Zur Kenntniss der Camphersäure;

von *Felix Wreden* *), Magistrant.

(Eingelaufen den 7. Juni 1872.)

I. Ueber die Bereitung, Basicität und eine neue isomere Modification, die Mesocamphersäure.

Da nach dem umständlichen üblichen Bereitungsverfahren der Camphersäure die Ausbeute keine erhebliche **) und erstere ihrer Kostbarkeit halber der Untersuchung wenig zugänglich ist, so erlaube ich mir über ein modificirtes, weniger umständliches Verfahren, welches die doppelte Ausbeute liefert, zu berichten.

Eine Lösung von je 150 Grm. Campher ***) in 2 Liter Salpetersäure von 1,27 spec. Gewicht (2 Vol. käuflicher Säure mit 1 Vol. Wasser verdünnt) wird in eigens zu diesem Zweck hergerichtete zwiebelförmige enghalsige Setzkolben von circa 8 Pfd. Inhalt gegeben. In den Hals des Kolbens wird ein am unteren Ende verjüngtes Glasrohr von gleichem Durchmesser gesetzt, dessen anderes unter einem rechten Winkel gebogenes Ende direct in den Zug mündet, die Verbindungsstelle von Kolben und Luftkühler wird mittelst einer Papierhülse mit Gyps vergossen; man erwärmt im lebhaft siedenden Wasserbade so lange, bis die Dämpfe im Luftkühler nur schwach gefärbt erscheinen, was bei angegebenen Verhält-

*) Aus dem Journal der russischen chemischen Gesellschaft, Originalmittheilung des Verfassers.

**) Nach Schwanert (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 400) aus 40 Grm. Campher 10 Grm. Säure.

***) Campher löst sich in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung als ölige Verbindung.

nissen nach circa 50 stündigem Erhitzen einzutreten pflegt. Aus 1,5 Kilogramm. Campher habe ich 725 bis 805 Grm. durch Umwandlung in das Natronsalz und einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte Camphersäure erhalten. Die Vortheile dieses Verfahrens sind :

1) Vollständige Ausnutzung und folglich Oeconomie der Salpetersäure.

2) Der Präparator wird nicht von den salpetrigen Dämpfen belästigt.

3) Die Oxydation geht ohne besondere Aufsicht von Statten.

4) Die Ausbeute wird bis über 50 pC. erhöht.

Wie bekannt, ist die Camphersäure befähigt, saure und neutrale Salze, Aether, Amide u. s. w. zu liefern und wird daher allgemein als Analogon der Bernstein-, Phtalsäuren und dergl. mehr betrachtet, also den zweibasisch-zweiatomigen Säuren zugerechnet. Doch sind auch andere Ansichten auf Grund einiger speciellen Reactionen ausgesprochen worden.

Weyl *) hält die Camphersäure für eine Oxyketonsäure und giebt ihr die Formel $C_9H_{14}O(HO)(CO_2H)$, indem er sich auf die Bildung von Phoron $C_9H_{14}O$ bei der trockenen Destillation des Kalksalzes stützt.

Berthelot **) betrachtet dieselbe, wie die Milchsäuren, als Derivat der Ameisensäure, weil sie bei einigen Reactionen sich unter Kohlenoxydgasentwicklung zersetzt.

Was die Phoronbildung anbelangt, so hat V. Meyer gezeigt ***), dafs bei der trockenen Destillation von Camphersäure mit Natronkalk (also auch bei Destillation des Kalksalzes der Säure) zuerst das Anhydrid gebildet wird, und

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 95.

**) Bull. soc. chim. 1869, 106.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 118.

dafs letzteres unter denselben Bedingungen nach folgender Gleichung in Phoron und Kohlensäure zerfällt :

Das Auftreten von Kohlenoxyd bei Zersetzungen der Camphersäure zwingt eben so wenig, in derselben mit Berthelot eine Oxysäure zu sehen. Es kann nämlich *Kohlenoxyd bei Zersetzungen der Anhydride zweibasischer Säuren* entstehen, wie Walter *) für das Camphersäureanhydrid (bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid) und Wilde **) für das Citraconsäureanhydrid (bei Einwirkung von englischer Schwefelsäure) nachgewiesen haben. Bei der grofsen Leichtigkeit aber, mit welcher die Camphersäure Wasser verliert (z. B. mit englischer Schwefelsäure in der Kälte zusammengebracht), ist es sehr wahrscheinlich, dafs die entsprechenden Zersetzungen der Camphersäure unter intermediärer Anhydridbildung vor sich gehen, was mit den bekannten Thatsachen vollkommen übereinstimmt. So ist Entwicklung von Kohlenoxyd- neben Kohlensäuregas bei Zersetzung der Camphersäure durch concentrirte Schwefelsäure (Walter a. a. O.), syrupartige Phosphorsäure [Gille ***)], gesättigte Lösung von Jodwasserstoff [Berthelot a. a. O., Wreden †)], Chlorwasserstoff [Wreden ††)] nachgewiesen worden; da nun concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte der Säure Wasser entzieht, so ist es nicht zu bezweifeln, dafs auch *die übrigen angeführten Reagentien anfänglich die Säure in das Anhydrid überführen*, um so mehr, als die Salze in der Hitze auch das

*) Diese Annalen **36**, 61 und **37**, 176.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 385.

***)) Gmelin's Handbuch **7**, Abth. **1**, S. 411.

†) Zeitschrift für Chemie 1871, 99.

††) Dasselbst 1871, 421.

Anhydrid liefern, so auch das Kalksalz (siehe oben), so auch das Kupfersalz *) (Moitessier).

Bei Einwirkung von *Chlorbenzoyl* auf Camphersäure (bei 80°) erhält man Benzoësäureanhydrid, Camphersäureanhydrid und Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung :

Folglich verhält sich die Camphersäure bei dieser Reaction nicht der Milchsäure analog, welche unter denselben Bedingungen, nach Wislicenus **), die von Strecker beschriebene Benzoylmilchsäure liefert; sondern sie erinnert an die Bernsteinsäure, indem Kraut ***) das Anhydrid derselben durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf den neutralen Aether erhalten hat.

Auf Camphersäureanhydrid wirkt weder Chloracetyl, noch Chlorbenzoyl (bei 170 und 250°) ein; metallisches Natrium eben so wenig auf eine ätherische Lösung des Anhydrids, in welchem daher keine Gruppe (HO) mehr anzunehmen ist.

Durch Reduction müßte die Camphersäure entweder als Oxykörper die Säure $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}(\text{CO}_2\text{H})$, oder als zweibasische Säure eine Säure von der Formel der Campholsäure $\text{C}_9\text{H}_{17}(\text{CO}_2\text{H})$ liefern, dem ähnlich, wie Berthelot †) aus der Bernsteinsäure eine der Buttersäuren erhalten hat. Doch verläuft die Reaction in keiner der angedeuteten Richtungen; schwächere Reduktionsmittel sind ohne Einwirkung ††) (Natriumamalgam, Zink mit schwacher Säure u. s. w.); bei Einwirkung von wässriger Jodwasserstoffsäure erhält man je nach der Concentration und dem Erhitzungsgrade entweder eine isomere

*) Procès verb. l'Acad. sc. et lett. de Montpellier **5**, 341.

) Diese Annalen **133, 278.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1866, 398.

†) Bull. soc. chim. [2] **9**, 455.

††) Diese Versuche waren schon abgeschlossen, als V. Meyer (a. a. O.) ähnliche veröffentlichte.

Modification (die Mesocamphersäure), oder einen von den Kohlenwasserstoffen C_8H_{14} , C_8H_{16} , C_8H_{18} (Wreden a. a. O.). Bei oft wiederholten, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen konnte ich keine einbasische Säure unter den Reactionsproducten auffinden, was, wie schon oben erwähnt worden ist, durch das *vorher stattfindende Zerfallen der Säure in Anhydrid und Wasser* sich erklären läßt.

Ein weiterer Beweis der Bibasicität der Camphersäure ist darin enthalten, daß dieselbe beständig einen Kohlenwasserstoff mit 8 Kohlenstoff (oder ein Multipum?) liefert *) : so das Kupfersalz bei der trockenen Destillation (Moitesier a. a. O.), so die freie Säure bei Einwirkung von wässriger Jodwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure (Berthelot, Wreden a. a. O.), oder von Phosphorsäureanhydrid (Gille a. a. O.); so das Oxyanhydrid (Camphansäure, Wreden a. a. O.) bei Einwirkung von Wasser bei 180° , oder bei Destillation des Kalksalzes.

Faßt man alles Obige zusammen, so sieht man, *daß die Camphersäure eine zweibasische Säure mit der Formel $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ ist, welche sehr leicht in das entsprechende Anhydrid übergeht.*

Mesocamphersäure. — Für die Camphersäure sind vier isomere Modificationen bekannt : die Rechtscamphersäure, die Linkscamphersäure, die optisch unwirksame (Paracamphersäure), welche man beim Vermischen äquivalenter Mengen der ersten beiden erhält, und die inactive, unlösliche, welche sich beim Zersetzen des Paracamphersäureäthers durch siedende

*) Die Kohlenwasserstoffe C_9H_{16} (Campholen, Gille a. a. O.) und C_9H_{18} (Weyl a. a. O.) sind als C_8H_{14} , C_8H_{16} (Wreden a. a. O.) zu betrachten. Auf eine an mich gerichtete Frage im Februarheft 1872 des Journ. of the Chem. Soc. erlaube ich mir zu bemerken, daß die Camphersäure nach folgender Gleichung zerfällt :

Kalilauge bildet *). Eine neue inactive Modification (*Mesocampfersäure*) erhält man bei gemäßigter Einwirkung von Jodwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure auf die gewöhnliche Rechtssäure. Erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren andauernd (circa 30 Stunden) je 5 Grm. Campfersäure mit 30 CC. einer wässerigen Lösung von Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1,6) bei 150 bis 160°, bis alle Säure in der Hitze gelöst ist, so erhält man nach dem Erkalten die neue Säure mit unveränderter Campfersäure verunreinigt als geschmolzene Masse. In den Röhren ist kein Gasdruck. Durch fractionirte Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser kann man die beigemengte schwerer lösliche Camphersäure entfernen, was übrigens eine langwierige Operation ist.

Bei Ersatz der Jodwasserstoff- durch Chlorwasserstoffsäure verfährt man folgendermaßen : je 5 Grm. Rechtscampfersäure mit 20 CC. bei 0° rauchender Salzsäure werden gegen 30 Stunden bei 140° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Nach genauer Untersuchung erwies sich, daß man in beiden Fällen dasselbe Product erhält.

Concentrirte heiße wässerige Lösungen scheiden die Säure als beim Erkalten erstarrendes Oel ab. In reinem Zustande krystallisirt sie aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in verfilzten, weichen, matten Nadeln, welche bisweilen zu Warzen vereinigt sind. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser und sind wie die Campfersäure zusammengesetzt.

0,0954 Grm. trockene Substanz gaben 0,2098 CO₂ und 0,0767 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	60	59,98
H ₁₆	16	8	8,89
O ₄	64	32	—
	200	100.	

*) Chautard, Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1853, 430; chem. Centralblatt 1863, 858.

Die Salze krystallisiren in undeutlichen Formen und sind deshalb nicht näher untersucht worden, z. B. das Ammoniak-salz, welches sauer reagirt. Das Kalksalz enthält Krystallwasser, krystallisirt in Blättchen.

Bei der Analyse gaben 0,2734 Grm. wasserfreies Salz 0,063 CaO = 16,43 pC. Ca.

Die Formel $C_{10}H_{14}CaO_4$ verlangt 16,8 pC. Ca.

Die neue Säure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Camphersäure nicht nur in der Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, sondern auch in mehr wesentlichen Eigenschaften. Sie krystallisirt anders, wie oben erwähnt, ist leichter löslich in Wasser, schmilzt unter Wasser beim Kochen im Haarröhrchen bei 113° , erstarrt zu einem durchsichtigen Glase. Aus Alkohol und Aether scheidet sie sich als Oel ab, welches erst mit der Zeit krystallinisch wird. Sie geht schwerer als die gewöhnliche Camphersäure in das Anhydrid über; so schied sich bei einem Parallelversuch die in englischer Schwefelsäure gelöste Säure beim Versetzen mit Wasser unverändert ab, während die gleichzeitig gelöste und gefällte Rechts-camphersäure vollständig in ihr Anhydrid übergegangen war. Bei anhaltendem Erwärmen mit Schwefelsäure erhält man unter Kohlenoxydgasentwicklung eine Sulfosäure, welche in den Eigenschaften mit der von Walter (a. a. O.) aus Rechts-camphersäure dargestellten Sulfocamphylsäure übereinstimmt; sie löst sich in Wasser sehr leicht und krystallisirt wie letztere, schmilzt eben so bei 160° *), liefert wie jene ein leicht lösliches Barytsalz. — Aus der geschmolzenen inactiven Säure sublimirt das Anhydrid, welches, was Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt anbelangt, mit dem Anhydrid der Rechtscamphersäure übereinstimmt. Ich schlage vor, diese

*) Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie 2, 462.

Säure als Mesocamphersäure zu bezeichnen, weil sie sich unter ähnlichen Bedingungen wie die Mesoweinsäure [Des-saignes *), Pasteur] und Mesaconsäure bildet, und weil sie in eine optisch-inactive Säure weiter übergehen kann, ganz wie die Mesoweinsäure in die Traubensäure [Des-saignes **)]. Diese Umwandlung der Mesocamphersäure findet schon statt beim Umkrystallisiren aus Wasser oder schwachem Weingeist, vollständiger durch anhaltendes Kochen mit ganz schwacher Salzsäure; man erhält eine neue inactive Säure welche in den übrigen Eigenschaften mit der Rechts-camphersäure übereinstimmt ***).

II. Ueber Substitutionsproducte des Camphersäureanhydrids und die Amidocamphersäure.

Das Camphersäureanhydrid liefert folgende Reihe von Substitutionsproducten :

Camphersäureanhydrid	$C_{10}H_{14}O_3$	schmilzt bei 217°
Bromcamphersäureanhydrid	$C_{10}H_{13}BrO_3$	" " 215°
Oxyanhydrid (Camphansäure)	$C_{10}H_{13}(HO)O_3$	" " 201°
Oxäthylanhydrid (Aethyläther)	$C_{10}H_{13}(C_2H_5O)O_3$	" " 63°
Amidoanhydrid	$C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$	" " 208°
Letzteres giebt die Säure	$C_{10}H_{15}(NH_2)O_4$	" " 160° .

1) *Bromcamphersäureanhydrid.* — Sowohl Camphersäure, als auch das Anhydrid geben anfänglich beim Erhitzen mit Brom in zugeschmolzenen Röhren (erstere bei Gegenwart von Wasser) Additionsproducte, $C_{10}H_{16}O_4Br_2$ und

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, 306 und 307.

**) Daselbst f. 1865, 393.

***) Der Schmelzpunkt wurde bei 160° gefunden, also niedriger als bei der Rechtscamphersäure (175°). Letzterer Umstand wird wahrscheinlich durch eine geringe Beimengung von Mesosäure zu erklären sein, welche durch Krystallisation sich nicht entfernen läßt.

$C_{10}H_{14}O_3Br_2$, welche beim Erkalten der Röhren in rubinrothen, langen, prismatischen Krystallen anschießen, an der Luft aber beständig Bromdampf entwickeln und unter Rückbildung von Camphersäure (oder Anhydrid) zerfallen. Bei weiterem Erhitzen erhält man in beiden Fällen ein und dasselbe Product unter Bromwasserstoffentwicklung, das Bromcamphersäureanhydrid, welches sich demnach aus der Säure nach folgender Gleichung bildet :

Es verhalten sich also beide Körper dem Campher analog, wie aus den Arbeiten von Laurent *), Swarts **) und Perkin ***) folgt. Desgleichen hat Kekulé †) gezeigt, daß die Isodibrombernsteinsäure in der Wärme Isobrommaleinsäure liefert, daß das Citraconsäureanhydrid beim Erhitzen mit Brom oder die Citradibrompyroweinsäure für sich unter Bromwasserstoffentwicklung Bromcitraconsäureanhydrid liefern, letztere nach der Gleichung :

Zur Darstellung des Bromcamphersäureanhydrids erhitzt man je 12 Grm. geschmolzenen Camphersäureanhydrids mit einem Ueberschuß von Brom (20 bis 25 Grm.) in zugegeschmolzenen Röhren anfänglich bei 130^0 , bis der Inhalt eine homogene rothe Flüssigkeit darstellt und beim Oeffnen ein geringer Druck bemerkbar ist; weiter bei niedriger Temperatur (115^0 circa) unter zeitweiligem Oeffnen, um Explosionen, die sehr heftig sein können, zu verhüten. Die krystallinische farblose Masse wird aus den Röhren mit Aether herausge-

*) Gerhardt, traité de chim. **3**, 696.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, 462 und 1866, 622.

***) Dasselbst f. 1865, 570.

†) Diese Annalen Suppl. **2**, 89.

waschen, durch Pressen zwischen Filtrirpapier vom anhängenden Oel befreit und aus siedendem Chloroform umkrystallisirt. Zuerst scheidet sich das gebromte Anhydrid in derben, kurzen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen ab. Die Mutterlauge liefert blumenkohlartige Krystallisationen, welche ich für eine Verbindung von Camphersäureanhydrid mit dem gebromten Anhydrid halte. Je gröfser der Ueberschufs von Brom, desto weniger erhält man von dieser Verbindung. Folgende Analysen bestätigen die Formel $C_{10}H_{13}BrO_3$.

- 1) 0,271 Grm. trockene Substanz gaben 0,1905 AgBr = 29,96 pC. Br.
- 2) 0,312 Grm. trockene Substanz gaben 0,225 AgBr = 30,68 pC. Br.
- 3) 0,2913 Grm. trockene Substanz gaben 0,188 AgBr und 0,014 Ag = 30,68 pC. Br.
- 4) 0,39 Grm. trockene Substanz gaben 0,6662 CO_2 und 0,1771 H_2O .
- 5) 0,2642 Grm. trockene Substanz gaben 0,4537 CO_2 und 0,128 H_2O .
- 6) 0,6205 Grm. trockene Substanz gaben 1,0304 CO_2 und 0,2838 H_2O .
- 7) 0,2417 Grm. trockene Substanz gaben 0,4125 CO_2 und 0,117 H_2O .

	Berechnet		Gefunden			
C_{10}	120	45,98	46,65	46,83	45,28	46,54
H_{13}	13	4,98	5,04	5,37	5,06	5,37
Br	80	30,65	29,96	30,68	30,68	—
O_3	48	18,39	—	—	—	—
	100,00.					

Der verhältnißmäßsig zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt (Analyse 4, 5, 7) findet eine Erklärung in dem Umstande, daß die Substanz aus siedendem Alkohol umkrystallisirt war, welcher, wie sich später erwiesen hat, das gebromte Anhydrid zersetzt.

Das Bromcamphersäureanhydrid ist in Aether schwer löslich; aus siedendem Alkohol (95 pC.) krystallisirt es unter theilweiser Zersetzung in feinen kurzen Nadeln; in 60 procentigem Weingeist bei 60° löst es sich ohne Zersetzung. Am Besten läßt es sich aus siedendem Chloroform umkrystallisiren. Es schmilzt bei 215°; die geschmolzene Masse ist kaum gelb gefärbt. Es ist mir nicht gelungen, das Bromatom durch

Wasserstoff zurückzusubstituiren; bei Anwendung von Natrium-amalgam erhält man das Natronsalz des weiter erwähnten Oxyanhydrids. Das gebromte Anhydrid reagirt nicht wie ein Säureanhydrid; das Bromatom besitzt in demselben eine besondere Beweglichkeit, welche an das Verhalten des Brom-acetyls erinnert. So ist Phosphorpentachlorid ohne Einwirkung, während Wasser und Alkohol beim Sieden Bromwasserstoff eliminiren; im ersten Fall erhält man eine Säure, im zweiten deren Aether. Ein zweifach-gebromtes Anhydrid habe ich nicht erhalten können.

2) *Oxycamphersäureanhydrid* (*Camphansäure*). — Wird erhalten beim Kochen des gebromten Anhydrids mit Wasser in einem mit langer Glasröhre versehenen Kolben, bis Alles gelöst ist *). Beim Erkalten krystallisirt das Oxyanhydrid in salmiakähnlichen Krystallen; nur die Vereinigungswinkel der einzelnen Nadeln sind keine rechten. In flachen Schalen erhält man zuweilen zolllange Nadeln. Sollte das gebromte Anhydrid die oben angeführte Verbindung mit dem gewöhnlichen Anhydrid enthalten haben, so erhält man nach dem Kochen mit Wasser ein Gemenge von Camphersäure und Oxyanhydrid, welche durch die Bleisalze zu trennen sind, indem das camphersaure Bleioxyd in siedendem Wasser vollkommen unlöslich ist, während das Salz des Oxyanhydrids dabei theilweise, wenn auch schwierig, in Lösung übergeht. Mit Schwefelwasserstoff läßt sich das Blei nicht vollständig entfernen, wohl aber durch Schwefelsäure. Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{14}O_4$.

0,409 Grm. im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0,903 CO_2 und 0,269 H_2O .

*) Kürzlich hat Kachler (diese Annalen **162**, 259) denselben Körper aus der *Campholsäure* erhalten und meine Angaben bestätigt.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	60,60	60,66
H ₁₄	14	7,08	7,36
O ₄	64	32,32	—
	100,00.		

Das Oxycamphersäureanhydrid schmilzt bei 201°; bei anhaltendem Erhitzen auf 200° wird es allmählig zersetzt, wobei der Schmelzpunkt sinkt. Von 110° an sublimirt es, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt zuerst beim Lösen in siedendem Wasser, scheidet sich desgleichen aus heifser wässriger Lösung als beim Erkalten erhärtendes Oel ab. Da der Körper aus Wasser krystallisirt Krystallwasser enthält, so steht offenbar die bedeutende Erniedrigung des Schmelzpunktes damit in Zusammenhang. Schon an der Luft verwittern die Krystalle; im Vacuum über Schwefelsäure verlieren sie alles Wasser, dessen Gehalt ein verschiedener sein kann, was weiter nicht genauer untersucht worden ist.

- 1) 0,6055 Grm. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0825.
- 2) 0,453 Grm. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,056.
- 3) 0,2065 Grm. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0195.
- 4) 0,8315 Grm. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,1375.

C₁₀H₁₄O₄, H₂O enthält 8,3 pC. H₂O }
 C₁₀H₁₄O₄, 2 H₂O „ 15,4 pC. H₂O } gef. 13,6 12,3 9,2 16,5 pC. H₂O.

Die Salze des Oxycamphersäureanhydrids erhält man beim Versetzen der freien Säure in Lösung mit Basen oder kohlensauern Salzen, oder direct beim Digeriren des gebromten Anhydrids mit Basen. Die untersuchten Salze sind alle krystallinisch, ausgenommen das Natriumsalz; sie sind in Wasser löslich. Das Bleisalz löst sich schwer selbst in siedendem Wasser; eine mittlere Löslichkeit besitzt das Kupfersalz. Das Baryt- und Silbersalz zersetzen sich beim Kochen mit Wasser; es entweicht ein flüchtiges Oel, während der Rückstand aus metallischem Silber oder kohlensaurem Baryt besteht.

Das *Cadmiumsalz* krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen Prismen, welche $3\text{H}_2\text{O}$ enthalten; bei 100° entweicht das Krystallwasser vollständig. Die Analyse führt zu der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4)_2\text{Cd}, 3\text{H}_2\text{O}$.

- 1) 0,5685 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0585 H_2O .
- 2) 0,462 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,047 H_2O .
- 3) 0,415 Grm. trockene Substanz (100°) gaben 0,118 CdS.
- 4) 0,295 Grm. trockene Substanz (100°) gaben 0,506 CO_2 und 0,142 H_2O .

	Berechnet		Gefunden	
C_{20}	240	47,43	46,78	
H_{26}	26	5,14	5,35	
O_8	128	25,30	—	
Cd	112	22,13	22,16	
	506	100,00		
$3\text{H}_2\text{O}$	54	9,71	10,28	10,17
	560.			

Der *Aethyläther* wird erhalten, indem man Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol einleitet; krystallisirt in dünnen Prismen, welche bei 63° schmelzen. Die auf einem Uhrglase geschmolzene Verbindung erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Die Analyse führt zu der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$.

0,2963 Grm. trockene Substanz gaben 0,69 CO_2 und 0,218 H_2O .

	Berechnet		Gefunden	
C_{12}	144	63,71	63,51	
H_{18}	18	7,96	8,17	
O_4	64	28,33	—	
	226	100,00.		

Der Aether ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; fängt unter 100° an zu sublimiren. Beim Sieden mit Wasser wird er nicht verändert, nur ein wenig gelöst. Beim Kochen mit Verbrennungslauge wird die

Säure $C_{10}H_{14}O_4$ zurückgebildet (Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit waren die oben erwähnten).

Bei Einwirkung von *Alkohol auf das gebromte Anhydrid* im zugeschmolzenen Rohr bei 150° erhält man denselben Aether. Die Reaction ist zu Ende, sowie die Krystallbildung beim Erkalten der Röhren aufhört. Nach Abtreiben des Alkohols erhält man eine krystallinische Masse, welche nach entsprechender Reinigung sich als Aether des Oxyanhydrids $C_{12}H_{18}O_4$ erwies. Es wurde der Schmelzpunkt ($= 63^\circ$), die Löslichkeit bestimmt; schliesslich wurde derselbe mit Alkali zersetzt und die Säure $C_{10}H_{14}O_4$ erhalten.

Bei Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf die Säure $C_{10}H_{14}O_4$ erhält man ein Chloranhydrid, welches mit Wasser zusammengebracht die ursprüngliche Säure regenerirt.

Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes, bei Einwirkung von Wasser bei 180° , sowie mit Jodwasserstoffsäure bei 150° zusammengebracht, liefert das Oxyanhydrid den *Kohlenwasserstoff* C_8H_{14} . Im ersten Falle erhält man ein Oel mit etwas Wasser und Camphersäureanhydrid. Gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet geht der grösste Theil bei der Destillation bei 119 bis 122° über. Die Analyse zeigte aber einen geringen Gehalt an Sauerstoff.

0,5275 Grm. Substanz gaben 0,5924 H_2O und 1,6774 CO_2 .

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	87,27	86,7
H_{14}	14	12,73	12,4
	110	100,00.	

Es wurde deshalb der Kohlenwasserstoff mit metallischem Natrium bei 100° digerirt und über frisches Natrium destillirt, wobei fast alles bei 118 bis 120° überging. Zwei Verbrennungen führten zu folgenden Resultaten :

0,176 Grm. Substanz gaben 0,563 CO_2 (H ging verloren).

0,2937 Grm. Substanz gaben 0,9377 CO_2 und 0,3328 H_2O .

Berechnet	Gefunden	
	87,19	87,07
87,27	—	12,59.
12,73		

Die Formel wurde weiter durch eine nach Hofmann ausgeführte Dampfdichtebestimmung bestätigt.

Gewicht der Substanz	0,1212 Grm.
Volum des Dampfes	108,6 CC.
Quecksilbersäule	542 MM.
Barometer	770,7 (0°).
Temperatur des Bades	100°.

Für die Formel C_8H_{14} (auf Luft bezogen) berechnet 3,80, gefunden 3,75.

Der Kohlenwasserstoff stellt eine bewegliche farblose Flüssigkeit dar mit dem Siedepunkt von 119°. Ein Tropfen auf Filtrirpapier verflüchtigt sich rasch ohne Rückstand. Spec. Gewicht bei 0° = 0,814. Dem Geruch nach erinnert er an Campher und Terpentinöl. Die Polarisationsebene scheint er nicht abzulenken. Aus der Luft nimmt er unter Bräunung Sauerstoff auf. Ein directer Versuch mit electrolytischem ungetrocknetem Sauerstoff zeigte, dafs circa 2 O absorbirt werden : es wurden nämlich von 0,158 Grm. Substanz im Laufe von drei Wochen 37 CC. Sauerstoff aufgenommen; die vierte Woche blieb das Quecksilberniveau in der Absorptionröhre constant.

Denselben Kohlenwasserstoff erhält man bei Einwirkung von Wasser auf das Oxyanhydrid bei 180° in zugeschmolzenen Röhren (je 2 Grm. Oxyanhydrid). Die Röhren öffnen sich beim Aufschmelzen unter starkem Druck. Das aufschwimmende Oel wird abgehoben und erweist sich nach entsprechender Reinigung als fast ausschliesslich aus dem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} bestehend. Siedepunkt 118 bis 121°. Die Dampfdichtebestimmung gab folgende Zahlen (nach Hofmann) :

Gewicht der Substanz	0,1208 Grm.
Dampfvolum	110,8 CC.
Quecksilbersäule	528 MM.
Barometer	754,0 MM. (19,4°).
Temperatur des Bades	100°.

Für die Formel C_8H_{14} (auf Luft bezogen) berechnet 3,80, gefunden 3,70.

Schliesslich erhält man aller Wahrscheinlichkeit nach denselben Kohlenwasserstoff oder C_8H_{16} , wenn man das Oxyanhydrid mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,7) einschmilzt und bei 150° erhitzt, bis nichts Krystallinisches sich mehr beim Erkalten ausscheidet. Man erhält ein in Wasser untersinkendes Oel, welches mit Aetzkalk oder alkoholischem Kali behandelt über Natrium circa bei 120° siedet und auf Wasser schwimmt. Die erhaltene geringe Menge liess keine weiteren Untersuchungen zu; aber auch der Geruch erinnerte lebhaft an den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff.

Obgleich die beschriebenen Eigenschaften des Brom- und Oxycamphersäureanhydrids, z. B. dafs beide ein und denselben Aether liefern, dafs das Oxyanhydrid und die Camphersäure denselben Kohlenwasserstoff geben und dergl. mehr, es sehr wahrscheinlich machten, dafs in den beschriebenen Körpern Substitutionsproducte des Camphersäureanhydrids vorlägen; so schien es doch geboten, nach einem Substitut zu suchen, welches weiter ein entsprechendes Derivat der Camphersäure liefern würde. Indem ich die Unmöglichkeit, aus den erwähnten Körpern bei vielfach abgeänderten Versuchen die Brom- und Oxycamphersäure zu erhalten, dem Charakter der substituierenden Reste Br und (HO) zuschrieb, hielt ich es für möglich, zu einem Camphersäuresubstitut zu gelangen bei Ersatz eines Wasserstoffs im Anhydride durch eine mehr *basische* Gruppe (z. B. NH_2). Gelänge es also, vom gebromten Anhydrid aus ein Amidoanhydrid zu erhalten, welches weiter unter Fixirung von Wasser in die entsprechende zweibasische

Amidosäure übergehen würde, so wäre damit auch der Beweis geliefert, daß die beschriebenen Körper trotz ihrer eigenthümlichen Eigenschaften bloß Substitutionsproducte des Camphersäureanhydrids sind. Diese Voraussetzung hat sich denn auch thatsächlich bestätigt, wie folgt.

3) *Amidocamphersäureanhydrid*. — Man erhält dasselbe, wenn man Bromcamphersäureanhydrid mit frisch bereiteter starker Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren bei 150° erhitzt, bis alles in der Hitze gelöst ist; zu langes Erwärmen vermindert die Ausbeute, wie aus den weiter zu beschreibenden Eigenschaften des Amidoanhydrids folgt. Beim Erkalten der Röhren, in welchen kein Druck vorhanden ist, findet man die Flüssigkeit von langen Nadeln, welche an das Camphersäureanhydrid erinnern, durchsetzt. Behufs ihrer Reinigung werden die Krystalle mit Wasser abgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt bloß 53 pC. von der theoretischen Menge; wahrscheinlich führt die alkalische Ammoniakflüssigkeit zugleich das Amidoanhydrid weiter in die Amidosäure und in das Oxyanhydrid über, welche beide (letzteres als Ammoniak-salz) als leichter löslich in den Mutterlaugen enthalten sind.

Das reine Amidoanhydrid schmilzt bei 208°, sublimirt von 150° an; es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid geht es in das Oxyanhydrid über. Wasser ist auf dasselbe ohne Einwirkung: ein directer Versuch zeigte, daß nach dreistündigem Erhitzen auf 150° im zugeschmolzenen Rohr das Wasser neutrale Reaction behalten und das Anhydrid sich nicht verändert hatte. Beim Kochen mit 10 procentiger Alkaliflüssigkeit geht es in die Amidocamphersäure über. Verbrennungslauge (und starke Säuren wahrscheinlich, siehe die Amidosäure) führt es in das Oxyanhydrid über.

4) *Amidocamphersäure*. — Sie wird erhalten beim Zersetzen des Alkalisalzes, dessen Bildung soeben angeführt worden ist, durch Salzsäure. Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um es rein zu bekommen. Folgende Analysen führen zur Formel $C_{10}H_{15}(NH_2)O_4, H_2O$.

- 1) 0,199 Grm. trockene Substanz (85°) gaben 0,408 CO_2 und 0,14 H_2O .
- 2) 0,351 Grm. trockene Substanz (85°) gaben 0,371 $(NH_4)_2PtCl_6$.
- 3) 1,627 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 85° 0,142 H_2O .
- 4) 0,4425 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 85° 0,0365 H_2O .

	Berechnet		Gefunden	
	120	55,81	55,93	
C_{10}	17	7,90	7,82	
H_{17}	14	6,51	6,62	
N	64	29,78	—	
O_4	215	100,00		
H_2O	18	7,72	8,73	8,25
	233.			

Die Amidocamphersäure ist in kaltem Alkohol leichter löslich, als das entsprechende Anhydrid, schwer löslich in Aether und kochendem Wasser, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 160° , wobei sie Wasser verliert und in das Anhydrid übergeht; der geschmolzene Rückstand ist reines Anhydrid und schmilzt bei erneutem Erwärmen bei 208° . Bemerkenswerth ist der geringe Unterschied in der Energie, mit welcher einerseits das Krystallwasser, andererseits das Constitutionswasser zurückgehalten wird; es verlieren nämlich die Krystalle des Amidocamphersäurehydrats $C_{10}H_{15}(NH_2)O_4, H_2O$, welche an der Luft sich ohne Gewichtsverlust aufbewahren lassen, ihr Krystallwasser vollständig beim Erwärmen bis 85° ; bei dieser Temperatur beginnt das Constitutionswasser zu entweichen und bei 160° ist die Säure vollständig in das Anhydrid übergegangen.

Salpetrigsäureanhydrid, concentrirte Salz- und Schwefelsäure führen die Amidosäure in das Oxyanhydrid über.

Das saure *Kalksalz* $[C_{10}H_{14}(NH_2)O_4]_2Ca, 2H_2O$ wird erhalten durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk oder Kalkhydrat; krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen glänzenden Prismen; leicht löslich in Wasser. Ein neutrales Salz konnte nicht erhalten werden.

0,2733 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,0333 CaO.

0,2928 Grm. lufttrockenen Salzes gaben (bis 155°) 0,0195 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
$[C_{10}H_{14}(NH_2)O_4]_2$	428	91,45	—
Ca	40	8,55	8,70
	468	100,00	
$2H_2O$	36	7,15	6,66
	504.		

Das *Kupfersalz* krystallisirt in blauen, seideglänzenden, weichen, central gruppirten Nadeln, ist leicht löslich in Wasser; die Lösung scheidet bei 60° Amidocamphersäureanhydrid ab und wahrscheinlich Kupferoxyd.

Das *Cadmiumsalz* ist leicht löslich, krystallisirt in irisirenden Blättchen.

Unter den sauren Kohlenstoffverbindungen, welche keine Carboxylgruppe enthalten, ist das Oxycamphersäureanhydrid, welches ich nach dem Anhydrid *Camphansäure* benennen will, der *erste Repräsentant einer neuen Körperklasse*, der Oxyanhydride zweibasischer Säuren. Der saure Charakter ist schon im gebromten Anhydrid ausgesprochen, welches, wie oben gezeigt worden ist, mit Phosphorpentachlorid nicht reagirt und mit Wasser zusammengebracht Bromwasserstoff eliminirt, aber kein Wasser fixirt, wie es von einem Anhydride zu erwarten wäre. Einen Uebergang von den Säure-

amiden zu den Säureanhydriden bildet das Amidoanhydrid, wie aus dem Verhalten zu schwächeren und stärkeren Alkalilösungen folgt.

Was die Anhydride der übrigen zweibasischen Säuren anbelangt, so sind für dieselben blofs Haloïds Substitute bekannt, und selbst letztere sind wenig untersucht. Doch verdanken wir Kekulé *) ein Factum, welches beweist, daß durch Eintritt von Brom in ein Anhydrid die Function desselben als Säureanhydrid geschwächt werden kann. Das Bromcitraconsäureanhydrid nämlich, $C_5H_3BrO_3$, läßt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren und entsteht desgleichen aus der entsprechenden Säure beim Liegen an der Luft. Es verhält sich also dem gewöhnlichen Citraconsäureanhydrid entgegengesetzt, indem letzteres an der Luft Wasser aufnimmt und in die entsprechende Säure übergeht **).

St. Petersburg, Mai 1872.

*) Diese Annalen Suppl. 2, 104.

**) Ueber die vorliegenden zwei Abhandlungen, sowie über die bald folgende Schlußabhandlung („über die aus der Camphersäure derivirenden Kohlenwasserstoffe“) ist in verschiedenen Journalen schon referirt worden. Da aber die Referate selbstverständlich nicht vollständig sein können und manchmal zu Mißdeutungen Anlaß geben (siehe die oben erwähnte Frage des Londoner chemischen Journals), so habe ich mir erlaubt, die russischen Originalabhandlungen nebst einigen kleinen Zusätzen in deutscher Sprache zu veröffentlichen.