©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe.

Von **J. Kachler.**

(Erste Abhandlung.)

Oxydation des Camphers.

Die Constitution des Camphers und seiner Abkömmlinge war in der letzten Zeit wiederholt Gegenstand von theoretischen Betrachtungen [1]. Die vorgetragenen Ansichten würden gewiss weniger verschieden sein, als es der Fall ist, wenn die über diese Verbindungen bekannten Thatsachen genügten, die Theorie des Camphers festzustellen, eine Aufgabe, welche wegen der überaus zahlreichen Isomerien, die man in der Reihe dieser Verbindungen schon kennt, und zu denen noch immer neue aufgefunden werden, ganz besondere Schwierigkeiten bietet. Es schien daher wünschenswerth, mehrere der schon beschriebenen Verbindungen noch einmal darzustellen, um sie in gewisser Richtung auf ihr Verhalten zu prüfen. Man dürfte aus dem vorliegenden ersten Theil meiner Arbeit, die ich auf die Veranlassung von Prof. Hlasiwetz auszuführen begonnen habe, entnehmen, dass z. B. gleich der so oft schon ausgeführte Oxydationsprocess des Camphers noch einer Berichtigung bedürftig war.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Campher hat, so lehren die bisherigen Untersuchungen, vornehmlich die Entstehung zweier Säuren zur Folge: der krystallisirbaren Camphersäure und der nicht krystallisirbaren Camphresinsäure [2]. Die letztere,

---

[1] Weyl, Berl. Ber. 1868. 94. Meyer, ibid. 1870. 116. Hlasiwetz ibid. 1870. 539.

[2] Kürzlich hat W. Schlebusch (Berl. Ber. 1870. 591) beobachtet, dass in den Mutterlaugen von der Bereitung der Camphersäure, auch kleine Mengen eines Tetranitrocamphers, kleine mattweisse Krystallkörnchen sich finden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

über welche wir eine Untersuchung von Schwanert besitzen[1], ist nicht ein blosses Nebenproduct, sie entsteht jedesmal, und ihre Menge ist so beträchtlich, dass sie für den Oxydationsprocess des Camphers charakteristisch ist, wie die Camphersäure selbst. Die Beziehung der drei Verbindungen zu einander scheint ganz einfach zu sein:

$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{16}O_4$	$C_{10}H_{14}O_7$
Campher	Camphersäure	Camphresinsäure

Die Camphresinsäure wäre demnach das Endproduct der Sauerstoffaufnahme, welche in zwei Phasen durch das Zwischenglied der Camphersäure fortschreitet:

$$C_{10}H_{16}O + {}_3O = C_{10}H_{16}O_4$$
$$C_{10}H_{16}O_4 + {}_4O = C_{10}H_{14}O_7 + H_2O.$$

Wenn man übrigens die Oxydation des Camphers in grösserem Massstabe ausführt und ihren Verlauf genauer beobachtet, so überzeugt man sich bald, dass dabei zweierlei noch übersehen worden ist:

1. die Entstehung einer flüssigen Verbindung des Camphers mit Salpetersäure,
2. die Bildung einer in perlglänzenden Schuppen krystallisirenden Säure, die in den syrupösen Mutterlaugen sich findet und nach längerer Zeit aus ihr herauskrystallisirt.

1. Salpetersaurer Campher.

Die Ausbeute an Camphersäure aus Campher kann bei scheinbar dem gleichen Verfahren eine sehr wechselnde sein; sie beträgt in maximo 33—36 Pct. und ist jedenfalls grösser, wenn man die Retorte, worin sich die Materialien befinden, mit einem Rückflusskühler versieht, als wenn man diesen weglässt, gleichwohl aber die verdampfende Salpetersäure wieder ersetzt. Natürlich musste man zunächst annehmen, dass, wenn ohne

[1] Annal. Chem. und Pharm. CXXVIII. 77.

Kühlvorrichtung operirt wird, man einen Verlust an Campher selbst erfährt, der flüchtig genug ist, um mit den entweichenden Säuredämpfen theilweise fortgeführt zu werden.

Bringt man nun, um die Grösse dieses Verlustes kennen zu lernen, an der Retorte einen Ballon an, benutzt zur Oxydation eine Säure von $d = 1{\cdot}37$ und erhitzt, so bemerkt man, dass sich in der Vorlage ausser der grünblau gefärbten condensirten Säure noch eine zweite darauf schwimmende Flüssigkeitsschichte ansammelt. Es ist leicht, von derselben, indem man sie durch einen Scheidetrichter von der Säure trennt, die man wieder in die Retorte zurückgiesst, sehr beträchtliche Mengen zu erhalten. (etwa 20 Pct. des angewandten Camphers).

Benutzt man, statt den Säureverlust in der Retorte immer gleich durch frische Säure zu decken, vornehmlich nur die blaue abdestillirte Säure aus der Vorlage, so vermehrt sich die Menge dieser zweiten öligen Flüssigkeitsschichte, während sich die Menge der schliesslich erhaltenen Camphersäure vermindert, so dass diese bis auf 24 Pct. vom angewandten Campher sinken kann.

Man überzeugt sich bald, dass man es hier mit einer bestimmten Verbindung des Camphers mit Salpetersäure zu thun hat, die indessen ausserordentlich zersetzlich ist und unter allen den Umständen Campher liefert, unter welchen das Salpetersäurehydrat Wasser verliert, indem es Verbindungen eingeht [1].

Da diese Verbindung weder gewaschen noch ohne Zersetzung für sich destillirt werden kann, so lassen die sauren Dämpfe, die sich absorbirt darin befinden, sich nicht anders entfernen, als indem man einen Strom trockener Kohlensäure oder Luft durchleitet. Dadurch verliert sie auch die gelbe bis grüne Farbe, die sie bis dahin hatte, erscheint völlig farblos, von campherartigem, etwas säuerlichem Geruch und der Consistenz eines fetten Öles. Beim Erhitzen in einer Retorte geht anfangs ein kleiner Theil unverändert über, der grössere jedoch wird

---

[1] Die schon vor sehr geraumer Zeit über dieselbe von Brandes, Bouillon-Lagrange und Wenzel gesammelten Beobachtungen hat Gmelin VII. 322 zusammengestellt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt, und es destillirt etwas gefärbter Campher über.

Mit Wasser gesteht das Öl sofort zu einem Brei von Campher[1]. Ebenso wird es schnell zersetzt, wenn Metalle, Metalloxyde, Ammoniak, Anilin, Phenol etc. darauf einwirken; während der Campher abgeschieden wird, wirkt die Salpetersäure in ihrer Weise auf diese Substanzen, löst, oxydirt, nitrirt sie etc. Starker Alkohol und Äther lösen die Verbindung unverändert. Mit Salzsäuregas gesättigt, wird das Öl gelb und man empfindet beim Erwärmen den Geruch des Chlors; in einer verschlossenen Röhre auf 100° erwärmt, wird auch in diesem Falle der grösste Theil des Camphers ausgeschieden, ein kleiner so verändert, dass die Ausscheidung gelb gefärbt erscheint.

Mit Pottasche kann das Öl geschüttelt werden, ohne sich zu verändern. Rauchende Salpetersäure löst es in der Hitze und gibt weiterhin die übrigen Oxydationsproducte des Camphers. Rauchende Schwefelsäure entbindet rothe Dämpfe und das Öl löst sich darin unter starker Erhitzung mit tiefbrauner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser bemerkt man die Abscheidung eines dicklichen braunschwarzen Öles von pfeffermünzartigem Geruch.

Hatte man englische Schwefelsäure angewendet, so entsteht nur eine dunkelbraune Lösung, die mit Wasser verdünnt, stark gefärbten Campher fallen lässt. Das Öl vermag noch Campher aufzulösen und verdickt sich damit.

Zur Analyse wurden Substanzen verschiedener Bereitung benutzt, auch solche, die mit concentrirter Salpetersäure umdestillirt, dann mit Pottasche getrocknet und durch Kohlensäure und schliesslich durch hindurchgesaugte Luft entfärbt waren.

I. 0·2065 Gr. gaben 0·4405 Gr. Kohlensäure und 0·1477 Gr. Wasser.

II. 0·2230 Gr. 0·4805 Gr. 0·1645 Gr. Wasser.

III. 0·4796 Gr. 26·2 CC. Stickstoff.

---

[1] Entsprechend gereinigt, gab er bei der Analyse:

	$\underbrace{C_{10}H_{16}O}$
C—79·2	79·0
H—10·5	10·5.

Daraus berechnet sich folgende Formel:

$2(C_{10}H_{16}O).N_2O_5$		I	II	III
C.	58·25	58·21	58·76	—
H	7·76	7·95	8·19	—
N	6·79	—	—	6·87

Nach der Gleichung:

$$2(C_{10}H_{16}O).N_2O_5 + H_2O = 2(C_{10}H_{16}O) + 2NHO_3$$

müssen 30·6 Pct. Salpetersäurehydrat gebildet werden; bei einem Titrirversuche wurden 31·2 Pct. gefunden.

Für den salpetersauren Campher gibt es bis jetzt nur eine analoge Verbindung. Das ist das salpetersaure Zimmtöl oder der salpetersaure Zimmtaldehyd (Dumas und Peligot). Der Zusammensetzung nach gleich (sie ist 2 $(C_9H_8O).N_2O_5$), ist sie verschieden in ihren äusseren Eigenschaften. Das salpetersaure Zimmtöl, aus einer flüssigen Verbindung hervorgehend, ist fest, krystallinisch; der salpetersaure Campher, aus dem festen Campher gebildet, ist ein Öl. Die Leichtigkeit der Zersetzung theilen beide Verbindungen.

Die Verbindungsfähigkeit des Terpens mit N_2O_3, die zuerst Cahours beobachtet hatte und von N. Bunge (Zeitschrift für Chemie 1870. 579) genauer studirt worden ist, verdient als eine einigermassen analoge Erscheinung hier noch hervorgehoben zu werden.

Bunge fand für die Verbindung die Formel:

$$C_{10}H_{15}(N_2O_3).$$

2. Säure aus den Mutterlaugen.

In den, zum Syrup abgedampften Mutterlaugen von der Gewinnung der Camphersäure, die vornehmlich die amorphe Camphresinsäure hätten enthalten sollen, begann nach monatelangem Stehen eine Krystallbildung, die die Masse anfangs nur trübte, die allmälig sich aber so vermehrte, dass sie breiig und schliesslich fast butterartig fest erschien.

Sie wurde nun in dünnen Lagen zwischen Leinwand in einer Schraubenpresse so gut als möglich abgepresst, in siedendem

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wasser gelöst und mit Kohle entfärbt. Diese Art der Reinigung genügte, die Verbindung schon viel krystallisationsfähiger zu machen. Sie erschien bei angemessener Concentration ihrer Lösung bald in Form von feinen perlglänzenden Kryställchen wieder, die an den Rändern der Schale besonders leicht zu weichen, knolligen, etwas efflorescirenden Gruppen zusammenwuchsen, bis endlich das Ganze wieder breiartig erstarrte. Die neuerdings von den Mutterlaugen durch Pressen befreite Verbindung wird um so leichter krystallisationsfähig, je reiner sie ist, und bildet nach zwei bis drei Operationen dieser Art blendend weisse mikroskopische Nadeln, die nur bei sehr langsamem Verdunsten verdünnter Lösungen sich zu kurzen glasglänzenden Säulchen verdicken, und sehr löslich in Wasser, Weingeist und Äther sind. Von Benzol und Schwefelkohlenstoff werden sie kaum gelöst. Die wässrige Lösung röthet Lackmus stark und besitzt einen anfänglich etwas ranzigen, hinterher stark sauren Geschmack. Die Säure zersetzt leicht die kohlensauren Salze der Metalle.

Unter den Salzen sei gleich hier eines basischen Barytsalzes gedacht, weil es vermöge seiner besonders leichten Bildungsweise dazu dienen kann, noch grössere Mengen der Säure aus den ersten abgepressten Mutterlaugen sowohl, wie auch aus den manchmal gar nicht zum Krystallisiren zu bringenden syrup- oder terpentinartigen Massen von der Oxydation des Camphers, darzustellen. Versetzt man nämlich eine mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure mit Chlorbaryum, so bleibt das Gemisch zunächst völlig klar und unverändert. So wie man es aber erhitzt, trübt es sich und während die Flüssigkeit siedet, fällt der allergrösste Theil der Säure in Verbindung mit Baryt als unlösliches, sandiges, weisses krystallinisches Pulver heraus, welches man nunmehr mit kaltem Wasser waschen kann. Um aus ihm die Säure wieder abzuscheiden, braucht man dieses Salz nur unter warmen Wasser mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, vom schwefelsauren Baryt abzufiltriren und mit Aether auszuschütteln. Durch diese Reaction kann man sich überzeugen, dass bei jeder Oxydation des Camphers mit Salpetersäure in den dicken Mutterlaugen von der Camphersäure, sie mögen krystallisiren oder nicht, diese Säure vorhanden ist. Weder die Campher-

säure noch auch die Isopimelinsäure (das Zersetzungsproduct der Camphersäure mit schmelzendem Kali) geben in solcher Weise unlösliche Barytsalze. Es gibt diese bisher unbekannte Säure keine auffälligen Reactionen, wenn man sie mit den Lösungen von Metallsalzen in der Kälte versetzt. Nur Bleisalze geben weisse Fällungen.

Sie reducirt beim Erwärmen weder salpetersaures Silber noch eine Trommerische Kupferlösung. Versetzt man eine Säurelösung mit essigsaurem Kupferoxyd und erwärmt die anfangs klare Lösung, so scheidet sich ein copiöser Niederschlag der lichtgrünen Kupferverbindung aus, der beim Abkühlen der Flüssigkeit sich vollständig wieder löst.

Der Schmelzpunkt der Säure ist schwer genau anzugeben, weil sie anfangs ihr Krystallwasser verliert. Die beginnende Verflüssigung tritt bei 110° C. ein. Verjagt man das Wasser völlig, so erstarrt der Rest beim Auskühlen krystallinisch und diese wasserfreie Säure zeigt hierauf den Schmelzpunkt von 115° C. Etwas über ihren Schmelzpunkt erwärmt erstarrt sie zunächst glasig rissig, bald aber bilden sich in der durchsichtigen Masse Krystalle, die sie endlich undurchsichtig weiss erscheinen lassen. Noch weiter erhitzt verflüchtigt sie sich unter Verbreitung saurer Dämpfe. Sie lässt sich mit Hinterlassung eines nur unbedeutenden Rückstandes destilliren. Anfangs entweicht das Wasser, später geht die Säure als ein farbloses, bald erstarrendes Öl über.

Ihre Zusammensetzung wurde nach der Analyse mehrerer Partien verschiedener Bereitung und einiger ihrer Salze festgestellt. Die lufttrockene Säure verliert bei 100° C. nur Spuren hygroskopischer Feuchtigkeit.

Bei ihrem Schmelzpunkt jedoch verliert sie einen constanten Betrag von Wasser.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Bei 100° C. getrocknete Substanz.

I. 0·3212 Gr. gaben 0·5865 Gr. Kohlensäure u. 0·1866 Gr. Wasser.

II. 0·3262 Gr. 0·5925 0·1889 Wasser.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

III. 0·3148 Gr. gaben 0·5696 Gr. Kohlensäure u. 0·1796 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C....	49·79	49·51	49·34
H.	6·45	6·43	6·34

Geschmolzene Säure:

I. 0·3433 Gr. gaben 0·6792 Gr. Kohlensäure u. 0·1854 Gr. Wasser.

Destillirte Säure:

II. 0·1801 Gr. gaben 0·3582 Gr. Kohlensäure u. 0·0930 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II
C....	53·96	54·24
H....	6·00	5·74

Hierauf lassen sich folgende Formeln rechnen, die in Uebereinstimmung mit den gleich zu beschreibenden Salzen stehen:

	Bei 100° C. getrocknet.	Geschmolzen oder destillirt.
	$C_9H_{14}O_6$	$C_9H_{12}O_5$
C...	49·54	54·00
H....	6·42	6·00

Beim Erhitzen der lufttrockenen Säure auf 130° C. verloren:

I.	0·3781 Gr.	0·0317 Gr. Wasser
II.	0·8910	0·0771

Berechnet	Gefunden	
$C_9H_{12}O_5+H_2O$	I	II
H_2O—8·25	8·34	8·65.

Zweibasische Salze.

Ammonsalz.

Wawellitartige Krystalle, die sich aus einer sehr concentrirten, mit Ammoniak abgesättigten Lösung der Säure

bilden. Sie verlieren schon bei 100° Ammoniak und Wasser. Die Analyse bezieht sich auf im Vacuum getrocknete Substanz.

0·2672 Gr. gaben 0·4122 Gr. Kohlensäure und 0·1957 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

$C_9H_{10}(NH_4)_2O_5+H_2O$		Gefunden
C	42·85	42·08
H...	7·93	8·13.

Barytsalz.

Durch Absättigen mit kohlensaurem Baryt erhalten; trocknet unter der Luftpumpe zu einer krystallinischen Masse ein.

0·3235 Gr. bei 170° getrocknet gaben 0·2220 Gr. schwefelsauren Baryt.

$C_9H_{10}Ba_2O^5$		Gefunden
Ba....	40·89	40·06.

Zinksalz.

Dargestellt wie das Barytsalz. Es ist sehr viel löslicher als das Barytsalz und krystallisirt erst aus den bis zum dünnen Syrup eingedampften Laugen. Kleine büschelförmig gruppirte kurze Nadeln, die durch Weingeist porzellanartig undurchsichtig werden.

I. 0·4335 Gr. bei 178° getrocknet gaben 0·1250 Gr. Zinkoxyd.

II. 0·3050 Gr. bei 200° getrocknet gaben 0·0900 Gr. Zinkoxyd.

$C_9H_{10}Zn_2O_5+H_2O$		Gefunden	
		I	II
Zn..	23·18	23·10	23·67.

Die letzten Antheile Wasser entweichen erst bei einer Temperatur, bei der das Salz sich zu zersetzen beginnt.

Dreibasische Salze.

Kalksalz.

Erhalten durch Absättigen einer siedenden Säurelösung mit kohlensaurem Kalk. Das Filtrat setzt beim Erkalten nadelförmige Krystalle an, die nicht allzu löslich in kaltem Wasser sind.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·3388 Gr. bei 100° getrocknet gaben 0·3637 Gr. Kohlensäure, 0·1445 Gr. Wasser und 0·1754 Gr. kohlensauren Kalk.

	$C_9H_9Ca_3O_5+2H_2O$	Gefunden
C	36·85	36·29
H	4·43	4·73
Ca....	20·47	20·72.

I. 0·3592 Gr. bei 320° getrocknet gaben 0·5163 Gr. CO_2 und 0·1269 Gr. H_2O.

II. 0·4004 Gr. bei 320° getrocknet gaben 0·1249 Gr. Ätzkalk.

	$C_9H_9Ca_3O_5$	Gefunden I	Gefunden II
C	40·45	39·96	—
H	3·44	4·01	—
Ca.	22·47	—	22·28.

Kupfersalz.

Es ist schon erwähnt, dass dieses Salz sich beim Erhitzen der Säurelösung mit essigsaurem Kupferoxyd als lichtgrünes Pulver ausscheidet. Es hat die Eigenthümlichkeit, sich in der erkalteten Flüssigkeit wieder völlig aufzulösen; man muss daher nach seiner Bildung sofort filtriren. Mit heissem Wasser lässt es sich ohne viel Verlust auswaschen.

Ein zweites Salz entsteht, wenn die von dem ersten abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt wird. Es scheidet sich dann bei einigem Stehen derselben als bläulich grüner krystallinischer Schlamm ab. Es ist etwas dunkler von Farbe als die früher beschriebene Verbindung, nach dem Trocknen pulverförmig, und enthält, wie die Analyse zeigte, andere Krystallwassermengen als diese.

a) Lichtgrüne Verbindung.

I. 0·3518 Gr. bei 145° getrocknet gaben 0·4260 Gr. Kohlensäure, 0·1370 Gr. Wasser und 0·1261 Gr. Kupferoxyd.

II. 0·5897 Gr. bei 145° getrocknet gaben 0·2092 Gr. Kupferoxyd.

$C_9H_9Cu_3O_5+2H_2O$		Gefunden	
		I	II
C	32·92	33·03	—
H	3·96	4·32	—
Cu....	28·99	28·60	29·15

b) Dunkelgrüne Verbindung.

0·3786 Gr. bei 150° getrocknet gaben 0·3786 Gr. Kohlensäure, 0·1145 Gr. Wasser und 0·1115 Gr. Kupferoxyd.

$C_9H_9Cu_3O_5+H_2O$		Gefunden
C	34·82	34·37
H	3·55	4·22
Cu.	30·67	30 30.

Barytsalz.

Von seiner Darstellungsweise war schon oben die Rede. Bei der Bereitung zum Behufe der Analyse müssen die Operationen möglichst schnell ausgeführt werden, um es nicht mit kohlensaurem Baryt zu verunreinigen. Ist es gleich fast unlöslich in siedendem Wasser, so ist es doch etwas löslich in Chlorammonium, das sich bei seiner Bereitung aus dem Ammonsalz und Chlorbaryum bildet und daher kann man eine gegebene Säuremenge nicht ganz quantitativ in das Salz verwandeln. Es ist nach dem Trocknen ein weisses krystallinisches, ziemlich schweres Pulver.

I. 0·3442 Gr. bei 100° getrockn. Substanz gaben 0·3216 Gr. Kohlensäure und 0·0824 Gr. Wasser.

II. 0·3529 Gr. bei 100° getrocknet gaben 0·2925 Gr. schwefelsauren Baryt.

III. 0·4607 Gr. bei 100° getrocknet gaben 0·3807 Gr. schwefelsauren Baryt.

$C_9H_9Ba_3O_5+H_2O$		Gefunden		
		I	II	III
C	25·68	25·49	—	—
H	2·61	2·66	—	—
Ba.	48·87	—	48·74	48·60.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·4607 Gr. bei 100° getrocknete Substanz verloren bei 185° 0·0204 Gr. Wasser und blieb das Gewicht, bis 265° erhitzt, constant.

$C_9H_9Ba_3O_5+H_2O$		Gefunden
H_2O.	4·25	4·42.

Silbersalz.

Eine Lösung des Ammonsalzes gibt auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen weissen, flockigen Niederschlag dieses Salzes, welches so löslich ist, dass es in verdünnten Lösungen gar nicht entsteht. Man kann es auch durch Absättigen der Säurelösung mit Silberoxyd in der Hitze erhalten, wonach es aus dem Filtrate beim Erkalten herausfällt.

Die nur ungefähr für das dreibasische Salz stimmenden Zahlen, die ich bei der Analyse erhielt, muss ich dem Umstande zuschreiben, dass sich das Salz beim Auswaschen zersetzt. Es ist zwar ziemlich lichtbeständig, färbt sich aber beim Trocknen in höherer Temperatur bedeutend. Die Salze der Alkalien sind so löslich, dass sie kaum in einem für die Analyse brauchbaren Zustand erhalten werden können.

Das Bleisalz, durch neutrales essigsaures Bleioxyd in der Lösung der Säure erzeugt, ist ein gallertartiger Niederschlag, der sich beim Auswaschen zum Theil zu zersetzen scheint, der auch nicht ganz unlöslich in Wasser ist.

Äthylverbindung.

Das gewöhnliche Verfahren, Ätherverbindungen darzustellen, liefert auch den Äther der Säure ziemlich leicht. Eine mit salzsaurem Gas gesättigte alkoholische Lösung derselben lässt ihn beim Versetzen mit Wasser zum grössten Theil als ein schweres Öl fallen. Ein anderer Theil ist indess noch in der wässrigen Flüssigkeit gelöst und kann, will man ihn gewinnen, mit Äther ausgezogen werden. Das Öl wurde nach dem Waschen (was nicht ohne Verlust allzu lange fortgesetzt werden darf) durch Erhitzen in einer Retorte bis auf 200° von dem grössten Theile der Feuchtigkeit befreit und dann bei gewechselter Vorlage destillirt. Die erste Partie, noch Wasser und Spuren von Alkohol

enthaltend, wurde entfernt; die Hauptmenge ging zwischen 302 und 309° über und diese wurde noch einmal rectificirt. Die reine Verbindung hatte den Siedepunkt von 302°, und stellte ein farbloses Öl von einem etwas an den Äther der Bernsteinsäure erinnernden Geruch dar.

I. 0·3347 Gr. gaben 0·7014 Gr. Kohlensäure u. 0·2076 Gr. Wasser.

II. 0·3870 Gr. gaben 0·8123 Gr. Kohlensäure u. 0·2483 Gr. Wasser.

	$C_9H_{11}(C_2H_5)O_5$	Gefunden	
		I	II
C	57·89	57·50	57·24
H	7·01	6·89	7·12.

Unterwirft man ein Gemisch des Kalksalzes der Säure mit Atzkalk der trockenen Destillation, so erhält man ein dünnflüssiges, noch ziemlich gefärbtes Öl, das einen, den Destillationsproducten des buttersauren Kalkes ähnlichen Geruch besitzt. Nach mehrmaliger Rectification erschien es wasserhell und destillirte vollständig zwischen 110 und 115° über. Die Analyse gab Zahlen, welche sich am meisten der Formel $C_7H_{12}O$ nähern, eine Formel, für welche überdiess die gefundene Dampfdichte und die unter diesen Umständen wahrscheinlichste Reaction

$$C_9H_{12}O_5 = C_7H_{12}O + 2CO_2$$

spricht.

0·4400 Gr. gaben 1·1955 Gr. Kohlensäure und 0·4407 Gr. Wasser.

	$C_7H_{12}O$	Gefunden
C	75·00	74·10
H	10·71	11·06.

Die Dampfdichte, in der Barometerleere bestimmt, ergab 3·69 und 3·74; für die gegebene Formel berechnet sich 3·86.

Die Verbindung hat offenbar die Natur eines Ketons. Weitere Versuche konnte ich indess aus Mangel an Material nicht mit ihr anstellen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Untersuchung der beschriebenen Salze beweist also, dass die empirische Formel der Säure $C_9H_{12}O_5$ ist. Ihr Kohlenstoffgehalt ist demnach derselbe wie der des aus der Camphersäure erhaltenen Phorons, und ich schlage darum für ihre Benennung den Namen „Camphoronsäure" vor.

Die Camphoronsäure gestattet den Austausch von drei Wasserstoffatomen gegen Metalle. Sie ist also jedenfalls dreiatomig. Später mitzutheilende Betrachtungen werden übrigens darthun, dass sie nur eine zweibasische Säure ist.

Erhitzt man Camphoronrsäure mit dem dreifachen Gewicht Ätzkali bis zur Entwicklung von Wasserstoffgas, so hat man sie völlig zersetzt. Gleich beim Absättigen der Lösung der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure empfindet man einen starken Fettsäuregeruch und wenn man die angesäuerte Flüssigkeit destillirt, das Destillat mit Ammoniak absättigt, eindampft und mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, so erhält man einen krystallinischen Brei eines Silbersalzes, das mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier abgepresst wurde. Es färbt sich am Lichte, erhält bei 100° ein constantes Gewicht und erwies sich als reines buttersaures Silber.

	$C_4H_7AgO_2$	Gefunden
C	24·62	24·52
H	3·58	3·60
Ag	55·38	55·41.

Die Buttersäure ist das einzige charakteristische Product dieser Zersetzung (neben Kohlensäure). Auch die Menge, in der sie gebildet wird, spricht dafür, dass die Camphoronsäure glatt nach der Gleichung:

$$C_9H_{12}O_5 + H_2 + H_2O = 2C_4H_8O_2 + CO_2$$

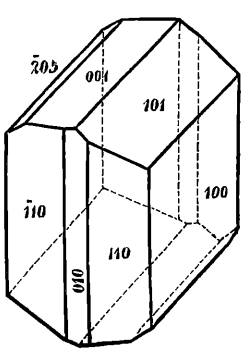
zerfällt.

Schüttelt man die angesäuerte Lösung der Schmelze, statt sie zu destilliren, mit Äther aus, so erhält man nach dem Abdestilliren des letzteren eine genügende Menge der freien Säure um auch ihren Siedepunkt bestimmen zu können. Er wurde zwischen 155 und 160° gefunden.

Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$.

Schliesst man ein Molekül der lufttrockenen Camphoronsäure ($C_9H_{12}O_5+H_2O$) mit zwei Atomen Brom in eine Röhre ein und erhitzt auf 130°, so findet man, dass nach längstens zwei Stunden das Brom verschwunden ist und der Röhreninhalt sich in einen gelben Syrup verwandelt hat. Beim Öffnen der Röhre entweicht mit grosser Heftigkeit Bromwasserstoff. Behandelt man die gebildete Masse mit warmem Wasser, so löst sie sich zum grössten Theil. Nur ein ganz kleiner Rest bleibt als schweres gelbliches, beim Erkalten harzartig werdendes Öl von scharfem Geruck zurück. Davon abfiltrirt, gibt die nunmehr fast wasserklare Lösung auf dem Wasserbade concentrirt, sehr bald eine reichliche Krystallisation ziemlich voluminöser glasglänzender Krystalle von sehr rein ausgebildeten Formen. Diese erste rohe Krystallisation, meistens etwas gelblich gefärbt, wird beim Liegen an der Luft in Folge eines kleinen Gehaltes von einem Nebenbestandtheil röthlich, verliert aber diese Farbe wieder beim Lösen in Wasser und der Behandlung mit Kohle, die auch die ziemlich gefärbten Mutterlaugen entfärbt, aus denen noch fast bis zum letzten Tropfen weitere Mengen der neuen Verbindung erhalten werden können. Von ausgezeichneter Schönheit und Grösse werden die Krystalle, wenn man die Lösungen der entfärbten Säure über Schwefelsäure langsam verdunsten lässt. Es entstehen so meistens einzelne, prächtig ausgebildete Krystallindividuen, deren Kantenlänge oft 8—10 Linien beträgt. Die Verbindung ist bromfrei.

Herr Professor Ditscheiner hatte die Güte, die krystallographischen Messungen auszuführen und theilte mir darüber folgendes mit:



„Krystallform: schiefprismatisch.

$a : b : c = 1{\cdot}49418 : 1 : 0{\cdot}98075,$

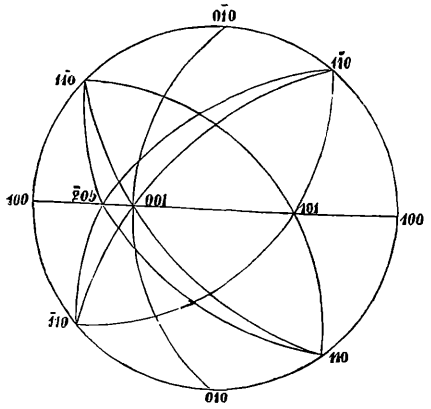
$ac = 86°\ 50'$

Beobachtete Flächen:

$100 \cdot 001 \cdot 101 \cdot 110 \cdot 010 \cdot \bar{2}05.$

	Beobachtet:	Berechnet:
$110.\bar{1}10$	$= 67°40'*$	—
100.110	$= 56\ \ 9$	$56°\ 10'$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at



100.001 =	93°10′*	—
$\bar{1}$00.001 =	86 54	86°50′
001.101 =	34 13	—
110.001 =	92 0	91 46
$\bar{1}$10.001 =	88 6	88 14
100.101 =	58 50	58 57
110.101 =	—	73 10
$\bar{1}$10.101 =	—	106 50
110.010 =	33 59	32 50
100.$\bar{2}$05 =	107 31	107 39
100.$\bar{2}$05 =	—	72 21
$\bar{2}$05.$\bar{1}$10 =	80 29	80 17
$\bar{2}$05.$\bar{1}$10 =	99 40	99 43

„Die Symmetriebene *ac* ist die Ebene der optischen Axen. Eine Platte parallel 100 geschnitten, zeigt eine optische Axe, die nahezu senkrecht auf 100 steht."

Die Oxycamphoronsäure besitzt einen rein und angenehm sauren Geschmack. Sie ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Weingeist und Äther leicht löslich, so dass man sie einer wässerigen Lösung durch Schütteln mit Äther vollkommen entziehen kann. Sie enthält Krystallwasser, welches bei 100° vollständig entweicht. Dabei wird sie matt porzellanartig, sie beginnt nach dem Entwässern bei 210° zu schmelzen und erstarrt beim Auskühlen krystallinisch. Sie ist unverändert destillirbar. Die Analysen wiesen für die wasserhaltige Säure die Formel

$$C_9H_{12}O_6 + H_2O,$$

für die wasserfreie

$$C_9H_{12}O_6$$

aus. Sie enthält also nur ein Atom Sauerstoff mehr als die Camphoronsäure und ihre Bildung ist demnach nach dem Schema

$$C_9H_{12}O_5 + H_2O + {}_2Br = C_9H_{12}O_6 + {}_2BrH$$

erfolgt.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0·4269 Gr. lufttrockene Substanz gaben 0·7146 Gr. Kohlensäure und 0·2299 Grm. Wasser.

II. 0·2575 Gr. verloren bei 100° 0·217 Gr. Wasser.

III. 0·2354 Grm. bei 100° getrockn. Substanz gaben 0·4323 Gr. Kohlensäure und 0·1215 Gr. Wasser.

IV. 0·3267 Gr. destillirte Säure gaben 0·5865 Gr. Kohlensäure und 0·1669 Gr. Wasser.

V. 0·3192 Gr. destillirte Säure gaben 0·5819 Gr. Kohlensäure und 0·1668 Gr. Wasser.

$C_9H_{12}O_6+H_2O$		Gefunden I	Gefunden II
C	46·15	45·95	—
H..	5·98	5·97	—
H_2O	8·33	—	8·43

$C_9H_{12}O_6$		Gefunden III	Gefunden IV	Gefunden V
C.	50·00	50·09	49·79	49·71
H	5·56	5·73	5·67	5·80.

Die Oxycamphoronsäure ist nach Art der Pflanzensäuren eine starke Säure, zersetzt mit Leichtigkeit die kohlensauren Salze der verschiedenen Basen, und gibt eine Reihe nur zum Theile krystallisirender Verbindungen, nach welchen auzunehmen ist, dass sie die Natur einer zweibasischen und dreiatomigen Säure besitzt. Sie wird ebenso wenig wie die vorige Säure von Metallsalzen mit Ausnahme des basisch essigsauren Bleies direct gefällt. Sie zeigt auch nicht das Verhalten jener gegen eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, dagegen entsteht in derselben Weise wie dort ein nur zweibasisches Barytsalz, wenn man die mit Ammoniak abgesättigte Lösung mit Chlorbaryum erhitzt. Ein entsprechendes Kalksalz kann in dieser Art nicht erhalten werden. Nur im Bleisalz erscheinen H_3 durch $\overset{I}{Pb}_3$ vertreten.

Kalisalze.

a) Das saure Salz.

Es entsteht so, dass man die Hälfte einer gegebenen Menge von Säurelösung mit kohlensaurem Kali genau absättigt und die andere unabgesättigte Hälfte zumischt. Bei passender Concentration entstehen kleine glänzende Krystalle, die leicht umkrystallisirt werden können.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·3003 Gr. gaben bei 100° 0·0209 Gr. Wasser ab und lieferten hierauf 0·0960 Gr. schwefelsaures Kali.

$C_9H_{11}KO_6+H_2O$		Gefunden
K	15·39	15·43
H_2O	6·62	6·90.

b) Das neutrale Salz.

Durch totale Absättigung erhalten, trocknet unter der Luftpumpe zu einer gummiartigen, sehr hygroskopischen Masse ein.

1·5250 Gr. bei 130° getrocknet gaben 0·9077 Gr. schwefelsaures Kali.

$C_9H_{10}K_2O_6$		Gefunden
K	26·71	26·72.

Kalksalz.

Durch Absättigen mit kohlensaurem Kalk erhalten. Die Lösung trocknet im Vacuum rissig ein, es zerbröckelt dann zu glasartigen Stücken, die zerrieben ein kreideweisses, nicht sehr hygroskopisches Pulver geben.

0·4291 Gr. bei 220° getrocknet gaben 0·0975 Gr. Ätzkali.

$C_9H_{10}Ca_2O_6$		Gefunden
Ca.....	15·75	15·71.

Barytsalz.

Nach der vorhin angegebenen Darstellungsweise bildet es perlmutterglänzende Blättchen.

I. 0·2078 Gr. bei 100° getrocknet gaben 0·2038 Gr. Kohlensäure und 0·0604 Gr. Wasser nebst 0·1107 Gr. kohlensauren Baryt.

II. 0·1798 Gr. gaben 0·1123 Gr. schwefelsauren Baryt.

III. 0·1576 Gr. gaben bei 270° 0·0079 Gr. Wasser ab.

$C_9H_{10}Ba_2O_6+H_2O$		Gefunden		
		I	II	III
C	29·27	29·73	—	—
H	3·25	3·23	—	—
Ba	37·13	37·05	36·72	—
H_2O	4·87	—	—	5·01.

Bleisalz.

Es ist ein weisser Niederschlag, den basisch essigsaures Bleioxyd in den Lösungen der Säure erzeugt. Für die Analyse wurde er bei 120° getrocknet.

I. 0·3823 Gr. gaben 0·2750 Gr. Kohlensäure und 0·0656 Gr. Wasser.

II. 1·2071 Gr. gaben 0·0191 Gr. schwefelsaures Bleioxyd.

III. 0·9677 Gr. gaben 0·8160 Gr. schwefelsaures Bleioxyd.

	$C_9H_9Pb_3O_6+H_2O$	Gefunden		
		I	II	III
C	19·94	19·61	—	—
H	2·03	1·91	—	—
Pb	57·34	—	57·67	57·59.

Silbersalz.

Es fällt in der Form weisser Flocken heraus, wenn eine mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt wird. Das Salz ist im Wasser ziemlich löslich und scheint sich beim Auswaschen und Trocknen, wobei es sich stark färbt, etwas zu zersetzen. Die Menge des gefundenen Silbers differirte um 1 Pct. von derjenigen, welche die Formel

$$C_9H_{10}Ag_2O_6$$

verlangt.

Trotz vielfach abgeänderter Versuche wollte es nicht gelingen, aus der Oxycamphoronsäure noch andere dreibasische Salze darzustellen, wie sie die Camphoronsäure so leicht liefert. In einer späteren Abhandlung soll versucht werden, die Constitution und das Verhältniss dieser beiden Säuren zu einander zu erklären. Für diesmal sei nur die Beziehung angedeutet, welche zwischen der Camphoronsäure und der Uvitinsäure zu bestehen scheint, welche letztere Weyl bei der Oxydation seines aus dem Campher durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{18}$ gefunden hat [1].

---

[1] Berlin. Ber. 1868. 97.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$\underbrace{C_9H_8O_4}_{\text{Uvitinsäure (Mesidinsäure)}} + H_2 + H_2O = \underbrace{C_9H_{12}O_5}_{\text{Camphoronsäure.}}$$

Die Oxycamphoronsäure entsteht nur aus der krystallwasserhaltigen Camphoronsäure. Die durch Erhitzen auf 130° oder durch Destillation von diesem Wasserantheil befreite Säure verwandelt sich, mit Brom in einer Röhre auf 100° erhitzt, zwar in einen braunen Syrup, der jedoch in warmem Wasser gelöst und abgedampft, unter Entweichen des Broms wieder die frühere Camphoronsäure liefert. Selbst bei einer Temperatur von 135° konnte kein Substitutionsproduct der Camphoronsäure mit Brom erzielt werden. Der grösste Theil der Säure wird als solcher wieder erhalten und nur ein kleiner hatte sich in eine schwarzbraune harzige Masse umgesetzt, die offenbar das Product einer weitergegangenen Zersetzung war. Bringt man vor dem Erhitzen etwas Wasser hinzu, so bildet sich wie früher die Oxycamphoronsäure.

Auch die Oxycamphoronsäure gibt bei einer weiteren Behandlung mit Brom in zugeschmolzenen Röhren keine bromirte Verbindung.

Jeder Überschuss des Broms, der bei ihrer Darstellung aus der Camphoronsäure angewendet wird, bleibt ausser Wirkung, selbst wenn man bis auf 150° erhitzt.

Mit schmelzendem Ätzkali zersetzt sich die Oxycamphoronsäure wie die Camphoronsäure.

Beide Säuren werden von Salpetersäure sehr wenig angegriffen; selbst nach stundenlangem Kochen kann man sie fast unverändert wieder erhalten. Ebenso erfolglos erweist sich der Versuch, die Säuren mit übermangansaurem Kali höher zu oxydiren.

Aus der Behandlung mit Natriumamalgam gehen gleichfalls beide Säuren unverändert wieder hervor.

Ueber die Entstehung der Camphoronsäure habe ich mir vollständige Gewissheit verschafft. Sie ist ein Oxydationsproduct der Camphersäure, und bildet sich immer, wenn diese mit Salpetersäure so lange gekocht wird, bis beim Auskühlen keine Camphersäure mehr auskrystallisirt. Beim Eindampfen der

Flüssigkeit erhält man stets einen sauren Syrup, der alle Eigenschaften der Schwanert'schen Camphresinsäure besitzt.

Es ist sehr leicht, die Camphoronsäure durch das Barytsalz aus dieser amorphen Masse zu isoliren. Die Existenz der Camphresinsäure wurde durch dieses Verhalten der Campher-säure schon sehr zweifelhaft.

In der That gelang es auch alle jene Säuren, die nach Schwanert's Vorschrift hätten reine Camphresinsäure sein sollen, in Camphoronsäure und Camphersäure zu zerlegen. Die Trennung der Camphoronsäure aus solchen Gemischen ist bei der ersten Operation (Erhitzen der mit Ammoniak abgesättigten Säurelösung mit Chlorbaryum) nicht ganz quantitativ, da, wie schon erwähnt, das Barytsalz der Camphoronsäure in dem, sich gleichzeitig bildenden Chlorammonium ziemlich löslich ist. Säuert man die von dem Barytsalz abgelaufene Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, filtrirt und schüttelt mit Äther aus, so hinterlässt derselbe beim Verdunsten einen syrupösen, camphresinsäure-artigen Rückstand, der manchmal schon bei längerem Stehen, meistens aber erst nach dem Verdünnen mit etwas Wasser Krystalle von Camphersäure ansetzt.

Wiederholt man mit den Mutterlaugen die Behandlung mit Ammoniak und Chlorbaryum, so erhält man wieder neue Mengen von camphoronsaurem Baryt.

Daraus erklärt sich auch, dass Schwanert's Camphresinsäure bei der trockenen Destillation stets Camphersäureanhydrid lieferte.

Schwanert nimmt vielleicht selbst Veranlassung, mit Berücksichtigung dieser Erfahrungen die Untersuchung seiner Pyro- und Metacamphresinsäure wieder aufzunehmen.

Dass die krystallisirte Säure von Blumenau [1] ebenfalls nur ein Gemisch war, in welchem sich Camphoronsäure befand, scheint kaum zweifelhaft.

Die Camphoronsäure und die Oxycamphoronsäure schalten sich in die Reihe der Campherabkömmlinge mit 9 Atomen Kohlenstoff in folgender Weise ein:

---

[1] Vergl. Schwanert, Annal. Chem. Pharm. CXXVIII. 103.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

C_9H_{18} (aus Camphersäure und Jodwasserstoff) [1],
C_9H_{16} Campholen,
C_9H_{16} (aus Campher und Jodwasserstoff) [2],
$C_9H_{14}O$ Phoron,
$C_9H_{14}O$ Camphren,
C_9H_{12} (aus Camphren und Phosphorsäureanhydrid) [3],
$C_9H_{12}O_5$ Camphoronsäure,
$C_9H_{12}O_6$ Oxycamphoronsäure,
$C_9H_8O_4$ Camphrensäure,
$C_9H_8O_4$ Uvitinsäure.

Demnächst gedenke ich die, für das Verständniss des Camphers so wichtige Camphinsäure Berthelot's näher zu untersuchen als bisher geschehen ist.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

[1] Weyl, Berl. Ber. 1868. 94.
[2] Weyl, ebendaselbst.
[3] Schwanert, Annal. Chem. Pharm. CXXXIII. 305.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1871

Band/Volume: 64_2

Autor(en)/Author(s): Kachler Johann

Artikel/Article: Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe. 125-146