

## 438. W. A. Noyes: Ueber die Camphersäure.

[III. Abhandlung.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 1. October.)

Nach der Formel von Tiemann<sup>2)</sup> für die Camphersäure würden dihydroaminocampholytische Säure und Aminolauronsäure je eine secundäre Carboxylgruppe haben. Sie sollten daher etwa dieselbe Esterificierungsgeschwindigkeit zeigen. Die Versuche haben aber ergeben, dass bei dreistündigem Kochen mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure zehnmal soviel der dihydroaminocampholytischen Säure als von der Aminolauronsäure in den Ester übergeführt wird. Es scheint hierdurch bewiesen, dass das Carboxyl der dihydroaminocampholytischen Säure secundär, dasjenige der Aminolauronsäure tertiär ist. Ich habe schon früher<sup>3)</sup> den Beweis gegeben, dass das Hydroxyl der dihydrohydroxycampholytischen Säure tertiär ist, aber es scheint von Tiemann nicht berücksichtigt zu sein.

Aus dem Aethylester der Aminolauronsäure werden durch salpetrige Säure die Ester der Isolauronsäure<sup>4)</sup> und der Hydroxylauronsäure gebildet. Die letztere ist eine träge Flüssigkeit, welche in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}(OH)COOH$ 

Procente: C 62.79, H 9.30.

Gef. » » 62.39, 62.69, » 9.51, 9.09.

Das Kupfersalz bildet ein hellgrünes, sehr schwer lösliches Pulver, welches, an der Luft getrocknet, ein Molekül Krystallwasser enthält.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{15}O_3)_2Cu + H_2O$ .Procente:  $H_2O$  4.25.

Gef. » » 4.16, 3.96.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{15}O_3)_2Cu$ .

Procente: Cu 15.88.

Gef. » » 16.00, 15.73.

Hydroxylauronsäure wird durch die Beckmann'sche<sup>5)</sup> Chromsäuremischung in der Kälte sehr leicht oxydirt unter Bildung von einem Keton und Abspaltung von Kohlendioxyd. Sie scheint daher eine  $\beta$ -Hydroxysäure zu sein und durch Oxydation in eine  $\beta$ -Keton-säure, welche zersetzlich ist, übergeführt zu werden. Das Carboxyl ist auch secundär, wie aus dem Esterificierungsversuche mit dihydroaminocampholytischer Säure ersichtlich. Man kann eine einfache Erklärung dieser Thatsachen nicht ohne die Annahme geben, dass das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 547.<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1087.<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 548.<sup>4)</sup> Die allocampholytische Säure von Walker, Journ. Chem. Soc. 67, 341. Diese Berichte 28, 549, 553.<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 250, 325.

Hydroxyl in der Hydroxylauronsäure der Aminogruppe in der Aminolauronsäure und auch einer der Carboxylgruppen in der Camphersäure entspricht; auch das Hydroxyl der Säuren, welche dem Campholacton, Isacampholacton<sup>1)</sup> und der Camphansäure entsprechen, ist mit einem anderen Kohlenstoffatome gebunden als die Aminogruppe der Aminolauronsäure und das Carboxyl der Camphersäure. Diese Lactone sind ohne Frage  $\gamma$ -Lactone, aber nichtsdestoweniger ist die Camphersäure ein Derivat der Bernsteinsäure und nicht der Glutarsäure.

Dass die ciscampholytische Säure<sup>2)</sup> eine  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure ist, habe ich auch durch einen neuen, unbestreitbaren Beweis gezeigt. Diese Säure wird durch Amylalkohol und Natrium in dihydrociscampholytische Säure übergeführt. Aus dieser war die  $\alpha$ -bromdihydrociscampholytische Säure nach der Methode von Baeyer<sup>3)</sup> und Aschan<sup>4)</sup> bereitet. Mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte giebt diese die ciscampholytische Säure quantitativ zurück.

Wenn die Armstrong-Wallach'sche Formel für die Camphersäure die richtige ist, so wird ciscampholytische Säure eine  $\Delta^1$ -Tetrahydro-

xylylsäure,  $C_8H_7 \begin{cases} \text{CH}_3 & (1) \\ -\text{CH}_3 & (3) \\ \text{CO}_2H & (4) \end{cases}$ , sein. Um diese Frage zu prüfen, wurde

die Hexahydroxylylsäure aus der Xylylsäure durch Amylalkohol und Natrium bereitet, und diese in die  $\alpha$ -Bromhexahydroxylylsäure übergeführt. Letztere giebt mit alkoholischer Kalilauge meistens flüssige Säuren und nur sehr wenig einer Säure, welche bei etwa 100° schmolz. Es wird hierdurch sehr unwahrscheinlich, dass jene Formel der Camphersäure die wahre ist.

Das Amid<sup>5)</sup> der dihydrociscampholytischen Säure wird durch unterbromigsaures Natrium in ein Amin,  $C_8H_{13}NH_2$ , übergeführt, welches bei 156.5° siedet und ein spezifisches Gewicht  $d_{20}^{20} = 0.8431$  besitzt. Durch salpetrige Säure wird dieses Amin unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich  $C_8H_{14}$ , und eines secundären Alkohols,  $C_8H_{15}OH$ , zersetzt. Dieser Alkohol wurde mit der Beckmann'schen Chromsäuremischung in ein Keton übergeführt und daraus das Oxim bereitet. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Prismen, hat einen Geruch gleich dem des Campheroxims und schmilzt bei 112—113°.

Kipping<sup>6)</sup> giebt den Schmelzpunkt des Oxims des Dimethyl-(1.3)-cyclohexanons (2) zu 114—115° an. Zelinsky<sup>7)</sup> giebt aber

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 553. Amer. Chem. Journ. 17, 432, 434.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 17, 423.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 245, 175.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 271, 265.

<sup>5)</sup> Der experimentelle Theil dieser Versuche wurde durch E. B. Harris ausgeführt.

<sup>6)</sup> Journ. Chem. Soc. 67, 351.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 28, 781.

einen Schmelzpunkt von 104—105° an. Wir haben auch das Oxim auf andere Weise bereitet und einen Schmelzpunkt von 120—122° beobachtet. Möglicherweise war jedes dieser Oxime eine Mischung von Stereoisomeren. Es ist auch möglich, aber noch nicht bewiesen, dass das Keton aus der ciscampholytischen Säure ein Dimethyl-(1.3)-cyclohexanon-(2) ist. Die Bereitung der  $\Delta^1$ -Tetrahydroxylylsäure aus

benachbarter Xylylsäure,  $C_6H_7 \begin{array}{l} \swarrow CH_3 \text{ (1)} \\ \searrow CO_2H \text{ (2)} \\ CH_3 \text{ (3)} \end{array}$ , wird den entscheidenden

Beweis geben. Diesbezügliche Versuche sind schon im Gange, und ich bitte, dass dieses Kapitel einige Zeit lang mir überlassen werde.

Die Einzelheiten dieser Versuche und die ausführliche Discussion der Resultate werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, U. St. A., 19. August 1896.

Rose Polytechnic Institute.

#### 439. Carl Goldschmidt: Ueber einige Derivate des Piperonals.

(Eingegangen am 12. October.)

Die Condensationsproducte des Piperonals mit Paraphenetidin und unsymmetrischem Methylphenylhydrazin habe ich bereitet, um ihre Wirkung auf den menschlichen Organismus zu prüfen.

Das Piperonalmethylphenylhydrazon entsteht, wenn molekulare Mengen von Piperonal und as. Methylphenylhydrazin im Oelbad auf 150° erhitzt werden; man giesst das Reactionsproduct in verdünnte Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um; weisse Nadeln vom Schmp. 85°, unlöslich in Wasser.

Der Körper ist nicht giftig, hat aber keine antineuralgischen Eigenschaften wie das Methylphenylhydrazon des Salicylaldehyds.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O_2$ .

Procente: C 70.86, H 5.51, N 11.02.

Gef. » » 70.44, » 5.69, » 11.11.

In gleicher Weise wurde das Piperonalparaphenetidin bereitet; weisse, glänzende Blätter vom Schmp. 105°, unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Solventien.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}NO_3$ .

Procente: N 5.20.

Gef. » » 5.12.

Der Körper besitzt geringe Giftigkeit und ist ein sehr langsam wirkendes Antipyreticum; er besitzt auch ganz schwach hypnotische Eigenschaften; jedenfalls zerfällt er im Organismus.