

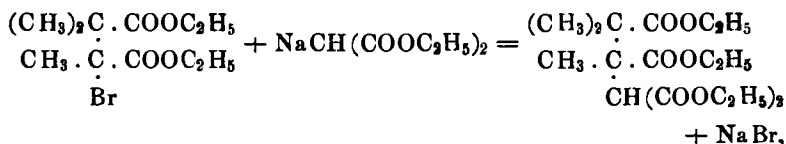
Mittheilungen.

291. Gust. Komppa: Versuche zur synthetischen Darstellung der Camphoronsäure und ihrer Abkömmlinge.

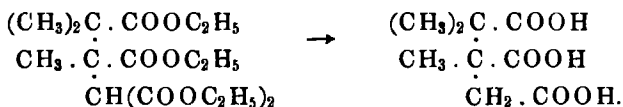
[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Schon seit längerer Zeit mit den synthetischen Versuchen in der Campherreihe beschäftigt, bin ich zu der Ansicht gekommen, dass eine Säure, die die von Bredt angegebene Formel der Camphersäure, resp. Norcamphersäure besitzen sollte, durch die bis jetzt bekannten Reactionen nicht oder wenigstens erst nach ungewöhnlich grossen Schwierigkeiten zu erhalten wäre. Zu demselben Resultate sind auch andere Fachgenossen, wie die HH. Auwers, Perkin jun., A. Meyenberg etc., die sich mit dem gleichen Thema beschäftigt haben, gekommen, wie ich meistens auf Privatwegen erfahren habe. Ich habe daher angefangen, Versuche anzustellen, um die Bredt'sche Camphoronsäure synthetisch zu erhalten, da das Verhältniss zwischen den Constitutionen der Camphoronsäure und Camphersäure schon ziemlich sichergestellt ist. Zu diesem Zwecke beabsichtigte ich, Bromtrimethylbernsteinsäureester auf Natriummalonsäureester einwirken zu lassen:

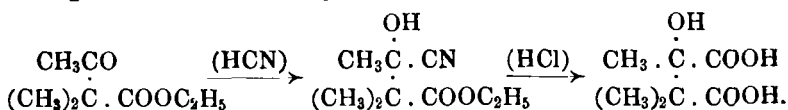


um aus dem so erhaltenen Ester dann durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung die Camphoronsäure zu erhalten:



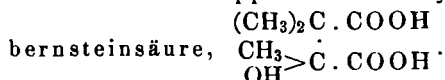
Bei der Bromirung der Trimethylbernsteinsäure erhielt ich aber Resultate, über welche ich später berichten will, welche mich zwingen, eine andere Methode zur Darstellung der Bromtrimethylbernsteinsäure resp. deren Ester ausfindig zu machen. Zu diesem Zwecke habe ich erst Oxytrimethylbernsteinsäure synthetisch darzustellen versucht, um dann das Hydroxyl durch Halogen zu ersetzen. Ich erhielt nun wirklich die genannte Oxysäure in ziemlich guter Ausbeute durch

Addition von nasc. Blausäure zum Dimethylacetessigester und Verseifung des entstandenen Oxynitrils mit conc. Salzsäure:



Diese Säure, die ich nun zusammen mit Hrn. Stud. A. Bergroth genauer untersucht habe, ist auch deshalb von besonderem Interesse, weil Tiemann¹⁾ im vorigen Jahre dieselbe Säure unter den Oxydationsproducten des Pinens, resp. der Pinonsäure und α -Campholensäure, zu erhalten glaubte. Hr. Tiemann hält auch die von J. Kachler²⁾ bei der Oxydation des Camphers erhaltene Säure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ oder $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ für Oxytrimethylbernsteinsäure. Es wäre jetzt sehr leicht, die Tiemann'sche Säure — durch Darstellung der gut charakterisirten Derivate der Säure, insbesondere durch das Tolil, dessen Acetylderivat oder durch das Anil — mit meiner synthetischen Säure zu identificiren.

A. Bergroth und Gust. Komppa: Ueber Oxytrimethyl-



Bei der Darstellung der Oxytrimethylbernsteinsäure erhielten wir die beste Ausbeute durch folgendes Verfahren: In einer starkwandigen Flasche wurden 18 g Dimethylacetessigester in ca. 40 g Aether gelöst, diese Lösung mit 9.2 g ($1\frac{1}{4}$ Mol.) pulv. Kaliumcyanid (98 bis 99 pCt.) versetzt und zu dieser mit Eis abgekühlten Mischung 11.4 ccm 37 pCt. ($1\frac{1}{4}$ Mol.) Salzsäure in kleinen Portionen zugefügt und jedesmal tüchtig umgeschüttelt. Die fest verschlossene Flasche lässt man dann ca. eine Woche stehen. Die ätherische Lösung wird abgegossen und noch einmal mit denselben Quantitäten Kaliumcyanid und Salzsäure auf gleiche Weise behandelt.

Die abgegossene ätherische Lösung wird jetzt unter Abkühlung mit ca. zweifacher Menge conc. Salzsäure versetzt, über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und erst darauf in einem mit langem Luftkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade allmählich einen ganzen Tag erhitzt, am Ende im Wasserbade eingesenkt. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade ganz zur Trockne eingedampft und in einem Soxhlet-Apparat mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die zurückgebliebene rohe Säure in heissem Wasser gelöst, durch Filtriren von etwas ungelöstem Oel befreit und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Im Vacuum über Schwefelsäure erstarrt sie zu einer

¹⁾ Diese Berichte 28, 1351 und 2173.

²⁾ Ann. d. Chem. 191, 153.

gelblichen Krystallmasse, die 13.7 g wog und schon aus ziemlich reiner Oxytrimethylbernsteinsäure bestand, da das aus derselben durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz mit der Theorie gut übereinstimmende Werthe gab.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_5Ag_2$.

Procente: Ag 55.38.
Gef. » » 55.34.

Ganz rein erhält man sie durch mehrmalige Umkrystallisation aus kochendem Essigäther, wobei jedoch sehr viel Material verloren geht. Auch ist die ganze Operation ungewöhnlich zeitraubend. Zweckmässig ist es auch, bei der Krystallisation leicht kochendes, trocknes Ligoïn tropfenweise zuzufügen. So dargestellt bildet sie wasserhelle rhombische Krystalle, deren Schmelzpunkt mit der Schnelligkeit des Erhitzens auf folgende Weise variiert: 10 Sec. pro 1° $155-156^\circ$ und 5 Sec. pro 1° $158-159^\circ$ ¹⁾. Beim Erhitzen im Capillarrohr scheint sie bei ca. $190-200^\circ$ Wasser abzuspalten, dies geschieht aber nicht bei einer genau bestimmbaren Temperatur.

Tiemann (loc. cit.) giebt für die aus Benzol umkrystallisirte Säure den Schmelzpunkt 141° an und Kachler'sche (l. c.) aus Wasser umkrystallisirte Säure schmolz bei 145° . Aus Wasser bekommen wir wieder eigenthümlich in kugeligen Aggregaten vereinigte rhombische Tafeln, die höchstens bei $156-157^\circ$ ($5''$ pro 1°) schmelzen, und nicht »kugelige Aggregate sehr feiner Nadeln« wie Kachler. Weiter hat Kachler angegeben, dass die Baryumsalzlösung seiner Säure mit Kupferacetatlösung eine Fällung giebt; wir haben dagegen weder aus dem Ammoniumsalz noch aus dem Baryumsalz unserer Säure mit demselben Fällungsmittel einen Niederschlag erhalten, und da die obengenannten Verfasser keine weitere Charakterisirung ihrer Säuren gegeben haben²⁾, kann man nicht mit Sicherheit sagen, ob die drei Säuren identisch sind oder nicht.

¹⁾ Wir haben später, als das Manuscript schon fertig lag, die Beobachtung gemacht, dass der Schmelzpunkt nach einigem Stehen sinkt, so schmolz z. B. die obige Säure nach zwölfstündigem Verweilen im Exsiccator bei 151° ($10'$ pro 1°), obgleich die ausgeführte Analyse keinen Unterschied in der Zusammensetzung bemerken liess. Nach noch längerem Stehen sank der Schmelzpunkt noch mehr. Auch kam es einigemal vor, dass eine Säure höher vor einer Umkrystallisation aus Essigsäure schmolz, als nach derselben. Vorläufig glauben wir, dass diese Abnormität auf einer minimalen Anhydrisirung beruht, was bei einer Säure mit so vielen Alkylgruppen leicht verständlich ist. Wir werden diese Verhältnisse künftighin genauer untersuchen.

Die schon ziemlich reine Säure kann man noch bequemer als aus Essigäther aus heissem Wasser umkrystallisiren, trotzdem sie darin so leicht löslich ist, wie wir auch später gefunden haben.

²⁾ Tiemann fügt indessen hinzu, dass seine Säure mit Jodwasserstoffsäure erhitzt Trimethylbernsteinsäure giebt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_5$.

Procente: C 47.73, H 6.82.

Gef. » » 47.55, » 6.60.

Die Oxytrimethylbernsteinsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und in heissem Essigäther, etwas schwerer in kaltem Essigäther und Aether, sehr schwer löslich in heissem Benzol und unlöslich in Lignoïn.

Die Lösung des Ammoniumsalzes, welches letztgenannte in Wasser sehr leicht löslich ist und flache, concentrische Nadeln bildet, giebt:

mit Silbernitrat einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher in kaltem ebenso wie in heissem Wasser unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser wird er zersetzt;

mit Kupferacetatlösung keine;

mit Kupfersulfatlösung dagegen nach einiger Zeit eine blaugrüne, krystallinische Fällung;

mit Eisenchlorid nach kurzer Zeit eine gelbbraune, gallertartige Masse;

mit Calciumchlorid weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung;

mit Bleinitratlösung in der Kälte keine, nach dem Aufkochen aber einen weissen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag. Diese ist die meist charakteristische, qualitative Reaction der Oxytrimethylbernsteinsäure.

Calciumsalz. Die wässrige Lösung der Säure wurde mit überschüssigem Calciumcarbonat erwärmt und längere Zeit stehen gelassen. Das Filtrat giebt nach dem Concentriren und Kochen einen weissen Niederschlag von der Formel $C_7H_{10}O_5Ca + \frac{1}{2}H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_5Ca + \frac{1}{2}H_2O$.

Procente; H_2O 4.04. .

Gef. » » 4.16, 4.10.

Calciumbestimmung: Ber. für $C_7H_{10}O_5Ca$.

Procente: Ba 18.60.

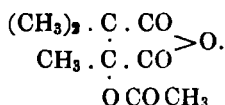
Gef. » » 18.35.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, geht aber nach längerer Berührung damit in Lösung, wobei es offenbar Krystallwasser aufnimmt und in ein leicht lösliches, mehr Krystallwasser enthaltendes Salz übergeht. Lässt man dagegen das Filtrat langsam abdunsten, so trocknet es nur zu einer spröden, glasigen Masse ein, welche in Wasser sehr leicht löslich ist.

Einwirkung des Acetylchlorids auf die Säure.

Lässt man die Säure längere Zeit mit dem Acetylchlorid im Ueberschuss stehen oder kocht man sie damit eine kürzere Zeit,

dampft dann das überschüssige Acetylchlorid und die gebildete Essigsäure im Vacuum ab und kocht den pulverisirten Rückstand mehrmals mit Ligroin aus, so krystallisiren beim Erkalten aus der Ligroinlösung schöne flache concentrische Nadeln. Der neue Körper schmilzt bei 68° und ist ein acetylirtes Anhydrid:



Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ (gew. Anhydrid).

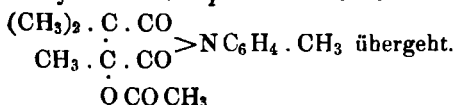
Procente: C 53.16, H 6.33.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ (Acetylanhydrid).

Procente: C 54.00, H 6.00.

Gef.: » » 54.14, » 5.86.

Dass dem Körper die angeführte Constitution wirklich zukommt, haben wir auch dadurch bewiesen, dass er durch Behandlung mit *p*-Toluidin in Benzollösung in eine Verbindung übergeht — welche nach Untersuchungen von Anschütz und Auwers eine Tolilsäure sein muss — die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das Acetylderivat des *p*-Tolils vom Schmelzp. 131° (siehe weiter unten):

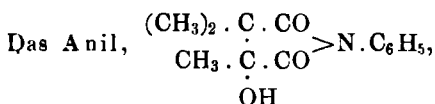


Beim Auslaugen des Einwirkungsproductes von Acetylchlorid auf die unreine Säure mit heissem Ligroin (siehe oben) erhielten wir einen Rückstand, der aus heissem Wasser umkrystallisirt feine Nadelchen bildet, die bei 142° schmelzen. Der gleiche Körper bildet sich auch, wenn man das Einwirkungsproduct von Acetylchlorid auf unreine Säure direct in wenig Wasser giesst und die durch Reiben mit einem Glasstabe erstarrte Masse aus heissem Wasser krystallisirt. Dabei geht wohl das zugleich entstandene Acetylanhydrid ganz einfach in die ursprüngliche Säure über, welche in der Mutterlauge bleibt, wogegen nur der neue Körper auskrystallisirt. Bei der Analyse hat der Körper folgende Werthe gegeben:

Analyse: I. Gef. Procente: C 54.30, H 6.5.

II. » » » 54.80, » 6.8.

Was der Körper für eine Zusammensetzung besitzt, haben wir noch nicht ermittelt; aus ganz reiner Säure entsteht aber davon gar nichts. In Sodalösung löst er sich leicht — jedoch ohne Kohlendioxydentwicklung — und wird aus dieser Lösung unverändert ausgefällt. Er scheint auch unverändert destillirbar zu sein.



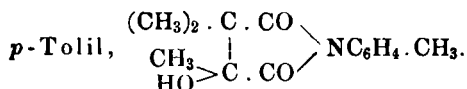
wurde dargestellt durch Kochen der Oxysäure mit überschüssigem Anilin. Nach dem Verreiben der erstarrten Masse mit verd. Salzsäure und einmaligem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol besass die Substanz schon einen constanten Schmelzpunkt 145°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$.

Procente: N 6.01.

Gef. » » 6.40.

Das Anil bildet kleine Nadeln, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser und Ligroin leicht löslich sind.



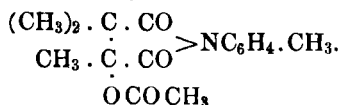
Durch Kochen der Oxytrimethylbernsteinsäure mit *p*-Toluidin bis kein Wasser mehr abgeht, und durch Verreiben mit verd. Salzsäure erhält man das Tolil, welches aus Alkohol umkrystallisirt schöne Nadeln bildet, die bei 185° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$.

Procente: C 68.02, H 6.88.

Gef. » » 67.77, » 6.86.

Behandelt man das *p*-Tolil in der Kälte oder Wärme mit überschüssigem Acetylchlorid, so erhält man einen aus heissem Alkohol sehr schön krystallisirenden Körper — flache Nadeln — der bei 131° schmilzt und ein acetylirtes *p*-Tolil¹⁾ ist, von der Formel:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$.

Procente: C 66.44, H 6.57.

Gef. » » 66.05, » 6.63.

Die beiden letztgenannten Körper sind in kaltem Alkohol schwer, in heissem viel leichter löslich (doch schwieriger löslich als das Anil), die sehr leicht krystallisiren und die man auch aus sehr unreiner Säure durch einmaliges Krystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhält. Sie sind daher für den Nachweis und für die Identificirung

¹⁾ Nachschrift. Die Einwirkung von Alkalien auf das Acetyltolil (131°) hat etwas eigenthümliche Resultate gegeben, welche Reaction, ursprünglich auf Bitte des Hrn. K. Auwers ausgeführt, später genauer verfolgt wird, da sie bis jetzt nur ganz oberflächlich untersucht ist.

der Oxytrimethylbernsteinsäure ganz besonders geeignet. Auch die Ueberführung des Tolils in dessen Acetylverbindung geht sehr leicht von statten.

Bei dem Esterificiren der Säure mit Salzsäure und Alkohol, auch nach E. Fischer's neuer Methode, habe ich bis jetzt schlechte Ausbeuten bekommen, welche in Anbetracht der Anhäufung mehrerer Alkyle und der Oxygruppe leicht verständlich ist, weshalb ich die Esterification durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz ausgeführt habe. Ueber diese und die Substitution des Hydroxyla mit Halogen und dessen weitere Einwirkung auf Malonsäureester resp. auf Cyanessigäther und Malonitril werde ich in nächster Mittheilung berichten.

Helsingfors. Laboratorium des Polytechnicums.

292. Erwin Rupp: Ueber die perhalogenirten Phtalsäuren und das Hexajodbenzol.

(Eingegangen am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bekanntlich liefert die Tetrachlorphtalsäure, obwohl sie als di-orthosubstituirte Säure durch Alkohol und Salzsäure schwer esterificirbar sein sollte, mit diesen Agentien schon in der Kälte einen Monoester. Sie nimmt dadurch eine Ausnahmestellung ein, welche von V. Meyer durch ihre Neigung zur Anhydridbildung erklärt worden ist.

Es schien nun von Interesse die perhalogenirten Tere- und Iso-phtalsäuren in gleicher Weise zu untersuchen; da sie keine Anhydride bilden, war hier ein normales Verhalten, d. h. Ausbleiben der Esterbildung, zu erwarten.

Ich habe diese Säuren auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Victor Meyer dargestellt und auf ihr Verhalten untersucht.

In der That geben dieselben mit Salzsäure und Alkohol keine Ester.

Gleichzeitig stellte ich auch die noch nicht beschriebene Tetra-jod-o-phtalsäure dar, welche analog der Chlorphtalsäure Ester liefert.

Tetrabromterephthalsäure, $C_6Br_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} & 1 \\ & \text{COOH} & 4 \end{smallmatrix}$, wurde gewonnen durch Oxydation von Tetrabrom-*p*-xylol. Die allgemein üblichen Verfahren vermochten keine oder eine nur sehr unvollständige Umwandlung des Bromxylols herbeizuführen, diese verlief hingegen in gewünschter Weise mittels einer combinirten Oxydationswirkung von Kaliumpermanganat und Salpetersäure.