

mehr als 2 g aus nicht ganz 3 g Rohlacton gewonnen. Beide gaben für Valerolactone stimmende Analysenwerthe:

Lacton aus Aethylidenpropionsäure (kryst. Ba-Salz) Procente: C 59.98, H 8.14.
 » » Propyldenenessigsäure (amorph. ») » 60.10, » 8.03.
 Berechnet auf $C_5H_8O_2$ » 60.00, » 8.00.

Auch diese Beobachtungen sprechen entschieden dafür, dass die Säure des krystallinischen Baryumsalzes die wahre Aethylidenpropionsäure ist. Die Propyldenenessigsäure liefert zwar auch dasselbe Valerolacton, aber infolge der dabei verlaufenden Verschiebung der Wasserstoffatome bedeutend langsamer.

176. WALTER THIEL: Ueber einige Derivate der Campholensäure.

(Aus des Verfassers Dissertation, Leipzig 1892, mitgetheilt von
 J. Wislicenus.)

[Eingegangen am 17. März, vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Die Campholensäure wurde im Jahre 1884 von H. Goldschmidt und R. Zürrer¹⁾ aus ihrem Nitril dargestellt, welches kurz zuvor von E. Naegeli²⁾ bei der Einwirkung von Chloracetyl auf das von ihm entdeckte Campheroxim gewonnen und als das Anhydrid des letzteren bezeichnet worden war. Dieses Nitril ist eine fast wasserhelle Flüssigkeit, welche nach ihren Entdeckern bei 216—218°, nach meinen Beobachtungen aber in ganz reinem Zustande bei 224° (uncorr.) siedet. Durch 100—120 stündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung geht es unter Ammoniakentwicklung in das Kaliumsalz der Campholensäure über, welches man durch öfteres Abdampfen mit Wasser von Alkohol befreit. Obgleich die Salzmasse sich dann klar in Wasser löst, enthält sie doch noch etwas Campholensäureamid (Isocampheroxim), welches die Darstellung der reinen Säure fast unmöglich macht. Ich babe daher die wässrige alkalische Lösung stets mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, bis dieser beim Verdunsten kein Amid mehr hinterliess, den gelösten Aether darauf durch Erwärmen in einer Schale verjagt und dann erst die Campholensäure durch Uebersättigen mit Schwefelsäure frei gemacht. Man erhält sie so als anfangs etwas bräunlich gefärbtes Oel, welches schon bei einmal wiederholtem Fractioniren vollständig zwischen 255 und 256° destillirt und bei der Analyse zur Formel $C_{10}H_{16}O_2$ sehr gut stimmende Zahlen gibt.

Campholen. Auffallenderweise löste sich diese Campholensäure in wässrigen Basen oder Alkalicarbonaten nie vollkommen klar auf,

¹⁾ Diese Berichte 17, 2070. ²⁾ ebenda 16, 2982.

sondern gab eine meist nur schwach getrübte Lösung, welche campherartig roch und beim Durchschütteln mit Aether an diesen eine geringe Menge eines unterhalb 140° vollständig flüchtigen Oeles abgab. Von diesem Oele lassen sich grössere Mengen darstellen, wenn man Campholensäure längere Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhält. Dabei entwickelt sich ständig leicht nachweisbare Kohlensäure. Die so theilweise zersetzte Säure giebt nun bei der Rectification einen Vorlauf, dessen Hauptmenge um 130° herum destillirt. Schüttelt man ihn mit verdünnter Natronlange, so bleibt ein neutrales Oel ungelöst, das in wenig Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet, vom Aether befreit und dann für sich rectificirt wurde. Fast alles ging nun zwischen 129 und 130.5° über und gab bei der Verbrennung Zahlen, welche zu der Formel $C_9 H_{16}$ führten.

Analyse: Ber. Procente: C 87.10, H 12.90.
Gef. » » 87.04, 87.14, » 12.60, 12.81.

Dieses Oel ist das reine Campholen, welches Zürrer nach einer Mittheilung Goldschmidt's¹⁾ bei der trocknen Destillation des campholensauren Calciums in nicht ganz reinem Zustande (Sdp. 130 bis 140° , C 86.55 pCt. und H 11.30 pCt.), gewonnen hatte. Ob es, wie Goldschmidt meint, mit dem Campholen aus Campholsäure identisch ist, kann nur durch eine genaue Vergleichung beider festgestellt werden. Sein Entdecker Delalande²⁾ giebt den Siedepunkt bei stimmenden Analysen- und Dampfdichtewerthen zu 135° , Kachler sogar zu $135-137^{\circ}$ an. Das Präparat des letzteren war allerdings noch ziemlich unrein, wie aus der Zusammensetzung (H 11.91) und der Dampfdichte 4.47 statt 4.34 (oder besser 4.28) hervorgeht.

Ich habe ebenfalls versucht, das Campholen aus campholensaurem Calcium durch trockne Destillation mit Natronkalk darzustellen und dafür 50 g des Salzes verwendet. Das ölförmige Destillat wog nur 6 g, siedete zwischen 90 und 200° und lieferte nach dem Erhitzen mit Natrium, welches lebhaft angegriffen wurde, 3.3 g eines zwischen 130 und 140° übergehenden Oeles, welches beim Rectificiren in Fraktionen von 2 zu 2 Grad aufgefangen wurde. Dieselben gaben bei der Verbrennung 87.04—87.63 pCt. Kohlenstoff und 10.91—11.35 pCt. Wasserstoff, waren demnach ebenfalls noch nicht rein.

Das reine Campholen ergab mit Hülfe des A b b e'schen Refractometers bei 14.5° als Refractionscoefficienten die Zahl 1.4445, als Dichte 0.8034, woraus sich das Molecularbrechungsvermögen zu 41.084 berechnet. Unter Benutzung der C o n r a d y'schen, für Natriumlicht ermittelten Werthe⁴⁾ der Atomrefractionen berechnet sich eine passende

¹⁾ Diese Berichte 20, 484. ²⁾ Ann. d. Chem. 38, 40.

³⁾ ebenda 162, 266. ⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 226.

Zahl nur unter der Annahme einer Doppelbindung in dem Moleküle des Campholens: $9 \cdot 2.501 + 16 \cdot 1.051 + 1.707 = 41.032$.

Das reine, bei $129 - 130.5^{\circ}$ siedende Campholen wird bei gewöhnlicher Temperatur von Brom unter Bromwasserstoffentwicklung heftig angegriffen. In Chloroformlösung bei -18° zusammengebracht, verbinden sich beide dagegen mit einander, und zwar wird durch 1 Mol. Campholen genau 1 Mol. Brom entfärbt. Bei -12° aber tritt in der hellen Lösung bereits Bromwasserstoffentwicklung ein. Aus dem Producte, auch durch Destillation mit Wasserdampf, einen definirbaren Körper, $C_9H_{14}Br$ oder C_9H_{14} , zu isoliren ist mir nicht gelungen.

Campholensäuredibromür. Bei Abwesenheit jeder Spur von Feuchtigkeit verbindet sich auch die Campholensäure mit genau einem Molekül Brom; sind dagegen die Ingredienzien und Lösungsmittel (Chloroform) nicht ganz wasserfrei, so entwickelt sich sofort Bromwasserstoff und man erhält schmierige Producte, aus denen reine Substanzen sich nicht wohl isoliren lassen.

Arbeitet man mit trocknen Materialien und setzt die Bromlösung unter Abkühlung auf -15° zu derjenigen der Säure, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des Chloroforms unter der Luftpumpe eine weissliche Krystallmasse, die sich aus leicht siedendem Petroläther ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt und bald den constanten Schmelzpunkt $96.5 - 97^{\circ}$ annimmt. Sie giebt bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_{10}H_{16}Br_2O_2$ sehr gut stimmen: C 36.47 (ber. 36.59), H 4.85 (ber. 4.88) und Br 48.69 (ber. 48.78) pCt. Diese Säure löst sich äusserst leicht in Benzol, Aether und Alkohol und wird durch Wasser unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Bei dem Versuche ihr Natriumsalz darzustellen, bildete sich nicht nur sofort Bromnatrium, sondern es entwickelte sich auch Kohlensäure unter Abscheidung eines bromhaltigen Oeles, aus welchem ein einheitlicher Körper aber nicht isolirt werden konnte.

Oxydation der Campholensäure. Die Campholensäure wird durch Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat und Chromsäuremischung, energisch angegriffen. Dabei tritt bemerkbare Erwärmung und bei Anwendung des letzteren Mittels Kohlensäureentwicklung ein. Führt man dann die Oxydation bis zum Aufhören der Gasentwicklung durch, so lässt sich mit Wasserdampf ein saures Destillat abtreiben. Die grüne rückständige Lösung giebt dann an Chloroform eine starke krystallinische, in Wasser leicht lösliche Säure ab, welche nach dem Verdunsten des Ausschüttelungsmittels als feste Masse hinterbleibt, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Chloroform in kleinen feinen Nadelchen, aus Wasser dagegen in grossen glasglänzenden Prismen anschiesst. Ihr constant gewordener Schmelzpunkt

lag zwischen 129 und 130.5°. Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_{10}H_{16}O_5$:

Ber. Procente: C 55.55, H 7.41.
Gef. » » 55.20, 55.44, » 7.24, 7.34.

Mit den Alkalien, Kalk und Magnesia lieferte die neue Säure sehr leicht lösliche Salze. Beim Austitiren mit Zehntelnormal-Kali zeigte sich für je 1 g derselben zur Neutralisation ein Bedarf von 0.5154 und 0.5102 g KOH. Die Säure ist daher zweibasisch, denn für diesen Fall berechnen sich $2 \text{ KOH} = 0.5185 \text{ g}$.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoul ergab bei Anwendung von 0.3243 g Substanz und 25.394 g Eisessig eine Schmelzpunktserniedrigung um 0.23° und damit das Molekulargewicht = 218, während es nach der Formel 216 sein soll.

Die Salze der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums sind ausserordentlich leicht löslich, schwerer das saure Ammonsalz, welches perlglänzende Blättchen bildet und das neutrale Baryumsalz. Letzteres, eine grob krystallinische Masse, entspricht der Formel $C_{10}H_{14}BaO_5 + H_2O$, denn es lieferte 4.72 und 4.69 statt 4.88 pCt. Krystallwasser und 37.29 und 37.02 statt 37.15 pCt. Baryum.

Die flüchtige Säure ist wahrscheinlich Essigsäure, da ihr aus einem Theile des Destillates dargestelltes Silbersalz ganz wie das Acetat krystallisiert und einen Silbergehalt besitzt, welcher dem dafür berechneten wenigstens am nächsten kommt. Derselbe wurde allerdings nur zu 62.83 und 63.02 statt 64.67 pCt. gefunden. Die Abweichung röhrt von einer geringen Beimengung von campholensaurem Silber aus etwas unoxydirt gebliebener und mit Wasserdämpfen ebenfalls flüchtiger Campholensäure her.

Diese krystallinische zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_5$ ist der α -Oxy-camphersäure von Hlasiwetz und Grabowski¹⁾ und der Camphansäure Wreden's²⁾ isomer, unterscheidet sich aber von beiden so wesentlich, dass sie sicher eine besondere Modification darstellt. Sie mag einstweilen als Isooxycamphersäure bezeichnet werden.

Sie ist übrigens weiterer Oxydation durch Chromsäuregemisch fähig und geht dabei in eine dreibasische Säure $C_9H_{14}O_6$ über, welche der Camphoronsäure isomer ist und daher vorläufig Isocamphoronsäure heißen mag.

Im Anfange stellte ich sie aus der Isooxycamphersäure (1 Mol.) durch 3 stündiges Kochen mit Chromsäuregemisch aus 1 Mol. Kaliumbichromat, später aus der Campholensäure durch einen Ueberschuss des Oxydationsmittels dar. Dabei entwickelte sich stets viel Kohlensäure. Beim nachherigen Abdestilliren mit Wasserdampf ging keine flüchtige Säure über, wenn von der Isooxycamphersäure ausgegangen

¹⁾ Ann. d. Chem. 145, 212—214.

²⁾ Ebenda 163, 333.

wurde. Die grüne Flüssigkeit wurde nun mit Chloroform ausgeschüttelt, welches unverändert gebliebene Isooxycampersäure (etwa $\frac{1}{4}$ der angewendeten Menge) aufnahm und beim Verdunsten hinterliess. Darauf gab die Oxydationslösung an Aether bei sehr sorgfältigem Extrahiren eine zweite Säure in einer Menge von fast 60 pCt. vom Ausgangsmaterial ab, welche direct den Schmelzpunkt 161—163° besass. Sie gab beim Auskochen mit Chloroform, in dem sie unlöslich ist, noch etwas Isooxycamphersäure ab und schmolz dann bei 165°. Sie lässt sich am besten aus warmer Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. umkristallisiren und bildet dann grosse wohl ausgebildete Prismen mit dem constant bleibenden Schmelzpunkte 166—167°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_6$.

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.57, 49.48, » 6.33, 6.33.

Molekulargewichtsbestimmung: Ber. für $C_9H_{14}O_6$.

218.

Gef. 222.9.

Bei der Titrirung wurden auf 0.1387 g der Säure 18.9 Zehntelnormal-Natron bis zur Neutralität verbraucht. Es geht daraus hervor, dass die Säure dreibasisch ist, denn für jene Quantität der Verbindung $C_8H_{11}(CO \cdot OH)_3$ berechnen sich 19.09 ccm Zehntelnormal-Alkali.

Das Baryumsalz wird von kaltem Wasser ziemlich leicht aufgenommen, scheidet sich aber beim Erhitzen der kalt gesättigten Lösung grossentheils als krystallinisches Pulver ab. Das Kupfer- und Silbersalz sind schwer filtrbare Niederschläge.

Beide durch Oxydation der Campholensäure gewonnene Säuren werden weiter untersucht, und ebenso ist das Stadium der Oxydationsproducte des Campholens begonnen worden. Vielleicht liefern letztere Ergebnisse, welche zur Ermittelung der Constitution der Campholensäure verwendbar sind und damit dann auch einiges Licht auf die noch immer unsichere Structur des Camphers werfen.

177. A. Hantzsch: Ueber einige Substanzen mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff.

(Eingegangen am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gelegentlich der Versuche zur Auffindung neuer geometrisch isomerer Stickstoffverbindungen wurden einige bisher noch nicht bekannte Substanzen von der allgemeinen Structurformel $\frac{X}{Y} > C:N:Z$ erhalten und theilweise auch nach neuen Methoden dargestellt. Die-