Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von
Prof. Johannes Wislicenus in Leipzig.

(Eingelaufen am 13. März 1890.)

106. Ueber Campherylmalonsäureester;

von *Hugo Winzer*.

Phtalyldichlorür oder auch Phtalsäureanhydrid setzt sich nach J. Wislicenus*) mit Natriummalonsäureester zu drei verschiedenen Producten um :

um, während mit Natracetessigester bisher nur eine dem ersteren entsprechende Verbindung

erhalten werden konnte.

Es durfte erwartet werden, daß dem Phtalyldichlorür ähnliche Chloride zweibasischer Säuren sich ähnlich verhalten würden, und wurde mir daher von Herrn Professor Dr. J. Wislicenus die Untersuchung der Reaction zwischen *Campheryldichlorür* oder *Camphersäureanhydrid* und Natriummalonsäureester aufgetragen.

*) Diese Annalen **242**, 43.

Campherylmalonsäureester.

Bei der Zersetzung des Natriummalonsäureesters mit Campherylchlorid oder Camphersäureanhydrid konnte ich nur ein einziges Product, den *Campherylmalonsäureester* :

isoliren.

Das dazu erforderliche *Camphersäureanhydrid* wurde nach der Methode von Anschütz *) durch Kochen von Camphersäure mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewichte Chloracetyl bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, Abdestilliren des Ueberschusses von Chloracetyl und Umkrystallisiren aus heifsem Benzol in Prismen von 216 bis 217° Schmp. gewonnen, das Campherylchlorid dann aus dem Anhydrid mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid bereitet. Nach etwa zweitägigem Erhitzen wurde das gebildete Phosphoroxychlorid im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt und der letzte Rest durch einen trocknen Luftstrom abgesogen.

Die Einwirkung beider auf Natriummalonsäureester geschah in derselben Weise wie Wislicenus sie vorgenommen hatte. Es wurde zuerst durch Einwirkung dünnen Natriumdrahtes auf die Lösung von Malonsäureester in Aether, oder wie sich für meine Aufgabe als zweckmäßiger herausstellte, in Benzol, ein Brei von Natriummalonsäureester dargestellt und in diesen die erforderliche Menge von Campheryldichlorür hinzugesetzt oder der Brei in kleinen Portionen zu einer siedenden Lösung von Camphersäureanhydrid gegeben.

Ohne dafs je eine intensive Gelbfärbung eintritt, finden die Umsetzungen

*) Diese Annalen **226**, 1.

statt. Zu möglichster Vollendung der Reaction muß ziemlich lange gekocht werden, ohne daß man je ein von Camphersäureanhydrid freies Product erzielt. Zuletzt wird das Lösungsmittel aus dem Wasserbade möglichst abdestillirt und der Rückstand behufs Lösung der Natriumverbindungen mit Wasser behandelt. Letzteres läßt ein hellbräunlich gefärbtes Oel ungelöst, welches bei längerem Stehen reichliche Krystallisationen ausscheidet. Die ölige Mutterlauge besteht aus Malonsäureester, welcher noch gewisse Mengen des Productes gelöst enthält. Er kann im Vacuum aus dem Oelbade abdestillirt werden, worauf der Rückstand vollkommen erstarrt.

Aus Aether läßt sich der feste Körper in prachtvoll ausgebildeten Krystallen, die bis zur Ausscheidung der letzten Antheile dieselben bleiben, erhalten. Leider jedoch konnte ich auf diesem Wege kein Product von constantem Schmelzpunkte gewinnen. Nur bei sehr häufig wiederholtem, mit großen Verlusten verbundenem Umkrystallisiren aus Aethyl- oder besser noch aus Methylalkohol gelang es des reinen, bei 84° schmelzenden Körpers habhaft zu werden. Als ich erkannt hatte, daß die hartnäckig anhaftende Verunreinigung aus Camphersäureanhydrid bestand, kam ich bedeutend schneller und vortheilhafter dadurch zum Ziele, daß ich das auf das feinste gepulverte Rohproduct mit öfters erneuerter verdünnter Sodalösung längere Zeit unter Durcheinanderreiben

im Mörser stehen liefs. Einmaliges Umkrystallisiren aus Aether liefert dann die Verbindung sofort rein.

Die Ausbeute beträgt bei vorsichtigem Operiren etwa 70 pC. der berechneten.

Die Analyse führte zur Formel des *Campherylmalonsäureesters*.

1. 0,2013 g Substanz gaben 0,4650 CO₂ und 0,1380 H₂O.
2. 0,2007 g " " 0,4630 " " 0,1324 "
3. 0,1973 g " " 0,4553 " " 0,1368 "

Berechnet		Gefunden		
		1.	2.	3.
C ₁₇	62,96	63,00	62,92	62,94
H ₂₄	7,41	7,62	7,33	7,70
O ₆	29,63	—	—	—
	100,00.			

Der *Campherylmalonsäureester* besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Die wasserklaren, stark glänzenden, spröden Krystalle sehen aus als gehörten sie dem rhombischen Systeme an. Der Schmelzpunkt liegt bei 82°. Unter einem Drucke von 40 mm siedet der Ester bei 274° (corrig. 284°) ohne Zersetzung, bei gewöhnlichem Luftdrucke etwas oberhalb 360° unter geringem Zerfall. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wird von Ligroin nur in der Hitze in nennenswerthem Betrage aufgenommen, von Wasser gar nicht gelöst. Er ist, wie schon erwähnt, das einzige auffindbare Product der Reaction.

Reduction des Campherylmalonsäureesters.

Phtalylmalonsäureester wird durch Eisessigsäure und Zink nach Wislicenus leicht reducirt. Auf Campherylmalonsäureester sind beide ohne bemerkbare Wirkung, so daß man auch nach tagelangem Erwärmen den Ester fast seiner ganzen Menge nach unverändert wieder erhält. Bei dem Versuche, die

Reduction in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam durchzuführen, tritt vollkommene Spaltung ein, und nur bei Anwendung freier Säure gelangt man zum Ziele.

Es wurde zu diesem Zwecke der Campherylmalonsäure-ester in wässerigem Alkohol gelöst, die Flüssigkeit durch Einstellen in eine Kältemischung abgekühlt, festes Natriumamalgam zugegeben und durch steten Zusatz geringer Schwefelsäuremengen die Flüssigkeit immer schwach sauer gehalten. Die Reaction wurde durch Umschütteln beschleunigt. Nach zwei Tagen waren so zur Lösung von je 10 g des Esters 300 g Natriumamalgam gefügt worden. Die alkoholische wässerige Lösung wurde nun von dem Glaubersalzschlamm abgesogen und auf dem Wasserbade verdampft. Schliesslich schied sich in der immer wasserreicher werdenden Flüssigkeit ein gelbliches, stark sauer reagirendes Oel ab, welches nicht zum Krystallisiren zu bringen war und durch Natronlauge leicht zu neutralem Salze gelöst werden konnte. Die meisten Schwermetallsalze gaben damit Niederschläge. So entstand ein solcher z. B. auch durch Kupfersulfat, in der darüberstehenden grün gefärbten Flüssigkeit jedoch war noch ein organisch saures Kupfersalz gelöst.

Die vom Kupferniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit liefs beim Ansäuern einen gelblichen krystallinischen Niederschlag fallen, der beim Auskochen mit etwas Wasser leicht entfärbt wurde. Er löste sich reichlich in heifsem Alkohol und schied sich nach Zusatz von so viel Benzol, dafs eben noch keine bleibende Trübung entstand, beim Erkalten in krystallinischen Krusten ab. Der Schmelzpunkt liefs sich auch durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren nicht über 178° (corrigirt 182°) erhöhen. Beim Schmelzen entwickelt die Säure reichlich Kohlensäure. In Aether und Alkohol, etwas auch in heifsem Wasser, ist sie löslich, äufserst schwer in kaltem Wasser und Benzol. Ihre neutralen Alkalisalzlösungen werden durch Silber-,

Blei-, Ferri- und Mercurosallösungen gefällt, nicht aber durch Kupfer-, Ferro-, Zink- und Baryumsalze.

Die Analyse ergab Werthe, welche zur Formel der dreibasischen *Hydrocampherylmalonsäure* :

führen.

I. 0,1456 g gaben 0,3074 CO₂ und 0,0968 H₂O.

II. 0,1423 g " 0,2994 " " 0,0985 "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₈	57,35	57,58	57,42
H ₂₀	7,35	7,39	7,69
O ₆	35,30	—	—
	100,00.		

Erhitzt man die *Hydrocampherylmalonsäure* bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, so spaltet sie 1 Mol. Kohlensäure ab und geht in

über, welche aus heissem Wasser in farblosen, bei 141 bis 142° (corrigirt 143 bis 144°) schmelzenden Blättchen krystallisirt. Sie ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich. Ihr Natriumsalz wird auch durch Kupfervitriol gefällt.

I. 0,1202 g Substanz gaben 0,2767 CO₂ und 0,0974 H₂O.

II. 0,1351 g " " 0,3106 " " 0,1085 "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₂	63,16	62,78	62,75
H ₂₀	8,77	9,00	8,92
O ₄	28,07	—	—
	100,00.		

Weitaus die Hauptmenge des Reductionsproductes des Campherylmalonsäureesters steckt in dem aus der Lösung des

Natriumsalzes gefällten Kupfersalze. Durch Salzsäure wird dasselbe unter Abscheidung einer *öligen* Säure zersetzt, aus welcher sich keine krystallisirbare Verbindung isoliren läßt. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche den für eine Estersäure :

berechneten zwar einigermassen nahe kamen, aber doch nicht genügend stimmten, um deren Vorhandensein zu beweisen. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt waren nämlich niedriger als zu erwarten war, so dafs es schien, als sei mit jener noch eine andere von der Formel :

gemischt. War dies der Fall, so müfste sich aus dem Gemenge der dreibasische Ester :

durch Vermittelung des Silbersalzes darstellen lassen.

Die ölige Säure wurde zu diesem Zwecke wieder in das neutrale Natriumsalz übergeführt, dessen Lösung mit Silbernitrat ausgefällt, das Silbersalz gesammelt, ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und mit einem Ueberschusse von Jodäthyl übergossen. Die Einwirkung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Das vom Jodsilber abfiltrirte Liquidum wurde durch Abdestilliren auf dem Wasserbade von Jodäthyl befreit und dann im luftverdünnten Raume destillirt. Unter einem Drucke von 80 mm gingen zwischen 250 und 260° reichliche Mengen eines farblosen Oeles über, während nicht unbeträchtliche Quantitäten eines braunen

Harzes zurückbleiben. Das Destillat wurde unter demselben Drucke mehrmals rectificirt und ging zum grofsen Theile von 253 bis 255° (corrigirt 262 bis 264°) als farblose dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit über, welche im Exsiccator nicht an Gewicht verliert. Die Elementaranalyse ergab, dafs in der That der erwartete *Hydrocampherylmalonsäureester* :

vorlag.

I. 0,1689 g Substanz gaben 0,3965 CO₂ und 0,1440 H₂O.

II. 0,1719 g " " 0,4032 " " 0,1447 "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₉	64,04	64,02	63,97
H ₃₁	9,00	9,47	9,36
O ₆	26,96	—	—
	100,00.		

Ein zweites Product destillirte schon vorher und kochte dann bei gewöhnlichem Drucke bei 270 bis 271°. Von ihm wird später gelegentlich der Spaltungsproducte des Campherylmalonsäureesters ausführlich die Rede sein.

Als die absolut alkoholische Lösung des Hydrocampherylmalonsäureesters mit einer eben solchen von überschüssigem Natriumäthylat versetzt und sich selbst überlassen wurde, schied sich mit der Zeit ein weisses krystallinisches Natriumsalz aus, dessen wässerige Lösung auf Salzsäurezusatz eine farblose krystallinische Säure fallen liefs. In kaltem Wasser schwer löslich, konnte sie aus heifsem umkrystallisirt werden. Sie bildete farblose Nadelchen, zu Rosetten gruppirte Blättchen aber, wenn die ätherische Lösung bis zu eben beginnender Trübung mit Ligroïn versetzt wurde und einige Zeit stehen blieb.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure lag bei 136 bis 138° (corrigirt 138 bis 140°). Dicht oberhalb dieser Temperatur entwickelt sie Kohlensäure. Die Elementaranalyse ergab, dafs der *Monoäthylester der Hydrocampherylmalonsäure* :

oder wahrscheinlicher :

vorlag.

0,1255 g Substanz gaben 0,2758 CO₂ und 0,0913 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₅	60,00	59,93
H ₂₄	8,00	8,08
O ₆	32,00	—

0,1286 g erforderten zur Neutralisation 4,25 cbcm $\frac{1}{6}$ Normal-Kalilauge. Für die zweibasische Estersäure berechnen sich 4,28 cbcm.

Durch Verseifung daraus das Salz der dreibasischen Säure darzustellen, wollte nicht recht gelingen. Es wurde das übrigens sehr erklärlich, als ich beobachtete, dafs die freie Hydrocampherylmalonsäure ganz wie die Estersäure beim Kochen mit Alkali Kohlensäure abspaltet und theilweise in harzige Producte, theilweise aber in die bei 141 bis 142° schmelzende, blättrig krystallisirende Hydrocampherylessigsäure übergeht.

Spaltung des Campherylmalonsäureesters durch Ammoniak.

J. Wislicenus vermochte den Phtalylmalonsäureester durch Ammoniak in Phtalyldiamid und Malonsäureester zu spalten. Ganz ebenso verhält sich der Campherylmalonsäureester.

Sättigt man nämlich eine absolut ätherische Lösung desselben mit Ammoniakgas, so scheidet sich nach einigem Stehen

ein farbloser krystallinischer Niederschlag ab, welcher aus dem sehr beständigen *Campheryldiamid* besteht, während im Aether Malonsäureester, der durch seinen Siedepunkt erkannt wurde, gelöst bleibt. Man braucht das Diamid nur einmal mit Aether zu waschen, um es rein zu erhalten.

Die Resultate der Elementaranalyse entsprachen der Formel $C_{10}H_{18}N_2O_2$.

- I. 0,1923 g Substanz lieferten 0,4246 CO_2 und 0,1602 H_2O .
 II. 0,1629 g " " 0,3594 " " 0,1340 "
 III. 0,2975 g " " 37,10 cbcm Stickgas bei 14° und 751 mm Druck.

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C_{10}	60,61	60,22	60,17	—
H_{18}	9,09	9,26	9,14	—
N_2	14,14	—	—	14,50
O_2	16,16	—	—	—
<hr/>		<hr/>		
100,00.				

Die Zersetzung entspricht demnach der Gleichung :

Das *Campheryldiamid* schmilzt anscheinend ohne sich zu zersetzen bei 192 bis 193° (corrigirt 197 bis 198°), ist unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und äußerst leicht in Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Verdunsten im Wasserbade unverändert wieder gewonnen, unterscheidet sich demnach wesentlich von dem sehr wenig beständigen Phtalyldiamid. Versetzt man die weingeistige Lösung bis zur ersten Trübung mit Ligroin, so scheidet es sich bei längerem Stehen, noch besser im Vacuum über Schwefelsäure, in prachtvollen, glasglänzenden Prismen ab. Lediglich durch Kochen mit Natron-

lange läßt sich Ammoniak abspalten. Die dabei entstehende Säure, welche beim Ansäuern der Lösung als weißer Niederschlag ausfällt, ist jedoch nicht Camphersäure, sondern enthält Stickstoff. In Aether, Alkohol und heißem Wasser ist sie leicht, in Ligroin und kaltem Wasser schwer löslich und läßt sich daher gut umkrystallisiren. Sie schießt in federartig verwachsenden, stark glänzenden Blättchen an, welche bei 241 bis 242° (corrigirt 248 bis 249°) schmelzen und im offenen Rohr schon bei 120° zu sublimiren beginnen. Die Analysenresultate führen zur Formel des *Campherylimids* :

I. 0,1932 g Substanz gaben 0,4703 CO₂ und 0,1473 H₂O.

II. 0,3054 g " " 19,2 ccm N₂ bei 6° und 757 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₀	66,30	66,39	—
H ₁₆	8,29	8,47	—
N	7,73	—	7,63
O ₂	17,68	—	—
	100,00.		

Das Diamid und Imid des Camphersäureradicales sind angeblich bereits von Laurent*), Moitessier**) und Ballo***) dargestellt worden.

Moitessier beschreibt ersteres als zähe Masse, welche er aus Campherylchlorid und Ammoniakgas darstellte. Das Imid dagegen will Laurent durch Zersetzung von campheraminsaurem Ammon als gummiartige, nach einiger Zeit erstarrende Masse, Ballo auf demselben Wege als schon bei

*) Diese Annalen **60**, 329.

) Dasselbst **120, 253.

***) Dasselbst **197**, 332.

150° sublimirenden, im zugeschmolzenen Rohre bei 180° schmelzenden krystallinischen Körper gewonnen haben.

Diese Angaben zu prüfen, stellte ich das Campherylimid durch Erhitzen von campherylsaurem Ammon von neuem dar und gewann es genau in oben beschriebener Form vom Schmelzpunkt 241 bis 242° (corrigirt 248 bis 249°). Laurent und Ballo haben deshalb unreine Präparate, Moitessier hat das Diamid wahrscheinlich gar nicht in den Händen gehabt.

Völlig rein und in quantitativer Ausbeute gewinnt man das *Campherylimid* beim Erhitzen einer mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung des Anhydrides im zugeschmolzenen Rohre auf 160°. Es findet sich nach dem Erkalten in dicken, 7 bis 8 cm langen farblosen Prismen auskrystallisirt, welche schon bei 120° zu sublimiren beginnen, aber erst bei 241 bis 242° schmelzen.

In Alkalilaugen löst sich das Campherylamid wie eine Säure auf. Die gebildete Metallverbindung ist äußerst beständig, entwickelt auch bei langem Kochen mit einem starken Alkali überschusse kein Ammoniak und giebt nach dem Erkalten beim Ansäuern wieder unverändertes Amid. Seine Zersetzung gelang mir erst, als ich es mit feuchtem Aetzkali im Silberriegel schmolz. Bei etwa 230° trat reichliche Ammoniakentwicklung ein. Diese Temperatur wurde bis zur Beendigung des Processes eingehalten, die erkaltete Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag bestand aus *Camphersäure*, welche durch Acetylchlorid in ihr *Anhydrid* verwandelt und als solches analysirt wurde.

0,1779 g Substanz gaben 0,4283 CO₂ und 0,1251 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	65,93	65,66
H ₁₄	7,69	7,81
O ₃	26,38	—
	<hr/> 100,00.	

Aus dem Imid das Campheryldiamid durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung zu regeneriren, gelang nicht.

Spaltung des Campherylmalonsäureesters durch Baryumhydrat.

Kocht man Campherylmalonsäureester mit einer concentrirten Baryumhydratlösung, so fällt bald Baryumcarbonat, dann auch ein undeutlich krystallinisches Salz in solchen Mengen aus, daß die Flüssigkeit zu einem dicken Brei wird. Es muß dann reichlich Wasser zugesetzt und wieder zum Sieden erhitzt werden, wobei sich der größte Theil auflöst und nur *kohlensaures Baryum* zurückbleibt. Das Filtrat wird durch Einleiten von Kohlensäure, Aufkochen und Filtriren vom Barytüberschusse befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei scheiden sich die für *Baryummalonat* charakteristischen Krystallhäutchen ab, welche gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und zu einer Metallbestimmung benutzt wurden.

0,2447 g Substanz hinterließen beim Abrauchen mit Schwefelsäure
0,2222 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₄ BaO ₄ + H ₂ O	
Ba	53,31	53,35.

In der Mutterlauge waren große Mengen leicht löslicher Baryumsalze vorhanden. Sie wurde stark eingeeengt, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und nach und nach Aether hinzugefügt. Es fiel ein farbloses festes Salz in langen büschelförmig verwachsenen Nadeln, deren wässrige Lösung beim Ansäuern *Camphersäure* abschied. Letztere wurde gesammelt, getrocknet, durch Chloracetyl in das *Anhydrid* verwandelt und dieses durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt (Schmelzpunkt 217°) und analysirt.

0,1505 g Substanz gaben 0,3620 CO₂ und 0,1068 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	65,93	65,60
H ₁₄	7,69	7,89
O ₈	26,38	—
	<hr/> 100,00.	

Bei weiterem Aetherzusatz sondert sich endlich nicht mehr ein krystallinisches, sondern ein in Wasser äußerst leicht lösliches Salz als farbloser Syrup ab. Durch vollkommenes Austrocknen auf dem Wasserbade und im Vacuum wird es fest und kann nun aus seiner Lösung in absolutem Alkohol durch trocknen Aether krystallinisch gefällt werden. Säuert man seine wässerige Lösung mit Salzsäure an, so geht beim Ausschütteln mit Aether in diesen eine Säure über, welche anfangs ölig ist, bei längerem Stehen über Schwefelsäure aber krystallinisch erstarrt. Sie schmilzt dann zwischen 60 und 65°. Löst man sie jedoch in Benzol und setzt nachher Ligoïn hinzu, so erhält man nach einiger Zeit schöne rhombische Prismen, welche den constanten Schmelzpunkt 95° haben. In heifsem Wasser löst sich die Säure reichlich, scheidet sich beim Erkalten zunächst ölförmig ab, erstarrt aber im Exsiccator zu prachtvollen Blättern von 68 bis 69° Schmelzpunkt. Diese Form scheint die Krystallwasserverbindung zu sein. Löst man sie in Benzol und giebt zu der Anfangs trüben, durch Filtriren geklärten Flüssigkeit Ligoïn hinzu, so scheiden sich wieder die bei 95° schmelzenden Prismen aus.

Die Säure ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol und heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligoïn, die neutrale Natriumsalzlösung wird durch Silber-, Kupfer-, Ferri- und Ferrosalze gefällt.

Die Elementaranalyse führte zur Formel C₁₁H₁₈O₉.

I. 0,1849 g Substanz gaben 0,4492 CO₂ und 0,1552 H₂O.

II. 0,1572 g " " 0,3838 " " 0,1305 "

		Gefunden	
		I.	II.
C ₁₁	66,67	66,26	66,59
H ₁₈	9,09	9,33	9,22
O ₃	24,24	—	—
		100,00.	

Diese Säure ist einbasisch, denn 0,3094 g verlangten zur Sättigung 7,8 cbcm Fünftelnormal-Kalilösung. Genau ebenso viel ergibt die Rechnung für eine Säure C₁₀H₁₇O.CO.OH.

Die Verseifung des Campherylmalonsäureesters ist deshalb von zwei verschiedenen Spaltungsvorgängen begleitet, deren erster Camphersäure und Malonsäure liefert :

während bei dem zweiten Kohlensäure austritt und eine neue Säure entsteht, deren Bildung ohne Analogie ist.

Auf die Natur dieser Säure komme ich später zurück.

Spaltung des Campherylmalonsäureesters durch Natriumäthylat.

Bleibt ein Gemisch der absolut alkoholischen Lösungen von Campherylmalonsäureester und Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so beginnt alsbald die Ausscheidung eines vorwiegend aus kohlen-saurem Natrium bestehenden Niederschlages, dessen Menge sich nach etwa 8 Tagen nicht weiter vermehrt. Die mit wässriger Salzsäure neutralisirte Flüssigkeit hinterläßt beim Verjagen des Alkoholes

eine Salzlösung und ein Oel, welches von jener durch Schütteln mit Aether getrennt wird.

Die wässerige Lösung wurde mit Salzsäure schwach übersättigt, alle Kohlensäure ausgetrieben, dann mit Natronlauge wieder genau neutralisirt und mit Chlorbaryum versetzt. Es entstand ein dicker Niederschlag von *malonsaurem Baryum*, welcher gesammelt, gewaschen, in viel siedendem Wasser gelöst und beim Wiederverdampfen in den charakteristischen Krystallhäuten und kugelichen Aggregaten gewonnen wurde.

0,1105 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,0998 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₄ BaO ₄ + H ₂ O	
Ba	53,31	53,10.

Die abfiltrirte Lösung wurde dann mit Salzsäure stark übersättigt und bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterließen ein syrupförmiges Säuregemisch, aus welchen sich beim Stehen im Exsiccator Krystalle absetzten, die nach ihrem Schmelzpunkt (136°) und dem bei 160 bis 170° eintretenden Zerfall in Kohlensäure und Essigsäure Malonsäure waren. Die syrupöse Natur der Säure liefs vermuthen, dafs dieselbe zum grofsen Theile aus dem sauren Ester der Camphersäure bestehe. Sie wurde deshalb mit wässriger Natronlauge gekocht und dann mit Salzsäure übersättigt. Dabei fiel jetzt eine *krystallinische* Säure, welche nichts anderes als Camphersäure war. Durch Kochen mit Acetylchlorid konnte sie leicht in Camphersäureanhydrid von 217° Schmelzpunkt übergeführt werden. Auch beim Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether bis zur Erschöpfung wurde nur Camphersäure gewonnen. Auf etwaiges Vorkommen der Säure C₁₁H₁₈O₃ wurde besonders geachtet, aber keine Andeutung derselben gefunden.

Dagegen steht das farblose, aus der rohen Salzlösung abgeschiedene Oel in naher Beziehung zu dieser Säure, deren Aethylester es ist.

Dieses Oel wurde zunächst einigemal im Vacuum, dann aber unter gewöhnlichem Druck rectificirt. Es bleibt etwas harzige Masse zurück, die Hauptmenge aber destillirt zwischen 271 und 276°. Elementaranalysen führten zu keiner Formel. Es enthielt augenscheinlich noch eine geringe Menge einer Säure, von welcher es durch Suspendiren in verdünnter Natronlauge und Abdestilliren mit Wasserdampf befreit werden konnte. Das Destillat, welches reichliche Mengen von Oeltropfen enthielt, wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Filtrate liefs ich dann über entwässertem Glaubersalz trocknen, filtrirte ab, verdampfte den Aether und destillirte das zurückbleibende farblose Oel. Es zeigte jetzt ganz scharf den Siedepunkt 270 bis 271° (corrig. 280 bis 281°) und stimmte in allen Eigenschaften mit jenem Oele überein, welches in geringer Menge bei der Reduction des Campherylmalonsäureesters entstanden war.

Es ist mit Alkohol und Aether mischbar und riecht schwach campherartig. Von Alkalilaugen wird es selbst bei tagelangem Kochen so gut wie gar nicht angegriffen. Die Ausbeute betrug 50 bis 60 pC. vom Gewichte des der Einwirkung von Natriumäthylat unterworfenen Ausgangsmateriales.

Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{13}H_{22}O_3$.

- I. 0,1935 g Substanz gaben 0,4869 CO_2 und 0,1707 H_2O .
 II. 0,2054 g " " 0,5180 " " 0,1806 "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{13}	69,03	68,63	68,78
H_{22}	9,73	9,80	9,77
O_3	21,24	—	—
	<hr/> 100,00.		

Genau dasselbe Oel gewinnt man, wie schon angegeben, bei Behandlung des Campherylmalonsäureesters mit Natriumamalgam in wässrig alkoholischer Lösung, und zwar besonders reichlich, wenn man die alkalische Reaction dabei nicht durch stetes Ansäuern aufhebt. Wasserzusatz scheidet dann ein Oel

ab, welches aus schwach alkalischer wässriger Lösung durch Wasserdampf abdestillirt direct rein erhalten wird. Von den zahlreichen mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführten Analysen mögen hier nur zwei der extremsten angeführt sein :

I. 0,1281 g Substanz gaben 0,3246 CO_2 und 0,1135 H_2O .

II. 0,1935 g " " 0,4873 " " 0,1698 "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{13}	69,03	69,10	68,68
H_{22}	9,73	9,84	9,75
O_3	21,24	—	—
	<hr/> 100,00.		

Dafs die Molekulargröfse der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ entspricht, ergab die Bestimmung der Dampfdichte nach dem Victor Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren, wobei indessen der Apparat mit Stickstoffgas gefüllt werden mußte, weil in atmosphärischer Luft bei 300° Zersetzung eintrat.

Der Dampf von 0,0974 g Substanz verdrängte 10,40 cbcm Stickstoff von 16° bei 754 mm Druck. Daraus ergibt sich die Dampfdichte zu 7,89, während sie sich zu 7,84 berechnet.

Die Verbindung ist der Aethylester der bei 95° schmelzenden Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ und wird mit den beschriebenen Eigenschaften aus dem Silbersalze derselben bei der Behandlung mit Jodäthyl gewonnen. Nach Entfernung des Ueberschusses des letzteren wurde das Product mit Wasserdampf abdestillirt. Das getrocknete Oel besafs den (uncorrig.) Siedepunkt 270 bis 271° und gab bei der Analyse die erwarteten Werthe.

0,2483 g Substanz gaben 0,6256 CO_2 und 0,2206 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_{13}	69,03	68,72
H_{22}	9,73	9,87
O_3	21,24	—

Andrerseits wurde durch Zersetzung des direct aus Campherylmalonsäureester gewonnenen Oeles die Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ dargestellt. Da die Verseifung mit Alkali nur sehr

schwer gelingt und größtentheils harzige Producte liefert, so wurde sie durch die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren versucht, und zwar wurde Jodwasserstoffsäure angewendet, um gleichzeitig etwa entstehende Reductionsproducte aufzufinden. Solche bildeten sich allerdings nicht, sondern nur die freie Säure. Der Ester wurde 5 Stunden lang mit destillirter Jodwasserstoffsäure, etwas Jod und rothem Phosphor gekocht. Dann wurde mit Natronlauge neutralisirt, filtrirt, das Filtrat wieder angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit staubförmigem Silber behandelt und abdestillirt. Es hinterblieb ein Oel, welches in Wasser suspendirt allmählich krystallisirte. Die Substanz schmolz so bei 68° . Nachdem sie in warmem Benzol gelöst, klar filtrirt und durch Lignoïn-zusatz wieder ausgeschieden war, bildete sie bei 95° schmelzende Prismen.

0,1531 g derselben gaben 0,3729 CO_2 und 0,1274 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_{11}	66,67	66,43
H_{18}	9,09	9,25
O_3	24,24	—

Die Zersetzung des öligen Esters läßt sich übrigens auch durch Wasser allein bewerkstelligen, wenn man lange Zeit mit letzterem kocht. Wird dann die geklärte sauer reagirende Lösung mit Natronlauge neutralisirt, so fällt Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{AgO}_3$.

0,2693 g Salz gaben 0,4250 CO_2 , 0,1365 H_2O und 0,0920 Ag.

0,2243 g Substanz gaben beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure 0,1050 AgCl.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{11}	43,28	43,04	—
H_{17}	5,57	5,63	—
Ag	35,41	34,16 *)	35,23
O_3	15,74	—	—
	100,00.		

*) Es war augenscheinlich ein Theil des Metalles aus dem Schiffchen geschleudert.

Aus diesem Silbersalze konnte die Säure von 95° Schmelzp. durch Zersetzung mit Salzsäure gewonnen werden.

Wird die wässerig-alkoholische Lösung der freien Säure mit dem gleichen Gewichte salzsauren Hydroxylamins und dann mit Natriumcarbonat versetzt und nach zweitägigem Stehen noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann durch Ausschütteln mit Aether vom Alkohol befreit, so fällt bei vorsichtigem Säurezusatz eine weißse krystallinische Substanz, welche Stickstoff enthält.

Der neue Körper verhält sich gleichzeitig wie eine Basis und wie eine Säure, da er ebenso von Salzsäure wie von Natronlauge gelöst und aus diesen Lösungen durch vorsichtigen Zusatz des entgegengesetzten Mittels wieder ausgeschieden wird. Er ist löslich in Aether, Alkohol und heifsem, schwer löslich in kaltem Wasser. Wiederholt umkrystallisirt bildet er kleine weißse Nadeln, welche bei 166° (corrigirt 169°) schmelzen.

I. 0,1586 g Substanz gaben 0,3609 CO₂ und 0,1339 H₂O.

II. 0,2534 g „ „ 14,3 cbcm N₂ bei 18° und 755 mm Druck.

Die Verbindung ist somit das *Oxim* der Säure C₁₁H₁₃O₃.

Berechnet für		Gefunden	
C ₁₀ H ₁₇ (N.OH)CO.OH		I.	II.
C ₁₁	61,97	62,06	—
H ₁₀	8,92	9,38	—
N	6,57	—	6,47
O ₃	22,54	—	—
<hr/>			
100,00.			

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß der Säure die rationelle Formel einer *Acetoctenylcarbonsäure* :

zukommt.

Bei Einwirkung basischer Mittel auf den Campherylmalonsäureester laufen nach vorstehenden Beobachtungen zwei Spaltungsvorgänge neben einander ab.

Während der Verseifung greift die Basis, ganz wie beim Phtalylmalonsäureester, vorwiegend an der Stelle der doppelten Bindung an und liefert große Mengen von Camphersäure und Malonsäure :

Gleichzeitig wird aus einem anderen kleineren Theile der Moleküle Kohlensäure aus dem Malonsäureesterreste herausgenommen :

und der Lactonring geöffnet :

Da indessen ungesättigte Alkohole der Formel $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$ nicht existiren können, sondern stets in gesättigte Carbonylverbindungen $-\text{CO}-\text{CH}_3$ übergehen, so setzt sich letzteres Barymsalz sofort in dasjenige der Ketonsäure :

um. Diese Säure mag vorläufig *Acetocamphenylcarbonsäure* genannt sein. Ich erhielt bei der Zersetzung des Campherylmalonsäureesters mit Barytwasser etwa 2,5 pC. vom Gewichte des Ausgangsmaterials an dieser Säure.

Wird die Spaltung dagegen durch Natriumäthylat bewirkt, so kehren sich die relativen Beträge der beiden Spaltungsweisen um. Eine geringere Anzahl von Molekülen erfährt die Zersetzung in Camphersäure- und Malonsäurederivate, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Aethyläther. Aufgefunden wurden die Natriumsalze der Malonsäure und Aethylcamphersäure :

In weit größerem Betrage aber erfolgt hier die Abspaltung von Kohlensäure unter Bildung des *Acetocamphenylcarbonsäureesters* :

Von letzterem Ester wurden bis zu 60 pC. vom Gewichte des Ausgangsmateriales erhalten, so dafs 86 pC. des letzteren sich in dieser Richtung umgesetzt haben mufsten.

Zersetzung des Campherylmalonsäureesters durch Schwefelsäure.

Campherylmalonsäureester löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht auf. Erhitzt man dann auf dem Wasserbade, so tritt reichliche Kohlensäureentwicklung auf, nach deren Beendigung durch Wasser ein weifser krystallinischer, bei 224° schmelzender Körper gefällt wird, welcher äufserlich viel Aehnlichkeit mit Camphersäureanhydrid zeigt, aus Aether wie letzteres in glänzenden Prismen krystallisirt, sich aber von dem Anhydrid wesentlich dadurch unterscheidet, dafs er sich in kohlensaurem Natrium unter Kohlensäureentwicklung schnell löst und beim Ansäuern ganz unverändert wieder ausfällt. Von Alkohol, Benzol und heifsem Wasser wird er reichlich, etwas weniger von Ligroin und Aether aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 224° (corrigirt 231°). Im Vacuum sublimirt er dabei sehr schnell und ohne jede, unter gewöhnlichem Drucke langsamer unter geringer Zersetzung. Das Sublimationsproduct bildet eine porcellanartige Masse, ist aber die ganz unveränderte Säure. Ihre neutrale Natriumsalzlösung wird durch Silber-, Kupfer-, Ferri- und Quecksilbersalze gefällt, durch Blei-, Ferro- und Baryumsalze dagegen nicht getrübt.

Dieselbe Säure entsteht auch in Form ihres in Alkohol löslichen Natriumsalzes, wenn man den Acetocamphenylcarbonsäureester einige Stunden lang mit einer absolut alkoholischen Lösung von Natriumäthylat kocht. Dampft man dann nach etwas Wasserzusatz auf dem Dampfbade zur Verjagung des Alkoholes ab, so fällt aus der wässerigen Lösung des Rückstandes die Säure mit allen beschriebenen Eigenschaften aus.

Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{21}H_{32}O_4$. Da sich dieselbe nicht wohl auf das Ausgangsmaterial beziehen läßt, so habe ich die Verbindung sehr umständlichen Reinigungsversuchen unterworfen, sie aus allen möglichen Lösungsmitteln umkrystallisirt, als Mecuridsalz gefällt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff wieder frei gemacht u. s. w. Dabei aber blieben ihre Eigenschaften (Schmelzpunkt 224° , corrigirt 231°) und auch ihre Zusammensetzung unverändert. Die folgenden Analysen, eine willkürliche Auswahl aus einer sehr grossen Zahl, sind stets mit Material von verschiedener Herstellung oder verschiedenen Stadien der Reinigung ausgeführt worden.

I. 0,1207 g Substanz gaben 0,3195 CO_2 und 0,0988 H_2O .					
II.	0,1571 g	"	"	0,4166	" " 0,1282 "
III.	0,1514 g	"	"	0,4018	" " 0,1244 "
IV.	0,1475 g	"	"	0,3911	" " 0,1232 "
Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_{21}	72,41	72,19	72,32	72,38	72,32
H_{32}	9,20	9,10	9,07	9,13	9,28
O_4	18,39	—	—	—	—

Die Säure ist *zweibasisch*, denn 0,2313 g Substanz bedurften zur Sättigung 6,50 ccm Fünftelnormal-Alkali, während eine zweibasische Säure der Formel $C_{21}H_{32}O_4$ 6,64 ccm verlangen würde.

Für die Entstehung dieser Säure aus dem Camphenylmalonsäureester läßt sich eine einfache Gleichung nicht aufstellen. Es bedarf weiterer Versuche, um die Vorgänge bei ihrer Bildung und ihre Constitution aufzuklären.