

Über Oxycamphoronsäuren

von

J. Kachler und F. V. Spitzer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1888.)

Der Eine von uns hat seinerzeit¹ nachgewiesen, dass die Camphoronsäure beim Erhitzen mit Brom in geschlossenen Röhren und darauffolgender Behandlung mit Wasser in eine schön krystallisirende, sauerstoffreichere Verbindung, die Oxycamphoronsäure, umgewandelt wird. Die Krystallform dieser Verbindung wurde von Herrn Prof. Ditscheiner² bestimmt und später, als nach wiederholten Darstellungen grössere Mengen der Substanz zur Verfügung standen, von Herrn Hofrath v. Zepharovich³ nochmals untersucht, wobei er die Beobachtung machte, dass die Oxycamphoronsäure in zwei Formen krystallisire und demnach dimorph sei.

In unserer Abhandlung über Camphoronsäure⁴ haben wir auch mitgetheilt, dass aus dieser durch andauernde Einwirkung von Königswasser hauptsächlich zwei isomere Verbindungen gebildet werden, wovon eine derselben durch ihren Schmelzpunkt und das sonstige Verhalten, als die obengenannte Oxycamphoronsäure erkannt wurde, während die andere gleich zusammengesetzte Säure einen wesentlich höheren Schmelzpunkt zeigte. Die Krystallformen der beiden Isomeren wurden vollkommen übereinstimmend gefunden mit jenen zwei Modificationen

¹ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXIV, S. 125; Annal. d. Ch. u. Ph. CLIX, S. 281.

² Ibid.

³ Zepharovich, Die Krystallformen einiger Campherderivate. Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXIII. I. Abth. Jännerheft.

⁴ Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XC. S. 141.

welche an der schon früher beschriebenen, aus Camphoronsäure und Brom erhaltenen Oxycamphoronsäure beobachtet wurden.

Es ergab sich auch bei näherer Untersuchung, dass die beiden aus Camphoronsäure durch Erhitzen mit Brom erhaltenen Säuren bei gleicher Zusammensetzung einen verschiedenen Schmelzpunkt und auch verschiedene chemische Eigenschaften zeigten; es entsteht somit bei dieser Reaction nicht eine dimorphe Substanz, sondern es werden zwei isomere Verbindungen, der Zusammensetzung der Oxycamphoronsäure entsprechend, gebildet.

Da dieselben in ihren Löslichkeitsverhältnissen sich nicht genügend unterscheiden, um sie durch fractionirte Krystallisation von einander vollständig zu trennen, so musste in den Eigenschaften ihrer Salze, das dazu geeignete Mittel gesucht werden.

Nach vielen in dieser Richtung angestellten Versuchen haben wir gefunden, dass durch Behandlung einer wässrigen Lösung der isomeren Säuren mit Ätzbaryt eine Trennung erzielt werden kann. Wir wollen in Folgendem das von uns angewendete Verfahren, zur Darstellung und Isolirung dieser zwei isomeren Verbindungen, welche wir als α -Oxycamphoronsäure und β -Oxycamphoronsäure bezeichnen, anführen und deren nähere Untersuchung beschreiben.

Je 25 g lufttrockener Camphoronsäure wurden mit 20 g Brom (gleichen Molekülen entsprechen 18.4 g Brom) in zugeschmolzenen Röhren so lange auf 160 bis 165° C. erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Nach dem Abkühlen wurden die Röhren mit der nöthigen Vorsicht geöffnet und das ursprünglich dunkelbraune, zähe Reactionsproduct, welches meist zu einem lockeren Schaume aufgetrieben, oder auch manchmal in eine krystallinische Masse verwandelt ist, mit heissem Wasser aufgenommen und auf dem Wasserbade unter öfterem Erneuern des verdampften Wassers, die vorhandene Bromwasserstoffsäure so viel als möglich entfernt. Nach einiger Zeit erstarrt der Abdampfungsrückstand zu einer gelbroth gefärbten, strahligen Krystallmasse, die verrieben und durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wird. Diese liefert nach weiterem, öfterem Abdampfen mit Wasser noch etwas der krystallinischen Substanz, schliesslich

bleibt ein braunrother Syrup zurück, der neben viel Bromwasserstoffsäure auch noch geringe Mengen unveränderter Camphoronsäure enthält. Aus 100 *g* Camphoronsäure kann man auf diese Weise etwa 70 *g* krystallinischen Gemenges der beiden Oxycamphoronsäuren erhalten. Zweckmässig ist es, das gefärbte Rohproduct aus wenig heissem Wasser umzukrystallisiren, wodurch es so ziemlich farblos und frei von Bromwasserstoffsäure erhalten werden kann.

Zur Trennung der isomeren Säuren, löst man das so erhaltene Reactionsproduct in nicht sehr viel warmem Wasser, versetzt nach dem Abkühlen mit kaltgesättigtem Barytwasser, bis die Lösung nur noch schwach sauer ist und dann mit soviel Ammoniak, bis selbe deutlich alkalisch reagirt. Das Gemisch bleibt zunächst klar und erst nach längerem Stehen, rascher durch andauerndes Schütteln, scheidet sich in Form von weissen, glänzenden Blättchen das zweibasische Baryumsalz der α -Oxycamphoronsäure ab, während eine gleich zusammengesetzte Baryumverbindung der β -Oxycamphoronsäure in Lösung bleibt.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und mit so viel verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme digerirt, bis dieselbe im Filtrate von schwefelsaurem Baryt eben nachweisbar ist. Letzteres wird auf dem Wasserbade ziemlich weit abgedampft und der zurückbleibende, dünne Syrup längere Zeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei sich allmählig die α -Oxycamphoronsäure in schönen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen ausscheidet. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man aus wenig Wasser mehrmals um.

Das Filtrat vom unlöslichen Barytsalz der α -Oxycamphoronsäure enthält, wie bereits erwähnt, die zweite isomere Verbindung. Es wird durch Kochen von Ammoniak befreit, wobei ein Theil der β -Oxycamphoronsäure als unlösliches dreibasisches Baryumsalz abgeschieden wird; man erwärmt das Ganze mit der zur vollständigen Fällung von Baryt nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Schon während des Abkühlens entstehen farblose, schön ausgebildete Krystalle der weniger leicht löslichen β -Oxycam-

phoronsäure, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden können.

Es ist zweckmässig, die Trennung der Säuren mit Ätzbaryt so auszuführen, dass man nach etwa einstündigem Schütteln mit Ätzbarytlösung rasch filtrirt, da bei längerem Stehen dem ausgeschiedenen Baryumsalz der α -Oxycamphoronsäure sich leicht etwas von dem unlöslichen dreibasischen Salze der β -Oxycamphoronsäure beimengen kann.

α - Oxycamphoronsäure.

Die α -Oxycamphoronsäure bildet farblose, glasglänzende Tafeln oder flache Prismen, die meist vollständig ausgebildete Individuen bilden und leicht bis zu einer bedeutenden Grösse gezogen werden können. Es ist dies diejenige der beiden isomeren Verbindungen, welche in der früher angeführten Abhandlung als Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6 + H_2O$ beschrieben wurde. Nach den Untersuchungen des Herrn Hofrathes v. Zepharovich,¹ kommt dieser Verbindung, welche er als Oxycamphoronsäure „Erste Form“ bezeichnet hat, folgendes krystallographische Verhalten zu:

Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 0.7471 : 1 : 0.4904.$$

$$ac (\gamma) = 86^\circ 50'.$$

Die beobachteten Flächen sind:

$$\begin{array}{cccccc} c(001), & a(100), & b(010), & s(205), & r(\bar{1}01), & \pi(120). \\ oP & \infty P\infty & \infty P\infty & -\frac{2}{5}P\infty & P\infty & \infty P2. \end{array}$$

Die krystallisirte Säure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_9H_{14}O_7$.

I. 0.3636 g lufttrockener Substanz ergaben bei der Verbrennungsanalyse 0.6147 g CO_2 und 0.1957 g H_2O .

II. 0.2780 g kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0.4696 g CO_2 und 0.1502 g H_2O .

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_9H_{14}O_7$
C. .46·11	46·07	46·15%
H. . 5·98	6·00	5·98%

¹ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 73, Jännerheft.

Die krystallisirte α -Oxycamphoronsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwerer löslich. Im gepulverten Zustande im Capillarröhrchen erhitzt, backt sie gegen 100° C. unter Abspaltung von Wasser zusammen, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt bei 209 bis 210° C. ($216 \cdot 5^{\circ}$ C. corr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Die Krystalle bleiben an der Luft ziemlich unverändert, nach längerer Zeit werden sie jedoch etwas matt; über Schwefelsäure, rascher im luftverdünnten Raume oder beim Erhitzen auf 100° C. verlieren dieselben ein Molekül Wasser, wobei sie trüb und undurchsichtig werden und die Anhydro- α -Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ ¹ entsteht.

I. $0 \cdot 9578$ g krystallisirte, lufttrockene Säure gaben, nachdem sie 24 Stunden auf 90° C. und 5 Stunden auf 100° C. erhitzt wurden, $0 \cdot 0742$ g H_2O ab.

II. $0 \cdot 3729$ g krystallisirte, lufttrockene Substanz verloren nach vier Stunden bei 100° C. $0 \cdot 0288$ g H_2O und nach weiterem vierstündigem Erhitzen auf die gleiche Temperatur, erfolgte keine Gewichtsabnahme.

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_9H_{14}O_7$
$H_2O \dots 7 \cdot 74$	$7 \cdot 72^0/0$	$7 \cdot 69^0/0$

III. $0 \cdot 2783$ g (nach zweitägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure) ergaben $0 \cdot 5098$ g CO_2 und $0 \cdot 1447$ g H_2O .

IV. $0 \cdot 3109$ g bei 120° C. getrockneter Substanz gaben $0 \cdot 5709$ g CO_2 und $0 \cdot 1600$ g H_2O .

Gefunden		Berechnet für
III	IV	$C_9H_{12}O_6$
$C \dots 49 \cdot 96$	$50 \cdot 08$	$50 \cdot 00^0/0$
$H \dots 5 \cdot 77$	$5 \cdot 71$	$5 \cdot 56^0/0$

Dieses erste Anhydrid der α -Oxycamphoronsäure gibt bei höherer Temperatur noch Wasser ab; wird dasselbe in einer kleinen Retorte längere Zeit über seinem Schmelzpunkt erhitzt, so bemerkt man nebst abgespaltenem Wasser geringe Mengen

¹ Wir sind vor der Hand der Ansicht, dass den Oxycamphoronsäuren die Formel $C_9H_{14}O_7$ und nicht $C_9H_{12}O_6 + H_2O$ zukomme.

einer farblosen, eigenthümlich riechenden Flüssigkeit, wobei sich der Retorteninhalte dunkler färbt und gegen 300° C. zu sieden beginnt. Es destillirt eine dickflüssige, gelblich gefärbte Substanz, die im Retortenhalse erstarrt, während eine schwarze, theerige Masse zurückbleibt. Das feste, krystallinische Product ist mit einer gelblichen, harzigen Masse durchtränkt, von welcher es befreit werden kann, wenn man es im zerriebenen Zustande mit absolutem Äther digerirt; es hinterbleibt ein vollkommen weisses, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol leicht, dagegen in Äther schwer löslich ist. Dieses schmilzt bei 135 bis 137° C. und ist ein um zwei Moleküle Wasser ärmeres Derivat der α -Oxycamphoronsäure.

0.2651 g bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0.5229 g CO_2 und 0.1230 g H_2O .

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$
C . . 53.79	54.54%
H . . 5.15	5.05%

Derselbe Körper, nur leichter rein, wird erhalten, wenn man die α -Oxycamphoronsäure mit einem grösseren Ueberschusse von Acetylchlorid so lange am Rückflusskühler kocht, bis nach dem Erkalten nichts mehr auskrystallisirt. Man destillirt auf dem Wasserbade ab und vermischt den Rückstand mit absolutem Äther, wobei sich farblose, nadelförmige Krystalle (Schmelzpunkt 137° C.), der obigen Verbindung ausscheiden.

0.2834 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.5648 g CO_2 und 0.1304 g H_2O .

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$
C . . 54.35	54.54%
H . . 5.11	5.05%

Diese Verbindung und auch das erste Anhydrid $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ geben beim Lösen im Wasser und darauffolgendem Abdampfen Krystalle der ursprünglichen α -Oxycamphoronsäure. Letztere ist schon bei einer Temperatur wenig über 100° C. merklich flüchtig und destillirt, wie gezeigt, unter theilweiser Zersetzung als Anhydrid $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$, dem ein harziger Körper beigemischt ist, welcher den wässrigen Lösungen des rohen Destillationsproductes die Eigenschaft verleiht, schön blauviolett zu fluoresciren.

Die α -Oxycamphoronsäure verhält sich Basen gegenüber wie eine zweibasische Säure, bildet also saure und neutrale Salze. Die meisten derselben sind in Wasser leicht löslich; selbst in der Hitze unlöslich ist eigentlich nur das Baryumsalz, welches entsteht, wenn eine wässrige Lösung der Säure oder deren Salze mit einem Überschuss von Ätzbaryt behandelt werden. Wir haben bereits angegeben, dass durch dieses Verhalten die Trennung der beiden isomeren Oxycamphoronsäuren erzielt werden kann. Alle Salze haben die Eigenthümlichkeit, sehr leicht, namentlich bei höherer Temperatur, Wasser abzugeben.

Saures Kaliumsalz $C_9H_{13}KO_7$. Es entsteht, wenn man eine Lösung der Säure in zwei Theile theilt, eine Hälfte mit Kaliumcarbonat neutralisirt, die andere Hälfte hinzufügt und dann die sauer reagirende Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lässt; erst aus der sehr concentrirten Lösung bildet sich ein Haufwerk dicker Nadeln, die von der Mutterlauge abgesaugt werden.

0·3360 g lufttrockener Substanz lieferten mit Schwefelsäure abgedampft 0·1110 g K_2SO_4 .

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}KO_7$
K. . 14·81	14·34 ⁰ / ₆

In analoger Weise erhält man das saure Ammon- und saure Calciumsalz, als leicht zerfliessliche Verbindungen.

Neutrales Kaliumsalz $C_9H_{12}K_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Wird durch genaues Absättigen der Säurelösung mit Kaliumcarbonat dargestellt und krystallisirt in Form kleiner Krystallblättchen, wenn die neutral reagirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade, schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft wird.

Es verliert schon bei längerem Stehen im Vacuum, rascher bei 100° C. Wasser und geht in die Verbindung $C_9H_{10}K_2O_6$ über, welche selbst bei einer Temperatur von 180° C. unverändert bleibt.

0·4993 g lufttrockenes Salz verloren durch Trocknen bei 100° C. 0·0398 g H_2O und lieferten mit Schwefelsäure erhitzt, 0·2732 g K_2SO_4 .

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}K_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$
H_2O . . 7·97	$1\frac{1}{2}H_2O$. . 8·46 ⁰ / ₀
K . . 24·52	K . . 24·45 ⁰ / ₀
Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}K_2O_6$
K . . 26·65	26·71 ⁰ / ₀

Das neutrale Ammoniumsalz durch Abdampfen einer mit Ammoniak alkalisch gemachten Säurelösung und Stehen im Vacuum über Schwefelsäure erhalten, bildet blätterige, salmiak-ähnliche Krystalle, die sehr zerfliesslich sind.

Calciumsalz $C_9H_{12}CaO_7 + 4H_2O$. Behandelt man eine wässrige Lösung der α -Oxycamphoronsäure in der Wärme mit einem Überschusse von aufgeschlemmten Calciumcarbonat und lässt das concentrirte Filtrat durch längere Zeit ruhig stehen, so bilden sich lange, dünne, zu Büscheln vereinigte Nadeln, des in Wasser leicht löslichen neutralen Calciumsalzes; es krystallisirt mit vier Molekülen Wasser, welches schon beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure abgegeben wird. Das zurückbleibende, wasserfreie Salz, verliert bei höherer Temperatur noch ein Molekül Wasser und verwandelt sich in die Verbindung $C_9H_{10}CaO_6$.

0·5425 g lufttrockene Substanz verloren nach 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure 0·1140 g H_2O ; ferner beim Erhitzen auf 100° C. 0·0266 g an Gewicht. Es erfolgte selbst beim Erhitzen auf 170° C. keine weitere Gewichtsabnahme. Beim Abdampfen mit Schwefelsäure wurden 0·2145 g $CaSO_4$ erhalten.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}CaO_7 + 4H_2O$
Ca . . 11·62	Ca . . 11·63 ⁰ / ₀
H_2O . . 21·01	$4H_2O$. . 20·93 ⁰ / ₀
Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}CaO_7$
Ca . . 14·72	14·70 ⁰ / ₀
Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}CaO_6$
Ca . . 15·69	15·75 ⁰ / ₀

Baryumsalz $C_9H_{12}BaO_7$. Wie bereits erwähnt, gibt eine wässrige Lösung der Säure mit Barytwasser nicht sofort einen

Niederschlag, jedoch erfolgt dies bei längerem Stehen oder Schütteln; auch beim Erhitzen mit Chlorbaryum und Ammoniak scheidet sich das aus glänzenden Blättchen bestehende Baryumsalz aus, welches aber bei Gegenwart von Ammoniumsalzen etwas löslich ist.

I. 0·3777 *g* lufttrockenes Baryumsalz verloren schon beim Erhitzen über 100° C. allmählig an Gewicht, welches erst nach fünfständigem Erhitzen auf 210° C. constant blieb; der Verlust betrug 0·0173 *g* H₂O. Es entstand die wasserärmere Verbindung C₉H₁₀BaO₆, welche nach Abdampfen mit Schwefelsäure 0·2391 *g* BaSO₄ hinterliess.

II. 0·2379 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·1515 *g* BaSO₄.

Gefunden		Berechnet für
I	II	C ₉ H ₁₂ BaO ₇
Ba. . 37·22	37·45	37·13%
H ₂ O. . 4·58	—	4·88%
Gefunden		Berechnet für
I		C ₉ H ₁₂ BaO ₆
Ba. . 39·01		39·03%

Kupfersalz C₉H₁₂CuO₇. Man erhält dasselbe, wenn eine wässrige Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur so lange mit aufgeschlammtem Kupfercarbonat digerirt wird, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Die abfiltrirte, blaue, noch sauer reagirende Flüssigkeit trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer himmelblauen, spröden Krystallmasse ein, welche beim Erhitzen auf 95 bis 100° C. wasserfrei wird und bei höherer Temperatur in C₉H₁₀CuO₆ übergeht.

0·3614 *g* bei 95 bis 100° C. getrockneter Substanz, wogen nach dem Erhitzen auf 144° C. 0·3466 *g* und lieferten beim Glühen 0·0980 *g* CuO.

Gefunden		Berechnet	
im Vacuum, bei 100°		für C ₉ H ₁₂ CuO ₇	C ₉ H ₁₀ CuO ₆
Cu. . . 21·63	22·59	21·41	22·79%

Silbersalz $C_9H_{12}Ag_2O_7 + H_2O$. Beim Schütteln einer wässerigen Säurelösung mit Silbercarbonat und Abdampfen des saueren Filtrates erhält man weisse, zu Drusen vereinigte krümmliche Krystalle, die auf einer Thonplatte abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet werden; sie sind in Wasser nicht sehr leicht löslich und verlieren ihr Krystallwasser erst beim Erhitzen über $100^\circ C$.

I. 0·1224 g durch vier Stunden im Wasserbade getrocknete Substanz lieferten 0·0568 g Ag.

II. 0·1430 g Substanz durch sechs Stunden bei $100^\circ C$. 0·1301 getrocknet, wogen nach 24stündigem Erhitzen auf 120 bis $130^\circ C$. 0·1301 g und lieferten 0·0659 g Ag.

Gefunden		Berechnet für	
I	II	$C_9H_{12}Ag_2O_7 + H_2O$	$C_9H_{10}Ag_2O_6$
Ag. .46·40	46·09	46·35%	—
Ag. . —	50·65	—	50·23%

Wird die Darstellung des Silbersalzes nicht bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, sondern mit Silbercarbonat gekocht und das Abdampfen des Filtrates durch Erwärmen bewirkt, so wird neben dem beschriebenen schwerer löslichen Salze, das beim Erkalten auskrystallisirt, in der Mutterlauge ein leichter lösliches Salz erhalten, welches sich beim weiteren Abdunsten derselben in Form von glänzenden Krystallblättchen ausscheidet, denen aber die Formel der wasserärmeren Verbindung $C_9H_{10}Ag_2O_6$ zukommt. Dieselben bleiben im Vacuum über Schwefelsäure, auch beim Erhitzen auf $160^\circ C$. unverändert und zersetzen sich erst bei einer etwas höheren Temperatur.

I. 0·3025 g bei $100^\circ C$. getrockneten Salzes gaben 0·1520 g Ag.

II. 0·2546 g durch sechs Stunden bei $160^\circ C$. erhitzt, gaben 0·1281 g Ag.

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_9H_{10}Ag_2O_6$
Ag. .50·24	50·31	50·23%

Bleisalz $C_9H_{12}PbO_7$. Die wässerige Lösung der Säure wird durch neutrales essigsäures Blei erst nach einigem Stehen oder

Erwärmen, durch Bleiessig jedoch sofort gefällt; ähnlich verhalten sich auch die löslichen Salze. Der schwere pulverige Niederschlag ist in einem Überschusse von Bleiacetat, ebenso in heisser Essigsäure oder heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln oder krystallinischen Flocken aus. Dieses Salz bleibt über Schwefelsäure unverändert und geht erst im Vacuum nach längerer Zeit oder bei höherer Temperatur in die Verbindung $C_9H_{10}PbO_6$ über.

I. 0.4603 g durch 24stündiges Stehen über Schwefelsäure getrocknet, verloren nach fünf Stunden bei Wasserbadtemperatur 0.0181 g und gaben 0.3169 g $PbSO_4$.

II. 0.3696 g bei 100° C. getrockneter Substanz, lieferten 0.2660 g $PbSO_4$.

Gefunden		Berechnet für	
I	II	$C_9H_{12}PbO_7$	$C_9H_{10}PbO_6$
Pb. .46.99	—	47.08%	49.09%
Pb. .48.98	49.12	—	—

Wir haben auch versucht, Äthylverbindungen der Säure darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde krystallisirte α -Oxycamphoronsäure in einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Äther gelöst, die nicht sehr concentrirte Lösung unter Abkühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und in einer verschlossenen Flasche zwei bis drei Tage stehen gelassen. Nachdem darauf aus dem Wasserbade das Lösungsmittel so weit als möglich abdestillirt war, wurde der Rückstand in einer Schale über Schwefelsäure und Kalk unter eine Glocke gestellt, wo sich allmählig reichlich Krystalle bildeten, die zunächst abgesaugt, auf porösen Platten getrocknet und schliesslich aus Alkoholäther umkrystallisirt wurden. Man erhält farblose, rechtwinkelige, tafelförmige Krystalle, die im kalten Wasser unlöslich sind und bei 155 bis 156° C. (158 bis 158° C. corr.) unverändert schmelzen. Über die Krystallform theilte uns Herr Hofrath v. Zepharovich folgende Daten freundlichst mit:

„Krystallsystem: Rhombisch;

$$a : b : c = 0.2997 : 1 : 0.7366,$$

flächenarme Combinationen der Formen:

$$\infty P, \quad P \infty, \quad \infty P \infty.$$

I. 0·2933 g (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0·5826 g CO₂ und 0·1676 g H₂O.

II. 0·2944 g gaben 0·5858 g CO₂ und 0·1744 g H₂O.

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_9H_{11}(C_2H_5)O_6$
C. .54·17	54·26	54·09%
H. . 6·34	6·58	6·56%

Es ist durch die Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der α -Oxycamphoronsäure, die Äthylverbindung der Anhydro- α -Oxycamphoronsäure entstanden. Dieselbe besitzt noch die Eigenschaft sich mit Ammoniak zu verbinden. Wenn man in eine ätherische Lösung trockenes Ammoniakgas einleitet, so scheidet sich eine weisse, krystallinische Verbindung aus; sobald mit Ammoniak gesättigt ist, lässt man in verschlossenen Gefässen circa 24 Stunden stehen, filtrirt und bringt die mit Äther wiederholt gewaschene feste Substanz unter eine Glocke über Schwefelsäure. Das Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten des Äthers kaum merkliche Mengen eines Rückstandes.

0·2956 g der krystallisirten Substanz, die nach 24 Stunden über Schwefelsäure unverändert blieb, lieferten nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Platinchlorid 0·2346 g Platinsalmiak.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{19}NO_6$
NH ₄ —6·44	6·89%

Diese Ammoniumverbindung schmilzt unter Schäumen bei circa 168 bis 170° C., ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich. Wird eine concentrirte wässrige Lösung mit Säure versetzt, so scheiden sich Nadeln aus, die man abfiltrirt und den noch in Lösung befindlichen Theil derselben mit Äther ausschüttelt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Krystalle, die kein Ammoniak enthalten, und wieder den Schmelzpunkt 155 bis 156° C. (uncorr.) der Äthylverbindung der Anhydro- α -Oxycamphoronsäure zeigen.

Der Äthyläther der Anhydro- α -Oxycamphoronsäure spaltet, mit Wasser erhitzt, Alkohol ab, wobei α -Oxycamphoronsäure

zurückgebildet wird. Kocht man durch etwa 20 Stunden mit Wasser am Rückflusskühler, so erfolgt diese Umwandlung nur allmählig und unvollständig; erhitzt man jedoch die Substanz mit einem Überschusse an Wasser durch 20 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 120° C. und destillirt die klare Lösung, so kann in den ersten Theilen des Destillates der gebildete Alkohol leicht durch die Jodoformreaction nachgewiesen werden. Der eingedampfte Destillationsrückstand scheidet nach einigem Stehen farblose Krystalle ab, die sich als α -Oxycamphoronsäure erweisen.

β - Oxycamphoronsäure.

Man erhält sie in wohlausgebildeten, rechtwinkelligen, dicken Tafeln, über die Herr Hofrath v. Zepharovich¹ folgende Angaben gemacht hat:

„Zweite Form: Krystallsystem monoklin

$$a : b : c : 0.7725 : 1 : 0.6406$$

$$ac (\eta) = 72^\circ 21'$$

Beobachtete Flächen:

$$s (001), a (100), b (010), q (011), 'r (\bar{1}01), p (110),$$

$$oP \quad \infty P \infty \quad \infty P \infty \quad P \infty \quad P \infty \quad \infty P$$

$$\pi (120), 'o (\bar{1}11),$$

$$\infty P 2 \quad P.^4$$

Die krystallisirte Säure ist in kaltem Wasser schwerer löslich als deren Isomere, wird jedoch von heissem Wasser leicht aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. In lufttrockenem Zustande nach der Formel $C_9H_{14}O_7$ zusammengesetzt, verliert die β -Oxycamphoronsäure weder über Schwefelsäure noch im Vaëuum an Gewicht und schmilzt bei 247 bis 249° C. (250.9° C. corr.). Erhitzt man die Krystalle auf 100° C., so werden sie trübe, wobei unter Abspaltung von einem Molekül Wasser Anhydro- β -Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ gebildet wird, die den erwähnten Schmelzpunkt zeigt. Bei 140 bis 150° C. sublimirt die Säure in dünnen, langen Nadeln, welche aber bei 183 bis 186° C. schmelzen, sich in Wasser leicht lösen und aus

¹ Zepharovich, Die Krystallformen einiger Kampherderivate. Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXXIII, I. Abth. Jännerheft 1876.

der Lösung auskristallisirt, wieder den Schmelzpunkt der β -Oxycamphoronsäure von 247 bis 249° C. zeigen.

I. 0·2780 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4696 g CO₂ und 0·1502 g H₂O.

II. 0·2482 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4182 g CO₂ und 0·1298 g H₂O.

III. 0·6540 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben nach dreistündigem Erhitzen auf 100° C. 0·0501 g H₂O ab.

IV. 0·2757 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° C. getrocknet 0·0215 g H₂O ab.

V. 0·2440 g bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·4481 g CO₂ und 0·1250 g H₂O.

VI. 0·3109 g bei 120° C. getrockneter Substanz lieferten 0·5709 g CO₂ und 0·1600 g H₂O.

Gefunden		Berechnet für $C_9H_{14}O_7$
I	II	
C. .46·07	45·95	46·15%
H. . 6·00	5·81	5·98%
Gefunden		Berechnet für $C_9H_{14}O_7$
III	IV	
H ₂ O—7·66	7·79	7·69%
Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O_6$
V	VI	
C. .50·08	50·08	50·00%
H. . 5·65	5·71	5·56%

Acetylchlorid wirkt auf diese Säure nur insoferne ein, als dadurch ein Molekül Wasser abgespalten wird und die Anhydro- β -Oxycamphoronsäure (Schmelzpunkt 247 bis 249° C. uncorr.) entsteht.

Die β -Oxycamphoronsäure bildet zum Unterschiede von der α -Oxycamphoronsäure ausser den saueren einbasischen und den neutralen zweibasischen Salzen, die leicht durch Absättigen mit Carbonaten entstehen, auch noch dreibasische Salze, so dass sie sich ähnlich der Camphoronsäure wie eine zweibasische dreiatomige Säure verhält. Die meisten Salze sind in Wasser mehr

oder weniger leicht löslich, unlöslich sind die dreibasischen Salze von Baryum und Blei. Sie verlieren wahrscheinlich ebenfalls wie die Salze der α -Oxycamphoronsäure bei höherer Temperatur ein Molekül Wasser und gehen in Verbindungen der Anhydro- β -Oxycamphoronsäure über.

Das einbasische Kaliumsalz trocknet über Schwefelsäure im Vacuum zu einer gummiartigen, leicht löslichen Masse ein.

Das neutrale zweibasische Kaliumsalz $C_9H_{12}K_2O_7$ durch Absättigen mit Kaliumcarbonat erhalten, bildet eine weisse, sehr hygroskopische Masse, die wahrscheinlich mit einem halben Molekül Wasser krystallisirt.

0.4488 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren erst zwischen 100 bis 140° C. 0.0332 g H_2O und lieferten 0.2436 g K_2SO_4 .

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}K_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$
K. . 24.33	24.45
H ₂ O. . 7.39	1½ H ₂ O. . 8.46
für $C_9H_{10}K_2O_6$	Gefunden
26.71	26.27

Baryumsalz $C_9H_{12}BaO_7 + 4H_2O$. Es entsteht, wenn man die β -Oxycamphoronsäure mit Baryumcarbonat, besser mit Barythydrat absättigt und die beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure sich bildenden nadelförmigen Krystalle auf einer porösen Thonplatte trocknet. Das Salz verliert leicht, schon beim Stehen über Schwefelsäure den grössten Theil seines Krystallwassers, wird beim Trocknen im Vacuum oder beim Erhitzen auf 100° C. vollständig wasserfrei und ist dann nach der Formel $C_9H_{12}BaO_7$ zusammengesetzt.

I. 0.3249 g lufttrockener Krystalle gaben im Vacuum über Schwefelsäure nach sechs Tagen 0.0518 g H_2O ab und lieferten 0.1724 g $BaSO_4$.

II. 0.2419 g bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0.1515 g $BaSO_4$.

<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für</u>
I	<u>$C_9H_{12}BaO_7 + 4H_2O$</u>
Ba . . 31·20	31·06%
4H ₂ O . . 15·95	16·32%
<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für</u>
I II	<u>$C_9H_{12}BaO_7$</u>
Ba 37·11 36·82	37·13%

Wird dieses Baryumsalz über 100° C. erhitzt, so verliert es weiter an Gewicht und färbt sich bei 140° C. schon gelblich.

Silbersalz $C_9H_{12}Ag_2O_7 + H_2O$. Durch Absättigen einer wässrigen Säurelösung mit Silbercarbonat in der Kochhitze und Eindampfen des Filtrates über Schwefelsäure im Vacuum, erhält man eine undeutlich krystallisirte Substanz, die schliesslich zu einer gelblichen, spröden Masse eintrocknet.

0·3536 g bei 100° C. getrocknet, hinterliessen beim Erhitzen 0·1640 g Ag.

<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für $C_9H_{12}Ag_2O_7 + H_2O$</u>
Ag . . 46·38	46·35%

Dreibasisches Baryumsalz $C_9H_{11}ba_3O_7$. Es bildet einen weissen, schweren, pulverigen Niederschlag und entsteht, wenn man eine wässrige Lösung der β -Oxycamphoronsäure oder eines löslichen Salzes derselben mit Ätzbaryt im Überschusse, kocht; es ist in Wasser kaum, in Chlorammonium jedoch besonders in der Wärme leicht löslich. Es ist beständig, bleibt selbst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unverändert.

I. 0·2780 g bei 120° C. getrockneten Salzes gaben 0·2205 g BaSO₄.

II. 0·2337 g bei 170° C. getrocknet, lieferten 0·1872 g BaSO₄.

<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für</u>
I II	<u>$C_9H_{11}ba_3O_7$</u>
Ba . . 46·64 47·09	47·08%

Dreibasisches Bleisalz $C_9H_{11}pb_3O_7$. Wenn man die Lösung des zweibasischen Baryumsalzes in Wasser vorsichtig so

lange mit Bleiessig versetzt, als noch eine Fällung erfolgt, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in einem Überschusse des Fällungsmittels leicht löst. Nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen auf porösen Platten bildet die entstandene Bleiverbindung ein weisses, kreideartiges Pulver.

0·3668 g lufttrockener Substanz lieferten 0·3070 g PbSO_4 .

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Pb}_3\text{O}_7$
Pb . . 57·13	57·27%

So wie bei der α -Oxycamphoronsäure haben wir auch aus β -Oxycamphoronsäure durch Behandeln einer alkoholisch-ätherischen Lösung mit Salzsäuregas eine Äthylverbindung dargestellt. Die Reaction verläuft in analoger Weise und es entsteht der Äthyläther der Anhydro- β -Oxycamphoronsäure, welcher auch ganz ähnliche Eigenschaften wie die isomere Verbindung besitzt. Er krystallisirt jedoch nicht in ausgebildeten Formen, sondern in spiessförmigen Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich sind und bei 158·5 bis 159·5° C. (corr.) schmelzen.

I. 0·3023 g durch mehrere Tage über Kalk und Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·6043 g CO_2 und 0·1821 g H_2O .

II. 0·2962 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5890 g CO_2 und 0·1778 g H_2O .

Gefunden		Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_6$
I	II	
C . . 54·51	54·23	54·09%
H . . 6·69	6·67	6·56%

Auch dieser Äther der Anhydro- β -Oxycamphoronsäure in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas behandelt, verbindet sich mit demselben und liefert eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_6$.

0·2595 g 24 Stunden über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Platinehlorid 0·2236 g Platinsalmiak.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{19}NO_6$
$NH_4 \dots 6.99$	6.89%

Die Verbindung schmilzt unter Schäumen gegen $165^\circ C.$, ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und Äther nicht löslich. Durch verdünnte Säuren wird wieder die Äthylverbindung der Anhydro- β -Oxycamphoronsäure zurückgebildet.

Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre entsteht auch aus dem Äthyläther der Anhydro- β -Oxycamphoronsäure unter Abspaltung von Alkohol wieder β -Oxycamphoronsäure.

Bezüglich der Entstehungsweise der zwei isomeren Oxycamphoronsäuren durch Erhitzen von Camphoronsäure mit Brom in zugeschmolzenen Röhren, wollen wir noch einen Umstand hervorheben, welcher uns vom theoretischen Standpunkte nicht unwichtig erscheint. Verfährt man mit dem Reactionsproducte in der Weise, dass anstatt mit Wasser zu behandeln, zunächst der Bromwasserstoff möglichst entfernt wird, indem man die Röhren nach dem Öffnen im Wasserbade längere Zeit erwärmt und dann deren Inhalt mit absolutem Äther behandelt, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver ab. Dieses von der gelbrothen Lösung abfiltrirt, mit Äther gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, erweist sich nach seiner Zusammensetzung und dem Schmelzpunkte von 247 bis $249^\circ C.$ (uncorr.) als Anhydro- β -Oxycamphoronsäure.

$0.3450 g$ im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben $0.6326 g CO_2$ und $0.1710 g H_2O$.

Gefunden	Berechnet $C_9H_{12}O_6$
$C \dots 50.01$	50.00%
$H \dots 5.51$	5.56%

Das ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten des Äthers einen Syrup, der noch viel Bromwasserstoff enthält, welcher das Auskrystallisiren und die Isolirung des wohl auch vorhandenen Anhydrides der α -Oxycamphoronsäure verhindert. Beim wiederholten Abdampfen mit Wasser krystallisirt zunächst noch etwas β -Oxycamphoronsäure, der Hauptsache nach jedoch α -Oxycamphoronsäure aus.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ bildet sich demnach kein Bromproduct, das erst mit Wasser in eine Oxysäure sich umsetzt, sondern es entstehen neben Bromwasserstoff die zwei wasserstoffärmeren Anhydrosäuren $C_9H_{12}O_6$, welche erst beim Behandeln mit Wasser in α - und β -Oxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_7$ übergehen. Trotzdem dieselben sauerstoffreicher sind als die Camphoronsäure, ist deren Basicität nicht erhöht und dieselben sind daher nicht als Oxysäuren im gewöhnlichen Sinne aufzufassen. Wir beschränken uns auf diese Angaben und wollen vorläufig auf eine weitere theoretische Betrachtung nicht eingehen.

Bei dieser Gelegenheit können wir es nicht unterlassen, dem Herrn Hofrath v. Zepharovich für seine krystallographischen Untersuchungen, die für den Fortgang dieser Arbeit von besonderer Wichtigkeit waren, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.
