

Der im Cambialsaft der Coniferen neben Coniferin u. s. f. auftretende und wahrscheinlich auch in anderen Pflanzen vorkommende Zucker, Pinit, ist, wie L. Maquenne<sup>1)</sup> dargethan hat, der Monomethyläther eines Inosits. Inosit sollte durch die symmetrische Abspaltung von 3 Molekülen Wasser Phloroglucin, und Pinit unter Austritt von nur 2 Molekülen Wasser Dihydroiretol liefern, welches letztere wie die meisten dihydrirten Benzolderivate voraussichtlich 2 Atome Wasserstoff leicht verlieren und in Iretol übergehen wird.

Ganz abgesehen von diesen möglichen Beziehungen verdienen nach unserer Meinung Iretol und Phloroglucin die Aufmerksamkeit der Pflanzenphysiologen auch deshalb, weil die Fähigkeit beider Phenole, an den Reactionen der verschiedensten Art theilzunehmen, und die Leichtigkeit, mit welcher sie und ebenso ihre Substitutionsproducte in Ketone und organische Säuren zerfallen, sie besonders geeignet erscheinen lassen, bei den in dem Pflanzenorganismus erfolgenden Synthesen eine Rolle zu spielen.

Es sind die im Verlauf dieser Untersuchung nothwendig gewordenen grösseren Operationen in Paris in den Werkstätten von de Laire & Co., und die übrigen Versuche in dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden. Wir haben uns dabei der thatkräftigen, Unterstützung zuerst des Herrn Dr. Paul Krüger und später des Herrn Dr. Richard Schmidt zu erfreuen gehabt. Beiden Herren sagen wir für Alles, was sie zur Förderung unserer Untersuchung gethan haben, auch an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank.

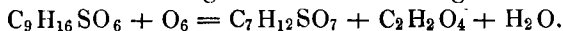
### 389. W. Koenigs und Julius Hoerlin: Ueber die Sulfocamphylsäure II.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wiss. zu München].

(Eingegangen am 5. August.)

Kachler theilt in seiner Abhandlung<sup>2)</sup> über Sulfocamphylsäure kurz mit, das er durch Oxydation dieses Camphersäurederivats mit Salpetersäure ausser Oxalsäure eine schön krystallisirte Säure erhalten habe, welche die Zusammensetzung und Constitution einer dreibasischen Sulfopimelinsäure resp. Sulfoisopropylbernsteinsäure,  $C_7H_{12}SO_7$ , zu haben scheine.

Er drückt die Entstehung dieser Säure durch folgende Gleichung aus:



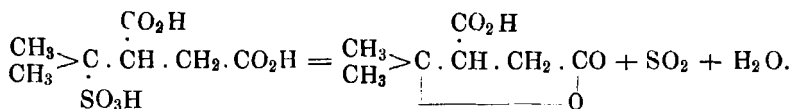
<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 22, 264.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 169, 181.

Wie schon früher<sup>1)</sup> angekündigt, haben wir diese Versuche von Kachler wiederholt und können nun seine Angaben im Wesentlichen bestätigen und durch einige weitere Beobachtungen ergänzen.

Als Hauptproduct der Oxydation der Sulfocamphylsäure mittels Salpetersäure erhielten wir die dreibasische Sulfosäure  $C_7H_{12}SO_7$ . Als wir diese Säure im Vacuum vorsichtig auf  $160-170^\circ$  erhitzen, beobachteten wir, dass dieselbe Wasser und schweflige Säure abspaltet und reichliche Mengen von Terebinsäure,  $C_7H_{10}O_4$ , bildet.

Da letztere Säure nun nach den eingehenden Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern als die  $\gamma$ -Lactonsäure einer Oxyisopropylbernsteinsäure betrachtet werden muss, so darf man die Säure  $C_7H_{12}SO_7$  in Uebereinstimmung mit Kachler's Vermuthung als eine Sulfoisopropylbernsteinsäure ansprechen. Die Spaltung derselben in Terebinsäure, schweflige Säure und Wasser lässt sich wohl am einfachsten durch folgende Formelgleichung ausdrücken:



In völlig analoger Weise zerfällt nach Henry<sup>2)</sup> die  $\gamma$ -Chlorbutter-säure bei der Destillation in Salzsäure und Butyrolacton.

Bekanntlich ist die Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) schon von Hlasiwetz und Grabowsky<sup>3)</sup> durch Schmelzen von Campher-säure mit Kali gewonnen worden, und hat daher die Entstehung einer Sulfoisopropylbernsteinsäure aus Sulfocamphylsäure nichts Ueber-raschendes.

Ausser der erstgenannten Säure und ausser einer kleinen Menge Oxalsäure und Schwefelsäure konnten wir auffallender Weise auch noch die Bildung von Dimethylmalonsäure constatiren, deren Menge etwa 5 pCt. der angewandten Sulfocamphylsäure ausmachte, während die Ausbeute an reiner Sulfoisopropylbernsteinsäure etwa 40 pCt. betrug.

Zur Oxydation wurde die Sulfocamphylsäure in Portionen von 25 g in langhalsigen Kolben mit 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.25 auf dem Wasserbad erwärmt. Als nach mehrstündigem Erhitzen die anfangs sehr lebhafte Reaction erlahmt war und kaum mehr rothe Dämpfe auftraten, wurde die Flüssigkeit in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und noch 2 Mal mit Wasser zersetzt und nochmals eingedampft. Darauf wurde die Masse in wenig Wasser gelöst und 12—14 Mal mit Aether ausgeschüttelt, welcher die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 816.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 101, 1158 und Bull. 45, 341.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 145, 207; vergl. auch Kachler, ib. 169, 168.

gebildete Oxalsäure und Dimethylmalonsäure aufnahm. Dieses Säuregemisch wurde nach dem Abdestilliren des Aethers in Wasser aufgenommen und durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk getrennt. Aus dem in kaltem Wasser leicht löslichen Kalksalz wurde die Dimethylmalonsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, mit Aether extrahirt und durch Umkrystallisiren aus einem heissen Gemisch von Essigäther und Ligroin gereinigt.

Die durch erschöpfendes Ausäthern von Oxalsäure und Dimethylmalonsäure befreite Lösung der Oxydationsproducte der Sulfocamphylsäure wurde mit Bleiacetat versetzt, bis die bei der Oxydation gebildete Schwefelsäure ausgefällt war. Die vom Bleisulfat filtrirte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die bei 100° getrockneten und gepulverten Krystalle wurden mit heissem Essigäther ausgezogen, welcher die etwa noch unveränderte Sulfocamphylsäure leicht löst, während er die Sulfoisopropylbernsteinsäure sehr viel schwerer aufnimmt.

#### Sulfoisopropylbernsteinsäure.

Dieselbe scheidet sich beim Verdunsten der kalten concentrirten wässrigen Lösung in grossen, farblosen, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen aus. Dieselben enthalten 3 Mol. Wasser, von welchen zwei beim Erhitzen auf 100° leicht entweichen, während das dritte Molekül erst bei höherer Temperatur und, wie es scheint, nicht ohne tiefergehende Zersetzung abgespalten wird.

Die lufttrockene Säure verlor bei 100° 12.72 resp 12.88 pCt. an Gewicht, für 2 Mol. Wasser berechnen sich 12.24 pCt. Die bei 100° getrocknete Säure wurde mit Bleichromat verbrannt; die Schwefelbestimmung wurde nach Carius bei 230° ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}SO_7 + H_2O$ .

Procente: C 32.56                      H 5.43,                      S 12.40.

Gef.        »        » 32.15, 32.57,        » 5.72, 5.42,        » 12.55, 12.88.

Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser sowie in absolutem Alkohol, schwerer in Eisessig und sehr schwer in Essigäther, Chloroform und Benzol. Sie schmilzt gegen 167° unter Zersetzung. Sie bildet leicht lösliche, nicht besonders charakteristische, neutrale und saure Salze. Wenn man die Lösung des leicht löslichen neutralen Barytsalzes durch Eindampfen soweit concentrirt, bis sich eine Haut auf der Oberfläche bildet, so erstarrt nach kurzem Stehen in der Kälte das Ganze zu einer amorphen milchweissen Masse, die sich einmal ausgeschieden nur allmählich wieder löst. Das Barytsalz enthält Krystallwasser und wurde daher zur Analyse auf 190—200° erhitzt. Das so getrocknete Salz löste sich in Wasser ebenfalls noch klar, wenn auch langsam, auf; es enthält 45.52 pCt. Ba (ber. für  $C_7H_9Ca_3SO_7$  46.44 pCt. Ba).

Zur Neutralisation der bei 100° getrockneten Sulfosäure wurde nahezu die für 3 Mol. Kali berechnete Menge  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge gebraucht unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Die Säure ist demnach dreibasisch.

Erhitzt man 4 g der bei 100° getrockneten Sulfoisopropylbernsteinsäure in einem kleinen Retörtchen, welches luftdicht mit einem vorgelegten Fractionirkolben verbunden ist und durch eine gutziehende Saugpumpe evacuirt wird, im Metallbad auf 160—170°, so entweicht unter lebhaftem Aufschäumen viel Wasser und schweflige Säure. In den oberen Theile der Retorte sublimiren allmählich einige schöne Krystalle, gleichzeitig geht mit dem Wasser eine geringe Menge Oel über, welches nach kurzem Stehen zum Theil krystallinisch erstarrt. Die Hauptmenge bleibt geschmolzen in der Retorte zurück und erstarrt beim Erkalten zu einer braun gefärbten krystallinischen Masse; Verkohlungs findet beim Erhitzen bis 170° gar nicht statt. Man löst den erkalteten Retortenrückstand in Soda, extrahirt die alkalische Lösung mit Aether und säuert darauf mit verdünnter Schwefelsäure an. Die ausgefallene Säure wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bis sie den constant bleibenden Schmelzpunkt 174° zeigt; sie ist schwefelfrei. Zwei Präparate von verschiedener Darstellung ergaben, im Vacuum-exsiccator getrocknet, bei der Verbrennung Zahlen, welche mit der Formel der Terebinsäure annähernd übereinstimmten.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_4$ .

Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef. » » 53.13, 52.97, » 6.80, 6.88.

Unsere Säure zeigt denselben Schmelzpunkt 174° und dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel, z. B. Wasser und Aether, wie die Terebinsäure. Ferner giebt sie ebenso wie diese nach dem Kochen mit Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure auf Zusatz von Silbernitrat ein schwer lösliches Silber-salz. Dasselbe wird von sehr viel kochendem Wasser gelöst und krystallisirt nach ein- bis zweistündigem Stehen in hellgrauen Nadeln aus. Das bei 100° getrocknete Salz besass annähernd den Silbergehalt des diaterebinsauren Silbers 55.96 pCt. resp. 56.00 pCt. Ag (ber. für  $C_7H_{10}Ag_2O_5$  55.38 pCt.).

Als wir die bei 174° schmelzende Säure langsam im Metallbad über 200° erhitzten, entwich reichlich Kohlensäure, welche durch Barytwasser nachgewiesen wurde, und es destillirte ein farbloses Oel über; in der Retorte blieb kaum ein nennenswerther Rückstand. Das übergegangene Oel wurde in Aether gelöst und mit Soda geschüttelt, welche geringe Mengen einer mit Wasserdampf flüchtigen, öligen (Brenzterebinsäure?) und einer nicht flüchtigen, krystallisirten Säure (Teraconsäure?) aufnahm. Die mit geglühter Potasche getrocknete

ätherische Lösung hinterliess nach dem Verjagen des Aethers ein Oel, welches annähernd den Siedepunkt des Isocaprolactons zeigte. Da die Menge desselben zu einer fractionirten Destillation nicht ausreichte, so wurde dasselbe mit Wasserdampf übergetrieben und das klare Destillat mit Barytwasser gekocht, durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und die eingeeengte Lösung des Barytsalzes mit Silbernitrat versetzt. Es fiel ein weisses Silbersalz aus, welches ähnlich wie oxyisocapronsaures Silber aus heissem Wasser in breiten Blättern krystallisirte. Leider war die Menge desselben nicht genügend zur Analyse.

Die qualitativen Erscheinungen bei der Destillation unserer Säure sind also dieselben, wie bei der Terebinsäure. Diese Säure giebt bei langsamer Destillation <sup>1)</sup> als Hauptzersetzungsproducte Kohlensäure und  $\gamma$ -Isocaprolacton neben wenig Brenzterebinsäure und Teraconsäure.

Bei vorsichtigem Erhitzen auf 160—170° scheint sich also die Sulfoisopropylbernsteinsäure der Hauptmenge nach zu spalten in Wasser, schweflige Säure und Terebinsäure. Aus der geringen Menge des bei dieser Reaction überdestillirten Oels krystallisirte eine in Wasser und Aether leicht lösliche schwefelfreie Säure aus, welche bei 137—138° schmolz. Die Ausbeute an reiner Terebinsäure betrug etwa 30 pCt. der angewandten Sulfoisopropylbernsteinsäure.

#### Dimethylmalonsäure aus Sulfocamphylsäure.

Dieselbe bildet sich, wie Eingangs erwähnt, als Nebenproduct bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure mit Salpetersäure und wurde in folgender Weise identificirt.

Zur Verbrennung wurde die bei 100° getrocknete Säure mit einer langen Schicht Kupferoxyd gemischt. Verbrennt man im Platinschiffchen, so erhält man leicht in Folge der plötzlichen Zersetzung der Säure zu niedrige Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8O_4$ .

	Procente: C 45.45,	H 6.06.
Gef.	» » 45.43,	» 6.62.

Das Silbersalz, durch Fällen des neutralen Kalksalzes mit Silbernitrat hergestellt, ist schwer löslich; zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_6Ag_2O_4$ .

	Procente: C 17.34,	H 1.73,	Ag 62.48.
Gef.	» » 17.19,	» 1.95,	» 62.29, 62.22.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, absolutem Alkohol, Aether und Essigäther, von Chloroform, Benzol und Ligroin wird sie nur schwer aufgenommen. Das neutrale Kalk- und Barytsalz sind in

<sup>1)</sup> Fittig & Bredt, Ann. d. Chem. 200, 58 u. 259; Bredt ib. 208, 55.

kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, und scheiden sich beim Erwärmen nicht gar zu verdünnter Lösung in weissen Blättchen aus, die sich beim Erkalten wieder lösen. In der verdünnten Lösung des neutralen Kalksalzes ruft Bleiacetat einen in Wasser unlöslichen, im Ueberschuss jedes der beiden Salze aber löslichen, amorphen weissen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen mit Wasser, ohne sich merklich zu lösen, in glänzende Schüppchen verwandelt.

Erhitzt man die Säure, so schmilzt sie gegen  $192-193^{\circ}$  und spaltet sich in Kohlensäure und Isobuttersäure, welch' letztere überdestillirt. Wir haben die so gewonnene Isobuttersäure zur Reinigung mit Wasserdampf überdestillirt und konnten sie durch den Geruch, die Eigenschaft ihres Kalksalzes, in heissem Wasser leichter löslich zu sein, als in kaltem, sowie durch die Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten Silbersalzes identificiren. Dasselbe enthielt 55.50 pCt. Silber (ber. 55.38 pCt. für  $C_4H_7AgO_2$ ).

Konnte nach alledem an der Identität unserer Säure mit Dimethylmalonsäure kaum mehr ein Zweifel bestehen, so haben wir diese Säure doch noch zum Vergleich auf synthetischem Wege dargestellt, da wir den Schmelzpunkt unserer Säure höher (bei  $192-193^{\circ}$ ) fanden, als er in der Literatur angegeben ist. Wir gewannen diese Säure leicht durch Erwärmen von Malonsäureäther, 2 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Natrium in Alkohol und spätere Verseifung mit alkoholischem Kali in ähnlicher Weise, wie Conrad<sup>1)</sup> die Diäthylmalonsäure dargestellt hat. Das Silbersalz der so gewonnenen Dimethylmalonsäure enthielt 62.39 pCt. Silber (ber. 62.43 pCt.).

Die synthetische Dimethylmalonsäure zeigte völlige Uebereinstimmung mit der von uns aus Sulfocamphylsäure erhaltenen Säure. Beide schmolzen gleichzeitig bei  $192-193^{\circ}$  unter Zersetzung. Uebrigens mag auch in diesem Fall, wie in andern, in welchen das Schmelzen unter Zersetzung stattfindet, der Schmelzpunkt durch das Tempo des Erhitzens beeinflusst werden.

Beide Säuren zeigten in ganz gleicher Weise das oben angeführte charakteristische Verhalten der neutralen Kalk- und Bleisalze. Die aus Sulfocamphylsäure gewonnene Säure ist also unzweifelhaft als Dimethylmalonsäure zu betrachten.

Die Bildung der Dimethylmalonsäure aus einem Derivat der Camphersäure erscheint nun höchst auffallend, da sie sich aus keiner der bisher aufgestellten Formeln dieser Säure erklären lässt und übrigens auch schwer in Einklang zu bringen ist mit der gleichzeitigen Bildung einer Sulfoisopropylbernsteinsäure von der von uns vorläufig aufgestellten obigen Constitutionsformel. Da es unwahrscheinlich ist, dass die Camphersäure 4 Methyle enthält, so müssen die beiden Methyle

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 204, 138.

in der Dimethylmalonsäure von der Isopropylgruppe des Camphers herrühren und das mittlere Kohlenstoffatom dieses Propyls müsste mit noch zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein. Der Campher müsste also die Gruppe  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix}$  enthalten. Ein derartige Atomgruppierung hat Wallach<sup>1)</sup> gerade auf Grund reichlicher Bildung von Dimethylmalonsäure bei der Oxydation mit Permanganat im Fenchon angenommen, welches ja in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Campher zeigen soll.

Nun ist aber die Menge der Dimethylmalonsäure, die bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure entsteht, eine so geringe, dass die Berechtigung zu so weittragenden Schlussfolgerungen doch sehr zweifelhaft erscheint. Ist doch eine Umlagerung keineswegs ausgeschlossen bei dem Uebergang der Camphersäure in Sulfocamphylsäure, welcher sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade vollzieht.

Bisher ist meines Wissens weder aus dem Campher noch aus der Camphersäure, noch aus einem sonstigen dem Campher nahestehenden Derivat Dimethylmalonsäure erhalten worden. Immerhin schien es mir möglich, dass man unter den zahlreichen Oxydationsproducten des Camphers oder ihm nächstehender Derivate eines antrifft, in welchem sich die Gruppe  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix}$  oder doch ein quaternär gebundenes Kohlenstoffatom nachweisen lässt, und habe ich deshalb dahin zielende Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. Bernhart in Angriff genommen.

### 390. Robert Otto: Zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Gegenwart des Wassers.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. August.)

Nach einer kürzlich in der Chemiker-Zeitung erschienenen Mittheilung<sup>2)</sup> über die Verhandlungen der Chemischen Gesellschaft zu London wurde in der Sitzung vom 4. Mai d. J. von H. Brereton Baker über Versuche Bericht erstattet, die den »Einfluss der Feuchtigkeit auf das Zustandekommen chemischer Reactionen« darthun sollten. Nachdem Baker bereits früher gezeigt hatte, dass sowohl Kohle als auch Schwefel und Phosphor bei möglichstem Abschluss von Feuchtig-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 263, 134.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 17, 745.