

mit der Formel  $C_{10}H_{17}$  übereinstimmende Zahlen lieferte. So erhielt ich als Mittel aus zwei Bestimmungen:

C	87.40
H	12.74
	<hr/> 100.14.

Es gelang mir nicht, noch einen Körper von constantem Siedepunkt zu isoliren. Ich enthalte mich, über die Natur des eben erwähnten, niedrig siedenden, festen und flüssigen Kohlenwasserstoffs etwas zu äussern, möchte aber erwähnen, dass Montgolfier, der meine Versuche zum Theil wiederholt hat, ersteren als Gemisch von inaktivem Camphen ( $C_{10}H_{16}$ ) und Camphenhydrid ( $C_{10}H_{18}$ ) ansieht. Er giebt an, die beiden Körper aus der Mischung isolirt zu haben, theilt aber in seiner Abhandlung in den Comptes rendus (87, 840—842) nicht die dabei angewendete Methode mit. Für das Camphenhydrid stellt er den Schmelzpunkt  $120^{\circ}$  C. auf.

Montgolfier erhielt zwar den hochsiedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff, aber nicht das feste Isomere; er betrachtet den ersteren, gleich mir, als  $C_{20}H_{34}$  und giebt ihm den Namen Colophenhydrid.

Seine Versuche mit dem flüssigen Terpentinhochlorat gaben ihm nicht ganz dieselben Resultate, wie ich sie erhielt, aber er theilt mit, dass ihm das Reaktionsprodukt von der Einwirkung des Natriums eine Flüssigkeit  $C_{10}H_{18}$  vom Siedepunkt  $155$  bis  $165^{\circ}$  C. und eine solche  $C_{10}H_{16}$ , welche bei  $173^{\circ}$  C. kochte, lieferte. Er hat auch den festen Körper  $C_{10}H_{18}$  aus dem eben erwähnten Produkt in geringer Menge isolirt.

Belfast, Queens College, im März 1880.

## 210. E. Hjelt: Einwirkung von Ammoniak auf die Aethylester der Camphoronsäure.

(Eingegangen am 12. April 1880.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Wislicenus unternahm ich eine Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak auf die Aethylester der Camphoronsäure. Aus meiner über diesen Gegenstand in schwedischer Sprache veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> erlaube ich mir, folgenden Auszug zu geben.

Die von Kachler<sup>2)</sup> unter den Oxydationsprodukten des Camphers zuerst entdeckte Camphoronsäure wurde Gegenstand einer eingehenderen Untersuchung von Kissling<sup>3)</sup>. Er fand, das Kachler's Säure

<sup>1)</sup> Akademisk afhandling. Helsingfors 1879.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 159, 281.

<sup>3)</sup> Untersuchungen über die Constitution der Camphoronsäure; Inauguraldissertation. Würzburg, 1878.

von der Formel  $C_9 H_{12} O_5$  eine Esteranhydridsäure (Laktonsäure) ist, welche sich durch Wasserabspaltung aus der eigentlichen zweibasischen Camphoronsäure  $C_9 H_{14} O_6$  bildet. — Das zweibasische Aethylcamphoronat geht bei der Destillation unter Abgabe von einem Mol. Alkohol in den einbasischen Ester über. — Auf den Diaethylester wirkte Ammoniak schwierig ein, erst bei höherer Temperatur, und hierbei bildete sich ein Körper von der Zusammensetzung des erwarteten Diamides. Der Monoester setzte sich mit Ammoniak viel leichter um. Es entstand aber nicht ein Monamid sondern ein Körper von derselben Zusammensetzung wie der aus dem Diaethylester, der doch mit diesem nicht identisch sondern nur isomer war. Da das letztgenannte Amid beim Behandeln mit Natriumhydrat nur ungefähr die Hälfte seines Stickstoffgehaltes abgab, glaubt Kissling, dass die beiden Amide in derselben Beziehung zu einander stehen wie Malamid zu Asparagin. — Diese Amide näher zu untersuchen war die Aufgabe meiner Arbeit.

Die Camphoronsäure wurde nach Kachler's, von Kissling etwas modificirtem Verfahren dargestellt und in ihre beiden Ester übergeführt. Wenn der mehrmals überdestillirte Monoester eine Zeit im Exsiccator stand, schieden sich farblose, tafelförmige Krystalle ab. Von dem flüssigen Ester durch Abpressen befreit, schmolz dieser feste Körper bei  $67^{\circ}$ .

Eine Verbrennung gab:

	Gefunden	Für Monoäthylcamphoronat berechnet
C	57.79	57.89
H	7.22	7.02.

Es lag also ein mit dem festen Ester isomerer vor.

Wenn trocknes Ammoniakgas in den in Alkohol gelösten Monoester eingeleitet wurde, fand, ganz wie Kissling angiebt, ein Auscheiden von feinen Krystallnadeln statt, und bald erstarrte die ganze Lösung zu einen Brei. Abgeresst, gewaschen und im Exsiccator getrocknet stellte die Masse ein filzartiges Gewirr von feinen Krystallnadeln mit schönem Atlasglanz dar. Der Schmelzpunkt wurde bei  $144-145^{\circ}$  gefunden.

Die Analyse gab:

C	50.30	49.82	—	—
H	8.42	8.33	—	—
N	—	—	10.79	10.50

Die Formel  $C_9 H_{16} N_2 O_4 + C_2 H_6 O$  verlangt:

C 50.38	H 8.39	N 10.70.
---------	--------	----------

In welcher Form der Alkohol vorkommt, liess sich nicht entscheiden, weil das Amid beim Erhitzen im Luftbad schon bei  $70^{\circ}$  sich zersetzte. In den Eigenschaften zeigte sich der Körper mit dem von

Kissling erhaltenen identisch. Er wurde mehreren Spaltungen mit Kali unterworfen und das abgespaltene Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und als Platinsalmiak bestimmt. Es wurde erhalten:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet
5.65	5.50	5.48	5.30	5.47	5.47	5.35.

Die Analysen zeigen, dass nur die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak austritt, und das Amid muss demnach als ein Amidoamid angesehen werden. Die Ausbeute von diesem Amid war eine geringe, ungefähr  $\frac{1}{2}$  der bezeichneten Menge. Ich untersuchte deswegen das Filtrat und fand darin ein Amid, welches den Schmelzpunkt  $212^{\circ}$  zeigte. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.	$C_9H_{13}NO_4$ fordert
C	—	—	53.64	54.28
H	—	6.30	6.69	6.54
N	7.04	—	—	7.03.

Es war also auch das dem Ester entsprechendem Monamid entstanden. Die Vermuthung lag nun nahe, dass das eine Amid sich aus den festen das andere aus dem flüssigen Ester bildet, denn der feste war ohne Zweifel in dem flüssigen gelöst vorhanden. Eine kleine Menge des festen Esters wurde deswegen von dem flüssigen sorgfältig befreit, in Alkohol gelöst und Ammoniakgas eingeleitet. Es entstand in der That das oben erwähnte Amidoamid vom Schmelzpunkt  $144-145^{\circ}$ .

In der Hoffnung, eine Amidosäure zu erhalten, behandelte ich die Lösung von der Einwirkung von Alkali auf Amidoamid mit Salzsäure, dampfte zur Trockne ein und extrahirte mit Alkohol. Der dabei erhaltene Körper war aber Camphoronsäure. Salzsäure hatte also zersetzend auf die zuerst in Freiheit gesetzte Amidosäure gewirkt. Um dieses quantitativ zu constatiren, dampfte ich das Amid selbst mit Salzsäure direkt ein und bestimmte den ausgeschiedenen Salmiak. Es wurde erhalten:

	Gefunden	Berechnet
N	10.45 10.40	10.70.

Die eine Amidgruppe, welche von Kali unangegriffen bleibt, tritt also mit Salzsäure heraus.

Auf das Diaethylcamphoronat wirkte Ammoniak erst beim Erhitzen auf  $115-130^{\circ}$  in geschlossenen Röhren ein. Das gebildete Amid stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Kissling erhaltenen überein. Der Schmelzpunkt liegt etwas über  $160^{\circ}$ . Dieses Amid ist viel beständiger als das oben besprochene aus Monoester. Eine Stickstoffbestimmung gab:

	Für $C_9H_{16}N_2O_4$ berechnet
N	12.82 12.96.

Mit Alkali behandelt, wurde folgende Stickstoffmenge ausgetrieben.

I.	II.	Für ein At. Stickstoff berechnet
6.73	6.56	6.48.

Es tritt also auch hier nur die Hälfte des Stickstoffs heraus und das Amid muss auch als ein Amidoamid betrachtet werden. Gegen Salzsäure zeigt es ein anderes Verhalten. Mit dieser Säure abgedampft, giebt das Amid nur die eine Amidgruppe ab. Es wurde als Platinsalmiak erhalten:

	I.	II.	III.	Berechnet
N	5.71	6.05	6.12	6.48.

Die Amidogruppe sitzt also hier fester im Moleküle. Beim Erhitzen im Luftbade auf 100—110° giebt die Substanz langsam ein Molekül Ammoniak ab und der Rückstand schmilzt bei 209°. Auch mit Alkohol erhitzt, verliert das Amid ein Molekül Ammoniak.

Um den bei der Behandlung des letzterwähnten Amides mit Salzsäure erhaltenen Körper rein zu bekommen, wurde der trockne Rückstand mit Alkohol versetzt, der Salmiak mit Platinchlorid ausgefällt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vom Platinsulfid abfiltrirte Lösung wurde zur Krystallisation hingestellt, wobei sich lange, bei 212° schmelzende Krystallnadeln abschieden. Die Krystalle waren chlorfrei. Ihre Lösung reagirte schwach sauer. Zwei Stickstoffbestimmungen gaben:

I.	II.	Für $C_9H_{15}NO_5$ berechnet
6.01	6.80	6.45.

Es scheint die erwartete Amidosäure zu sein, doch zeigt sie die gewöhnlichen Reaktionen der Amidosäuren nicht. Sie verbindet sich auch nicht mit Chlorwasserstoff und Platinchlorid.

Die Bildungsweise und Eigenschaften dieser Amide lässt sich schwer aus der von Kissling für die Camphoronsäure aufgestellten Formel  $COOH \cdot C_3H_7 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$  erklären: Die Bildung der Amidoamide statt Diamide scheint mir darauf zu beruhen, dass die Hydroxylgruppe zwischen zwei mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen liegt. Diese Annahme steht auch mit dem Umstande, dass die Camphoronsäure leicht dreibasische Salze liefert, im Einklange.

Die Untersuchung wurde im Laboratorium des Prof. Wislicenus im Jahre 1878—1879 ausgeführt.

Helsingfors, April 1880.