

Die gesuchten Gränzen befinden sich demnach zwischen 0.8927 und 0.9055 einerseits und 0.9598 und 0.9763 andererseits. Ueberschüssiger Campher schmilzt demnach auf Weingeist, wenn der Gehalt desselben an Alkohol rund zwischen 36—65 pCt. liegt. Eine Verbindung des Camphers mit Alkohol von einer und derselben Zusammensetzung scheint hierbei nicht zu entstehen. Hierauf deutet der Schmelzpunkt derselben, welcher zwischen 66 und 71° je nach der Concentration des Weingeistes schwankt.

Nach dem Erstarren ist der über Weingeist verflüssigte Campher vom gewöhnlichen äusserlich kaum zu unterscheiden. Bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier getrocknet, enthält er kaum Spuren von Alkohol mehr. Seine Schmelztemperatur ist alsdann grösser als jene, bei welcher er sich bildete.

Auf die Siedepunkte der Lösungen, wegen des fortwährend verdampfenden Lösungsmittels schwer bestimmbare Grössen, ist kein grosses Gewicht zu legen, und deshalb nehme ich den im 2. Versuche zur Verwendung gekommenen Weingeist nicht als solchen an, in welchem der Campher am löslichsten wäre. Zu dieser Bemerkung sehe ich mich deshalb veranlasst, weil im Versuche 2 der Siedepunkt der Lösung höher als im Versuche 1 gefunden wurde.

68. M. Ballo: Ueber Isobutylallylmalonsäure.

[Vorgetragen in der ung. Akad. der Wissensch. am 14. Februar.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Ich habe einige Versuche zur synthetischen Darstellung der Camphersäure angestellt, über deren einen ich hiermit berichten möchte.

Zunächst habe ich versucht, die mit der Camphersäure isomere Isobutylallylmalonsäure darzustellen, in welcher ein Kohlenstoffatom mit allen vier Valenzen an vier verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist.

Malonsäureäthyläther wurde nach dem Vorgange von Conrad mit 2 Mol. Natriumäthylat in die Verbindung $CNa_2(COOC_2H_5)_2$ übergeführt und dann mit 1 Mol. Isobutyljodid und mit 1 Mol. Allyljodid so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die alkalische Reaction verschwunden war.

Der Malonsäureäther wurde nach Conrad's Vorschrift dargestellt und jener Theil desselben benutzt, welcher zwischen 190—210° destillirte. Das Isobutyljodid stammte aus der Kahlbaum'schen Fabrik, und das Allyljodid habe ich selbst aus Glycerin auf bekannte Weise dargestellt.

Das Dinatriumderivat des Malonsäureäthers scheidet sich sofort auf Zusatz einer etwa 10procentigen Lösung des Natriumäthylats zu dem im absoluten Alkohol gelösten Aether in Form einer Gallerte ab, welche in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist. Diese Gallerte wurde mit viel absolutem Alkohol verdünnt und dann mit Isobutyljodid und Allyljodid in dem oben angegebenen Verhältniss versetzt und im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nachdem so die Reaktion selbst nach zweitägigem Kochen nicht eintrat, wurde dasselbe im Sandbade fortgesetzt. Nach ungefähr 8—10stündigem Kochen verschwand der Geruch nach Allyljodid und die alkalische Reaktion beinahe ganz, und die Gallerte hatte sich in pulverförmiges Jodnatrium verwandelt, welches beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit sich leicht absetzte. Der Weingeist wurde nun abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt.

Das nach dem Verjagen des Aethers zurückgebliebene Oel destillirte beinahe ganz zwischen 247 und 250° über. In der Retorte blieb ein brauner, schmieriger Körper in nicht geringer Menge zurück. Eine weitere Reinigung des sonst ganz farblosen Destillates schien mir seiner geringen Menge wegen nicht rätlich. Bei der Verbrennung erhielt ich:

$C_{14}H_{24}O_4$ verlangt	Gefunden	
C 65.62	65.68	65.62 pCt.
H 9.37	8.84	8.94 -

Der erhaltene Aether ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser nicht, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Er lässt sich mit alkoholischem Kali leicht verseifen. Zu diesem Zwecke benutzte ich zunächst jene Theile des Aethers, welche unmittelbar vor 247° und unmittelbar nach 250° überdestillirten. Das Erhitzen mit der alkoholischen Kalilauge wurde im Wasserbade so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Lösung sich auf Zusatz von viel Wasser nicht mehr trübte. Dann wurde mit Salzsäure übersättigt, bis zur Trockne eingedampft und aus dem Rückstand die Säure mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Syrup, welcher alsbald theilweise erstarrte. Die Krystallmasse wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Wasser öfters umkrystallisirt. Aus dem Fliesspapier zog Wasser einen sauren Syrup heraus, welcher nach monatelangem Stehen noch nicht krystallisirte.

Die gereinigten Krystalle schmolzen bei 129° C. und gaben bei der Analyse:

$C_{10}H_{16}O_4$ verlangt	Gefunden	
C 60.0	60.65	pCt
H 8.0	7.10	

Ich glaubte diesen Unterschied in der Analyse in einer Verunreinigung der Krystalle suchen zu müssen, und stellte deshalb den Körper aus je einem Theil des reinen Aethers zweimal gesondert dar. Die aus beiden Darstellungen erhaltenen Krystalle schmolzen constant bei 129° und gaben bei der Verbrennung beziehungsweise:

C	60.5	60.65 pCt.
H	7.3	7.40 -

Es ist demnach kaum zu zweifeln, dass der vorliegende Körper sich von der Isobutylallylmalonsäure durch 2 At. Wasserstoff unterscheidet, womit auch die Analyse des Aethers übereinstimmt:

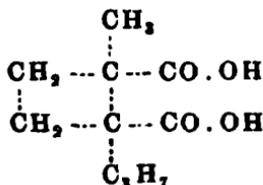
$C_{14}H_{23}O_4$ verlangt	$C_{10}H_{14}O_4$ verlangt
C 66.1	60.60 pCt.
H 8.6	7.07 -

Der Abgang der 2 Atome Wasserstoff ist nicht leicht zu erklären. Eine Zersetzung des Aethers während der Destillation ist kaum anzunehmen, denn ich unterliess es nicht, denselben nochmals darzustellen und ohne vorherige Destillation einer Verseifung zu unterwerfen. Die nun erhaltene Säure schmolz wieder bei 129° und konnte demnach der früher erhaltenen nur gleich zusammengesetzt sein.

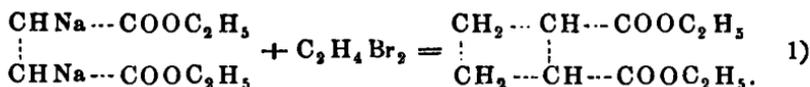
Die Säure ist in kaltem Wasser weniger löslich, als in heissem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich. Wiederholt auf Quecksilber erhitzt, sinkt der Schmelzpunkt von 129° auf 106° und später auf 104°. Nach dem ersten Schmelzen erstarrte der Körper bei 85°, nach dem zweiten und dritten bei 83.5°. Das Zersetzungsprodukt konnte wegen Mangel an Material nicht untersucht werden.

Da mein Interesse eine andere Synthese völlig in Anspruch nahm, so setzte ich die Versuche nicht weiter fort. Ich theile den Ideen- gang, welcher mich gegenwärtig beschäftigt, mit, um mir die Möglichkeit einer ruhigen Bearbeitung zu sichern.

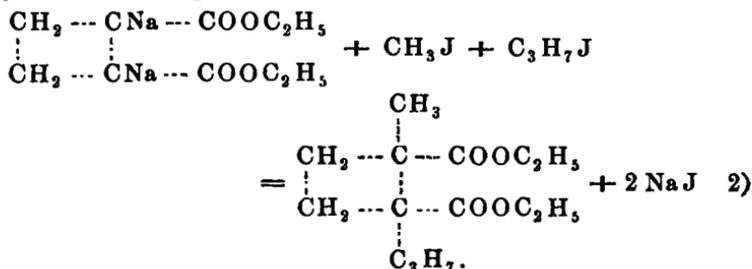
Wie ich früher mitgetheilt, erscheint für die Camphersäure die Formel:



als die wahrscheinlichste. Die Synthese einer solchen Säure ist ermöglicht, wenn man in dem Aethyläther der Bernsteinsäure zunächst 2 At. Wasserstoff mit ebensoviel Natrium und das letztere mit Aethylen ersetzt:



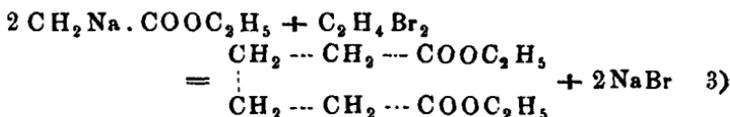
Wenn man nun im letzteren Körper auf gleiche Weise 2 At. Wasserstoff mit den Radikalen CH_3 und C_3H_7 ersetzt, so müsste der Aethyläther der Camphersäure entstehen:



Das Dinatriumderivat des Bernsteinsäureäthyläthers entsteht auf gleiche Weise und ebenso rasch, wie jenes der Malonsäure. Es ist in absolutem Alkohol beinahe ganz unlöslich und gallertartig. Mit Aethylenbromid bei gewöhnlichem Druck im Sandbade erhitzt, geht die Reaktion selbst nach einwöchentlichem Erhitzen nicht völlig zu Ende.

Indem ich bei einem vorläufigen Versuch auf 1 Mol. Bernsteinsäureäther 4 At. Natrium (in Form von Natriumäthylat) einwirken liess, den entstandenen gallertartigen Körper an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen liess und dann mit 1 Mol. Aethylenbromid, 1 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Propyljodid und wenig absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang auf $110\text{--}118^\circ$ erhitzte, bräunte sich der ursprünglich farblose Inhalt der Röhre, und beim Oeffnen derselben entwich unter Aufschäumen viel Gas unter bedeutendem Druck. Der Inhalt der Röhre roch nach Brom und entfärbte sich auf Zusatz von Kali. Aus der alkalischen Lösung konnte nach einigem Kochen, Neutralisiren der Flüssigkeit mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol ein sauer reagirender Körper in farblosen Krystallen gewonnen werden, welcher bei etwa 176° C. schmolz (Camphersäure $175\text{--}178^\circ$). Aus 8 Grammen der Natriumverbindung konnten indessen nicht einmal ganz 0.1 Gramme der Substanz gewonnen werden, da ein oft wiederholtes Umkrystallisiren und Abpressen zwischen Fliesspapier (behufs Entfernung des hartnäckig anhängenden Bromjods) nothwendig und mit vielen Verlusten verbunden war.

Schliesslich erwähne ich, dass ich auch mit der synthetischen Darstellung der Adipinsäure, sowohl durch Wasserstoffaddition an die Säure des in Gleichung 1) erhaltenen Aethers, als auch aus dem Essigsäureäther nach der Gleichung:



beschäftigt bin.

69. A. d. Claus und P. Himmelmann: Zur Reduktion des Chinolins.

[Mitgetheilt von A. d. Claus.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Dass wir in unserer neulichen Mittheilung über Chinolin (diese Berichte XIII, 2048) eine gelegentliche Bemerkung des Herrn Königs über die Einwirkung von Zinkstaub auf Chinolin in essigsaurer Lösung nicht citirt haben, hat Herr Königs veranlasst, uns vorzuwerfen, wir hätten seine Notiz „übersehen“ und das, was er längst vorher entdeckt habe, als eine „überraschende Entdeckung“ von uns ausgegeben! Den ersten Vorwurf hat kürzlich der eine von uns schon in einer Entgegnung gegen Herrn Krakau (diese Berichte XIV, Heft 2) als nicht zutreffend zurückgewiesen: den zweiten Vorwurf aber kann man sich wirklich nicht anders als aus einem eigenthümlichen Missverstehen unserer Worte erklären, welches durch etwas aufmerksameres Lesen unserer Notiz leicht vermieden worden wäre: Unsere Bemerkung, „die Addition von Wasserstoff zum Chinolin erfolge in überraschender Weise leicht“ bezog sich nur auf unsern Versuch mit Natriumamalgam und es ist wirklich nicht einzusehen, in wie fern sich dadurch Herr Königs in seinen Ansprüchen beeinträchtigt fühlen kann: denn ebensowenig einerseits die Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure zur Erzielung der Reduktion auf einen besonders leichten Verlauf derselben (und nur darum handelte es sich für uns) schliessen liess, ebensowenig lag andererseits aus der Notiz des Herrn Königs ein Anhaltspunkt für die Annahme vor, dass bei der Reduktion in alkalischer Lösung die Reaktion genau ebenso, wie in saurer Lösung erfolgen müsste. Wenn wir aber über die Reduktion des Chinolins überhaupt Citate anzuführen für nöthig gehalten hätten, dann hätten wir vor Allem die Arbeit des Herrn Williams angeben müssen, der in der That zuerst, vor Herrn Königs (vergleiche diese Berichte XI, 517), die Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf Chinolin ausgeführt hat.

In unserm Versuch haben wir übrigens eine wässrige alkoholische Lösung von Chinolin in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt und bei dieser Reaktion, die, wenn öfters geschüttelt wird, auch bei