $C_{18}H_{22}O_9$ stimmen.

0.1860 Grm. bei $100^\circ C.$ getrockneter Substanz gaben 0.3855 Grm. CO_2 und 0.0975 Grm. H_2O .

¹ Ber. d. d. chem. G. 13, 796.

	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9$	Gefunden
C	56·54	56·51
H	5·75	5·82.

Die Entstehung dieser Verbindung wäre nach folgender Gleichung aufzufassen:

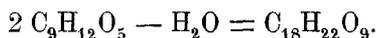


In den Mutterlaugen des eben beschriebenen Anhydrides bilden sich bei längerem Stehen schön ausgebildete Krystalle, die bei 136—137° C. schmelzen und sich als Anhydrocamphoronsäure erwiesen.

Das Acetylchlorid wirkt also auf die Camphoronsäure lediglich wasserentziehend, und zwar scheint zuerst die Anhydrosäure $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ und aus dieser erst das Anhydrid $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9$ zu entstehen.

Anhydrocamphoronsäure und Chloracetyl.

Die Reaction verläuft hier in ähnlicher Weise, wie bei der Camphoronsäure. Nach dem Abdunsten des Reactionsproductes auf dem Wasserbade erhält man einen dicken Syrup, der mit absolutem Äther vermischt, ein weisses Krystallpulver fallen lässt, das nach dem Abfiltriren und Waschen mit Äther im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, vollkommen die Eigenschaften der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9$ besitzt.



Der Schmelzpunkt wurde bei 175—176° C. gefunden und es scheint, dass nach längerem Liegen der Substanz an der Luft, in Folge einer Wasseranziehung, derselbe erniedrigt wird.

0·2235 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·4622 Grm. CO_2 und 0·1168 Grm. H_2O .

	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9$	Gefunden
C	56·54	56·38
H	5·75	5·86

Wir haben weiterhin auf Camphoronsäure, sowie auf die Anhydrosäure Phosphorchlorid einwirken lassen in der Erwartung, durch diese Reaction möglicherweise Anhaltspunkte zur Ent-

scheidung der Frage, ob die Camphoronsäure eine dreibasische, oder eine zweibasische dreiatomige Säure sei, zu gewinnen.

Camphoronsäure und Phosphorchlorid.

Wird trockene Camphoronsäure mit etwa der vierfachen Menge Phosphorpentachlorid zusammengebracht, so ist die Einwirkung eine sehr langsame. Beim Erwärmen jedoch entwickelt sich Salzsäure und das Gemenge wird nach und nach, rascher beim Kochen, zu einer nur bei länger andauerndem Erhitzen, dunkelgefärbten Flüssigkeit gelöst. Beim Auskühlen scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die nach einiger Zeit von der Lösung getrennt und ohne bedeutenden Verlust an Substanz mehrmals mit trockenem Äther gewaschen werden konnten, denn der letztere schied beim Verdunsten nur wenig Krystalle aus. Nach dem Trocknen an der Luft und selbst nach längerem Stehen im Vacuum über Ätzkalk und Schwefelsäure blieb noch immer ein Geruch nach Phosphoroxychlorid anhaftend. Die neue Verbindung wurde schon bei 80° C. zum Theil flüssig, war aber erst bei 120° C. vollständig geschmolzen. Um selbe zu reinigen, wurde aus warmem absolutem Äther umkrystallisirt; dabei entstanden beinahe farblose Nadeln, die in kaltem Äther nur wenig löslich sind und nach dem Trocknen bei 130—131° C. schmelzen. Sie lösen sich schwer in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und warmem Äther; eine damit ausgeführte Chlorbestimmung ergab, dass diese Verbindung das Chlorid der Anhydrocamphoronsäure darstellt.

0·2678 Grm. Substanz mit verdünntem Ammoniak längere Zeit gekocht, dann durch salpetersaures Silber gefällt, lieferten 0·1820 Grm. Chlorsilber.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$	<u>Gefunden</u>
Cl . . . 16·25	16·81

Wird die von dem krystallisirten Chlorid abgegossene Flüssigkeit in Wasser eingetragen, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und letzterer abdestillirt, so bleibt eine ziemliche Menge eines krystallinischen Rückstandes zurück, der mit Wasser gekocht, beim Verdunsten gewöhnliche Camphoronsäure liefert. Beinahe ebenso viel einer camphoronsäureähnlichen Krystallmasse erhält

man noch, wenn die mit Äther extrahirte Flüssigkeit verdampft wird. Selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser enthalten die ausgeschiedenen kugeligen Aggregate von feinen Nadeln, neben Camphoronsäure noch viel Phosphorsäure (10·8% PO₄). Wird eine wässrige Lösung mit Baryumcarbonat in der Kälte gesättigt, so enthält das entstandene lösliche Baryumsalz ebenfalls viel Phosphorsäure, so dass man das Vorhandensein einer gepaarten Phosphorsäure vermuthen könnte.

Das Phosphorchlorid wirkt also auf die Camphoronsäure offenbar sowie Acetylchlorid zunächst wasserentziehend und erst in der entstandenen Anhydrosäure C₉H₁₂O₅ wird eine OH-Gruppe durch Chlor ersetzt. Wird das Chlorid C₉H₁₁O₄Cl längere Zeit mit Wasser gekocht und endlich abgedampft, so erhält man die krümligen Krystalle der Camphoronsäure, deren Schmelzpunkt nach dem Trocknen im Wasserbade bei 135—138° C. gefunden wurde.

Anhydrocamphoronsäure und Phosphorchlorid.

In erheblich grösseren Mengen, als soeben beschrieben, erhält man das Chlorid C₉H₁₁O₄Cl, wenn man die Anhydrocamphoronsäure mit der doppelten Menge Phosphorchlorid langsam erwärmt und endlich auf dem Sandbade einige Zeit kocht. Nach dem Auskühlen erfüllt sich die Flüssigkeit mit nadelförmigen Krystallen des Chlorides, die auf gleiche Weise durch Waschen mit Äther von der Lauge befreit werden. Nach dem Trocknen im Vacuum über Ätzkalk und Schwefelsäure besitzen sie ebenfalls den Schmelzpunkt von 130—131° C. und dieselbe Zusammensetzung.

0·2204 Grm. Substanz gaben nach Carius 0·1514 Grm. Chlorsilber.

<u>C₉H₁₁O₄Cl</u>	<u>Gefunden</u>
Cl 16·25	16·99

Da dieses aus Camphoronsäure und deren Anhydrosäure erhaltene Chlorid verhältnismässig leicht wieder in die ursprüngliche Säure übergeht, so könnte man demnach dasselbe den Säurechloriden an die Seite stellen.

Diesem entsprechend und aus dem Umstande, dass die Camphoronsäure dreibasische Salze liefert, dass die Verbindung $C_9H_{12}O_5$ noch saure Eigenschaften besitzt, ferner aus der Existenz des dreibasischen Äthyläthers würde der Schluss gezogen werden können, die Camphoronsäure, wie Bredt dies bereits annimmt, eine dreibasische Säure.

Allein dies scheint uns noch nicht ausser Frage gestellt. Eine Lösung von Camphoronsäure liefert mit Carbonaten in der Kälte bloß zweibasische Salze, dem entsprechend und nach dem allgemeinen Verhalten ist es ausser Zweifel, dass in derselben zwei Carboxylgruppen vorhanden sind. Kissling hat bereits hervorgehoben, dass in der Camphoronsäure ausser diesen noch ein keton- oder äthylenoxydartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten sein dürfte. Ist Letzteres der Fall und ist an dem Kohlenstoffatom, wo bereits Sauerstoff mit einer Affinität gebunden ist, auch noch ein Hydroxyl, so würde eine dem Carboxyl ähnliche Gruppe entstehen.

Bei der nothwendig gewordenen Auffassung der Camphoronsäure als $C_9H_{14}O_6$ statt wie früher $C_9H_{12}O_5 + H_2O$, erscheint die sogenannte Hydrooxycamphoronsäure¹ $C_9H_{14}O_6$ als eine mit ersterer isomere Verbindung. Die letztere ist beständiger und bildet unter gewöhnlichen Umständen nur dreibasische Salze; diese wäre demnach wirklich als eine dreibasische Säure zu betrachten.

Es wird unsere Aufgabe sein, die Hydrooxycamphoronsäure näher zu untersuchen, ihre Beziehungen zur Camphoronsäure festzustellen und bei diesem Anlasse ihre nicht mehr zutreffende Benennung zu ändern.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, dass die Camphoronsäure bei geeigneter Behandlung mit Brom dieselben zwei isomeren Verbindungen $C_9H_{14}O_7$ liefert, welche, wie bereits mitgetheilt,² aus Camphoronsäure bei längerem Erhitzen mit Königswasser entstehen.

¹ Kachler, Sitzungsber. d. k. Akad. 76, 179; Annal. d. Chem. und Pharm. 191, 143.

² Sitzungsber. d. kais. Akad. 90, 141; Monats-Hefte für Chem. 1884, Juli-Heft.