

Das Oxim sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen unzersetzt; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es wird von Wasser ziemlich leicht, von den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, leicht aufgenommen. Es löst sich leicht in Alkalilaugen und wird daraus durch Kohlensäure wieder ausgeschieden. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren tritt Phorongeruch auf, ebenso beim raschen Erhitzen des Oxims für sich, wodurch gleichzeitig Ammoniak gebildet wird. Das Phoronoxim ist also bei Weitem nicht so beständig wie das mit demselben — der empirischen Formel nach — homologe Campheroxim.

Das Phenylhydrazon des Phorons, $C_8H_{14} \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute bei 24ständigem Stehen von 5 g Phoron, 4 g Phenylhydrazin, 18 g 90prozentigem Alkohol, 15 g Wasser und 2 g Eisessig. Schon nach einer halben Stunde beginnen schwere Oeltropfen in der anfangs klaren Lösung zu Boden zu sinken. Man befreit das Hydrazon von überschüssigem Phenylhydrazin und etwa unangegriffenem Phoron durch Waschen mit dem oben angegebenen Gemisch von Alkohol und verdünnter Essigsäure, in welchem das Hydrazon schwer löslich ist. Schliesslich wird es in reinem Aether aufgenommen, und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühter Potasche der Aether abdestillirt und das zurückbleibende röthlich gefärbte, ölige Hydrazon im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Dasselbe entbielt 12.53 pCt. Stickstoff (ber. für $C_{15}H_{20}N_2$ 12.28 pCt. Stickstoff).

Im Kältemisch erstarrt das Hydrazon zu Krystallen, die bei niedriger Temperatur schmelzen. Bei längerem Stehen an der Luft färbt es sich allmählich dunkel und verharzt schliesslich vollständig.

In Gemeinschaft mit Hrn. E. Banzhaf habe ich die Reduction dieses Hydrazons sowohl wie diejenige des Campherphorons selbst in Angriff genommen.

155. W. Koenigs und Julius Hoerlin: Ueber die Sulfo-camphylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der K. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Durch Erhitzen von Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 65° hat Walter¹⁾ die zweibasische Sulfocamphylsäure, $C_9H_{16}SO_6$, dargestellt. Dieselbe bildet sich unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd nach der Gleichung:

¹⁾ Berzelius, Jahresbericht 21, 272 u. 24, 392.



Die Sulfocamphylsäure wurde später von Kachler¹⁾, Damsky²⁾ und neuerdings von W. H. Perkin jr.³⁾ eingehender untersucht. Im Folgenden erlauben wir uns einen weiteren Beitrag zur Kenntniss dieser interessanten und in ihrer Constitution noch so wenig aufgeklärten Säure zu liefern.

Die nachstehend beschriebene Modification der von Walter, Kachler und Perkin gegebenen Vorschriften gestattet eine ebenso bequeme wie ergiebige Darstellung und Reinigung der Sulfocamphylsäure.

20 g Camphersäure werden in einem Kolben vier bis fünf Stunden lang mit 40 ccm reiner Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Anfangs entweicht viel Kohlenoxyd, später tritt schweflige Säure auf. Die dunkel gefärbte erkaltete Lösung wird in das 3—4fache Volumen Wasser gegossen, kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat zur Entfernung von unveränderter Campher- resp. Mesocamphersäure²⁾ wiederholt (gewöhnlich 6 Mal) mit Aether ausgeschüttelt, bis der Aether kaum mehr etwas aufnimmt. Die wässrige saure Lösung wird dann in einer Schale auf dem Wasserbad eingeengt bis zu beginnender Krystallisation. Nach dem Erkalten und längerem Stehen wird der dunkel gefärbte Krystallbrei auf Glaswolle scharf abgesaugt, auf porösem Thonteller getrocknet und aus kochendem Essigäther umkristallisiert. Die Ausbeute von Sulfocamphylsäure kommt der Menge der angewandten Camphersäure nahezu gleich.

Eine genauere Untersuchung unserer bei 100° dargestellten und durch Umkristallisiren aus Essigäther gereinigten Säure ergab völlige Identität mit der Sulfocamphylsäure, welche Walter und Kachler durch Erhitzen auf 65° und Isolirung mittels des Bleisalzes dargestellt hatten. Die bei 100° getrocknete Säure ergab bei der Analyse zur Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{SO}_6$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{SO}_6$.

Procente: C 42.86, H 6.35, S 12.70.

Gef. » » 42.63, » 6.44, » 12.44.

Die aus Wasser umkristallisierte lufttrockne Säure erlitt durch Erwärmung auf 100° einen Gewichtsverlust entsprechend 2 Mol. Krystallwasser (gef. 12.26 resp. 12.48 pCt., ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{SO}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 12.50 pCt. H_2O).

Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, in Alkohol und Aceton, aus heissem Essigäther scheidet sie sich in derben farblosen

¹⁾ Kachler, Ann. d. Chem. 169, 178; Krystallmessungen Zepharovich, Jahrestb. 1877, 642.

²⁾ Damsky, diese Berichte 20, 2959.

³⁾ Perkin, Proceedings of the Chemical Society 1892, 55, 68.

Krystallen ab. Die neutralen Salze sind meist leicht löslich. Das Baryum- und Calciumsalz ist amorph. Das neutrale Silbersalz kry-stallisiert allmählich beim Verdunsten der Lösung in Krusten aus; zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}Ag_2SO_6$.

Procente: C 23.18, H 3.00, S 46.35.

Gef. » « 23.45, « 3.22, » 46.10.

Ein saures Silbersalz liess sich durch gelindes Erwärmen mit der berechneten Menge Silbercarbonat gewinnen, es krystallisiert schöner als das neutrale und enthält 1 Mol. Wasser, welches bei 100° entweicht.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}AgSO_6 + H_2O$.

Procente: H_2O 4.77.

Gef. » « 4.69.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}AgSO_9$.

Procente: Ag 30.00.

Gef. » « 29.25.

Kachler (l. c. S. 180 u. 181) erwähnt, dass er zufällig einmal ein schön krystallisiertes saures Bleisalz, $C_{18}H_{30}PbS_2O_{12} + 4 H_2O$, erhalten habe, als er eine Lösung des leicht löslichen amorphen neutralen Bleisalzes nur unvollkommen mit Schwefelwasserstoff zersetzt hatte. Wir fanden, dass sich dasselbe mit grösster Leichtigkeit in schönen, schwer löslichen Krystallen erhalten lässt, wenn man die wässrige Lösung der Sulfogäure in zwei gleiche Hälften theilt, die eine Hälfte durch Erwärmen mit überschüssigem Bleicarbonat in das neutrale Salz überführt und dann das Filtrat mit der zweiten Hälfte der Säurelösung versetzt. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{30}PbS_2O_{12}$:

Procente: C 30.51, H 4.24, Pb 29.1.

Gef. » » 30.86, » 4.54, » 29.49.

Das lufttrockene Salz erlitt bei 110° einen Gewichtsverlust von 9,67 pCt. (ber. für $C_{18}H_{30}PbS_2O_{12} + 4 H_2O$, 9.23 pCt. H_2O).

Nach alledem kann an der Identität unserer Säure mit Walter-Kachler's Sulfocamphylsäure wohl kein Zweifel mehr bestehen.

Durch Destillation von sulfocamphylsaurem Ammoniak mit Sal-miak erhielt Damsky (l. c.) in V. Meyer's Laboratorium einen un-gesättigten Kohlenwasserstoff, C_8H_{14} (Schmp. 108— 110°), der 1 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff addirte, und ferner ein bei $195 - 196^{\circ}$ siedendes Keton, $C_9H_{14}O$ (oder $C_{10}H_{14}O$?). Wir erhielten eine schwefelfreie krystallisierte Säure beim Erhitzen der freien Sulfocam-phylsäure auf $210 - 220^{\circ}$ oder besser durch Erwärmen mit überhitztem Wasserdampf auf $170 - 190^{\circ}$. In beiden Fällen findet beträchtliche Verkohlung und Entwicklung von schwefriger Säure statt. Die neue Verbindung sublimirt in prächtigen Krystallen und geht mit Wasser-

dämpfen sehr leicht über. Am glattesten, wenn auch durchaus nicht quantitativ, erfolgt die Bildung dieser neuen Verbindung beim Erwärmen der Sulfocamphylsäure mit überhitztem Wasserdampf auf 170—190°. Die Ausbeute beträgt etwa 20 pCt. der Sulfosäure; Zusatz von Baryum- oder Calciumchlorid steigert dieselbe nicht merklich. Die neue Säure geht mit den Wasserdämpfen über in schwach gelblich gefärbten Krystallen. Diese werden durch Lösen in Soda von einer geringen Quantität einer nicht sauren gelben Beimengung befreit und durch Umkristallisiren aus heissem verdünntem Alkohol gereinigt. Bei langsamem Erkalten scheidet sich die Säure in sehr schönen weissen Nadeln aus. Sie schmilzt bei 135° und ist schwefelfrei. Zur Analyse wurden zwei Präparate verschiedener Darstellung verwandt, das erste wurde im Vacuum-Exsiccator, das zweite bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für C₉H₁₄O₂.

Procente:	C 70.13,	H 9.09.
Gef.	» 69.81, 70.11,	» 9.54, 9.28.

Die Verbindung besitzt also dieselbe Zusammensetzung, C₉H₁₄O₂, wie die Lauronolsäure, welche Worringer¹⁾ in Fittig's Laboratorium durch Erhitzen von camphersaurem Baryt mit Wasser auf 200° dargestellt hat. Wir wollen daher unsere Säure vorläufig als Isolauronolsäure bezeichnen.

Von Wasser wird dieselbe schwer, von den meisten organischen Lösungsmitteln dagegen leicht aufgenommen. Sie ist unzersetzt flüchtig. Die Isolauronolsäure besitzt nur schwach sauren Charakter. Sie löst sich zwar sofort in kalten Lösungen von Natriumbicarbonat oder Ammoniumcarbonat und sie zersetzt auch beim Erwärmen Calcium- und Baryumcarbonat, indessen fällt Kohlensäure aus der kalten Lösung des Kalksalzes die freie Säure und kohlensauren Kalk. Das Kalksalz ist leicht löslich und krystallisiert beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator in sehr schönen langen Nadeln, deren Calciumgehalt annähernd der Formel C₉H₁₃CaO₂ + H₂O entsprach. Das Kaliumsalz ist undeutlich krystallinisch, leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol; das bei 140° getrocknete Salz enthielt 18.71 pCt K (ber. für C₉H₁₃KO₂ + H₂C, 18.57 pCt, K). Die Lösung der Säure in Ammoniak verliert beim Kochen die Base, und schliesslich geht dann auch die freie Säure mit den Wasserdämpfen fort. Die Säure scheint nur Salze mit starken Basen zu bilden und wollte die Darstellung eines Silber-, Kupfer- oder Bleisalzes nicht gelingen.

Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung wird die Isolauronolsäure ätherifizirt und zwar bildet sich ein chlorhaltiger öliger Aether von eigenthümlichem Geruch, wel-

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 27. 1

cher beim Verseifen leicht wieder die ursprüngliche Säure regenerirt. Beim Erhitzen mit rauchender wässriger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° bildet sich ziemlich viel Kohle, indifferentes Harz und eine geringe Menge einer krystallirten bromhaltigen Säure. Brom in Schwefelkohlenstoff wirkt sofort substituiren. Phosphorpentachlorid greift in trockenem Chloroform nicht an. Natriumamalgam verändert die Säure in wässriger alkalischer Lösung nicht.

Wir möchten uns das weitere Studium der Isolauronolsäure vorbehalten und müssen es einstweilen unentschieden lassen, ob dieselbe eine ungesättigte Säure oder vielleicht ein Lacton darstellt. Mit der letzteren Auffassung würde die Zusammensetzung des Kalium- und Calcium-Salzes gut harmoniren, sowie auch der schwach saure Charakter der Verbindung; ferner würde die Bildung eines halogenhaltigen Aethers sich durch die von Bredt¹⁾ beobachtete Aufspaltung von Lactonen durch Alkohol und Halogenwasserstoffsäuren erklären.

Im Widerspruch mit der Lacton-Natur steht bisher nur die leichte Löslichkeit der Verbindung in kalter Bicarbonatlösung.

Durch Schmelzen von sulfocamphylsaurem Kali mit 2 Th. Kali erhielt Kachler eine prächtig krystallisierte Verbindung, $C_9H_{12}O_2$, vom Schmp. 148° .

Dieselbe löst sich zwar in Alkalien, ist aber ausser Stande, mit Basen Salze zu bilden. Sie reducirt alkalische Kupfer- und Silberlösung in der Hitze.

Die Isolauronolsäure wirkt auf kochende Fehling'sche Lösung nicht ein, reducirt aber bei längerem Erwärmen ammoniakalische Silberlösung.

Weder Damsky noch Perkin gelang es die Verbindung $C_9H_{12}O_2$ Kachler's wieder zu erhalten; an Stelle derselben trat ein Isomeres auf, welches ausgeprägten Säurecharakter besass und bei 99° (D.) oder 108° (P.) schmolz.

Wir haben ebenfalls einige Versuche über das Verhalten der Sulfocamphylsäure gegen schmelzende Alkalien angestellt, haben dieselben aber mit Rücksicht auf die früher angekündigten Versuche von Perkin einstweilen nicht weiter verfolgt. Wir beobachteten, dass die Abspaltung der schwefligen Säure viel glatter durch Schmelzen mit Natron und wenig Wasser erfolgt, als wie mit Kali.

In beiden Fällen bildete sich etwas einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei $103-104^{\circ}$ schmolz und welche ein in heißem Wasser lösliches Silbersalz gab. Diese Säure ist also verschieden von der Isolauronolsäure und wahrscheinlich identisch mit der Säure $C_9H_{12}O_2$ von Damsky und Perkin.

¹⁾ Bredt, diese Berichte 19, 513.

Erhitzt man Sulfocamphylsäure mit Wasser und 5 Th. Brom im geschlossenen Rohr auf 100°, so spaltet sich Schwefelsäure ab und es bildet sich etwas einer in Aether löslichen, schwefelfreien bromhaltigen Säure, welche aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in weissen Krystallen vom Schmp. 181—182° anschiesst und deren genauere Untersuchung noch aussteht.

Lässt man zu einer im Wasserbad erwärmtten alkalischen Lösung von Sulfocamphylsäure eine vierprozentige Chamäleonlösung so lange hinzutropfen bis kaum mehr Entfärbung erfolgt, so findet sich in dem Oxydationsproduct Schwefelsäure, viel Essigsäure, welche durch Analyse des Silbersalzes constatirt wurde, und dann eine nicht unerhebliche Menge einer in Aether und in Wasser leicht löslichen schwefelfreien Säure, welche nicht flüchtig ist, im Vacuum allmählich krystallinisch erstarrt und welche sich von Oxalsäure durch die Leichtlöslichkeit des Kalksalzes unterscheidet.

Weit glatter scheint die Oxydation mittels Salpetersäure vom spec. Gew. 1.25 zu erfolgen. Kachler berichtet schon, dass sich dabei ausser Oxalsäure eine neue dreibasische Sulfosäure $C_7H_{12}SO_7$ bildet, in welcher er eine Sulfopimelinsäure vermutet. Wir haben die Versuche Kachler's wiederholt und beobachteten die Bildung einer geringen Menge — etwa 1.5 Procent — einer in Wasser und Aether leicht löslichen, schwefelfreien Säure, welche sich von der gleichzeitig entstandenen Oxalsäure durch die Leichtlöslichkeit ihres Kalksalzes trennen liess. Diese neue Säure krystallisiert sehr schön aus einem Gemisch von Essigäther und Ligroin. Sie schmilzt bei 198° unter lebhafter Gasentwicklung. In Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther leicht löslich, wird sie von Chloroform, Benzol und Ligroin nur schwer aufgenommen. Die bisher ausgeführten Verbrennungen stimmen annähernd zur Formel $C_6H_{10}O_5$. Das Hauptproduct der Oxydation der Sulfocamphylsäure mittels Salpetersäure bildet aber die schon von Kachler beschriebene, schön krystallisierte neue Sulfosäure. Zwei Analysen von schwefelsäurefreien Präparaten verschiedener Darstellung ergaben aber einen um ca. 2,5 pCt. niedrigeren Kohlenstoffgehalt und um etwa 1 pCt. höhern Schwefelgehalt, als der von Kachler aufgestellten Formel $C_7H_{12}SO_7$ entsprechen würde. Besser, wenn auch noch nicht genügend scharf, würden die von uns gefundenen analytischen Zahlen zur Formel $C_6H_{10}SO_7$ passen. Wir möchten indessen diese Formel ebenso wie die der oben erwähnten ätherlöslicher Säure $C_6H_{10}O_5$ (?) vom Schmelzpunkt 198° nur mit aller Reserve geben und uns eine Controlle derselben durch die Untersuchung von Salzen etc. vorbehalten.

Durch weitere Versuche hoffen wir Einiges zur Aufklärung der Constitution der Sulfocamphylsäure beitragen zu können. Aus dem Bisherigen ergibt sich nur soviel, dass die genannte Säure in der

That eine Sulfosäure ist und die Sulfogruppe (SO_3H) mittels Schwefel und nicht etwa mittels Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden enthalten muss. Das geht aus der grossen Beständigkeit derselben beim Kochen mit Salpetersäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure hervor, wodurch nur eine minimale Menge von Schwefelsäure abgespalten wird.

Anhangsweise sei schliesslich noch ein bequemes Verfahren mitgetheilt zur Darstellung der Anhydride der Camphersäure und anderer zweibasischer Säuren. Dasselbe beruht auf der Acetylierungs-Methode von Franchimont¹⁾. Man kocht die betreffende zweibasische Säure etwa 10 Minuten lang mit der äquimolekularen Menge Essigsäure-anhydrid, in welchem man ein erbsengrosses Körnchen Chlorzink gelöst hat. Man lässt erkalten und wäscht die erstarrte Krystallmasse successive mit Wasser, kalter Sodalösung und wiederum mit Wasser aus. So liessen sich Camphersäure und Phtalsäure bei Anwendung von je 20 g Substanz quantitativ in die Anhydride überführen, welche lufttrocken den richtigen Schmelzpunkt zeigten. Bei der Bernstein-säure wurden 86 pCt. der theoretischen Ausbeute an Anhydrid erzielt, nur wurde in diesem Fall wegen der geringeren Beständigkeit gegen Wasser das auskristallisierte Anhydrid nicht mit Wasser und Soda gewaschen, sondern abgesaugt und auf porösen Thonscheiben getrocknet; es besass dann den richtigen Schmelzpunkt.

Bekanntlich hat Anschütz²⁾ ebenfalls eine sehr bequeme Methode angegeben zur Ueberführung zweibasischer Säuren in ihre Anhydride, welche durch Erwärmen mit Acetylchlorid bewerkstelligt wird. Da sich dabei aber Essigsäureanhydrid bildet und dieses nicht so leicht fortzuschaffen ist als die bei unserem Verfahren als Nebenproduct gebildete Essigsäure, so dürfte das letztere vielleicht zur Darstellung solcher Anhydride zweibasischer Säuren den Vorzug verdienen, welche so beständig sind, dass sie durch kurzes Waschen mit kaltem Wasser nicht merklich verändert werden.

¹⁾ Franchimont, diese Berichte 12, 2059, vgl. auch Maquenne, Bull. Soc. Chim. t. 48, S. 54 u. S. 719, Ernig & Koenigs, diese Berichte 22, 1457 u. 1464.

²⁾ Anschütz, Ann. d. Chem. 229, S. 1.