

Camphers in einen Fünfring zu verwandeln. Ferner gedenken wir auch das Verhalten der Nitrosophenole gegen Alkylnitrite resp. nasgirende salpetrige Säure¹⁾ zu studiren, um festzustellen, ob unter solchen Bedingungen auch Chinone gebildet werden.

112. A. W. Bishop und L. Claisen: Ueber den Campher-
aldehyd (Formylcampher) $C_{10}H_{16}O \cdot COH$.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. März.)

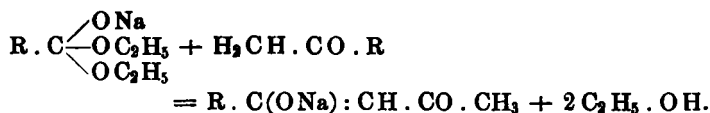
Fortgesetzte Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumäthylat und Säureäthern auf Ketone haben ergeben, dass dieses synthetische Verfahren nur auf solche Ketone anwendbar ist, welche die Formel $R \cdot CO \cdot CH_3$ oder $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ besitzen; dass es dagegen versagt bei allen Ketonen, in welchen entsprechend der Formel $R \cdot CO \cdot CH < \begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}$ die Carbonylgruppe mit einem secundären Alkylrest verbunden ist. So gelang es Hrn. Meyerowitz bei einer diesbezüglichen Reihe von Versuchen leicht, Diäthylketon, Phenyläthylketon und Phenylpropylketon durch Einwirkung von Ameisenäther in die entsprechenden Ketoaldehyde $R \cdot CO \cdot CH(R) \cdot COH$ umzuwandeln, während Phenylisopropylketon, derselben Behandlung unterzogen, keine Spur einer derartigen Verbindung ergab und seiner ganzen Menge nach unverändert wieder gewonnen werden konnte. Aehnliches wie hier für die Ketone wurde von Wislicenus²⁾ für die Fettsäureäther beobachtet; während normaler Buttersäureäther sich mit Oxaläther leicht zu Oxalbuttersäureäther verbindet, konnte aus Isobuttersäureäther eine entsprechende Verbindung nicht erhalten werden. Diese Verschiedenheit erklärt sich leicht, wenn man sich alle diese Reactionen in solcher Weise verlaufend denkt, wie es in früheren Abhandlungen³⁾ ausführlicher erörtert wurde; derart nämlich, dass zunächst additionelle Verbindungen von Säureäther und Natriumäthylat

¹⁾ Zu erwähnen ist, dass Jäger durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol das Diazophenolnitrat erhalten hat; diese Berichte VIII, 894.

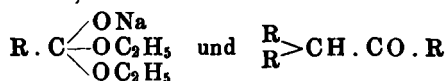
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 337 und 339.

³⁾ Diese Berichte XX, 651, 2078; XXI, 1154.

gebildet werden, welche dann in folgender Weise auf die Ketone einwirken:

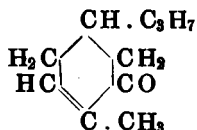


Eine entsprechende Umsetzung kann, wie leicht ersichtlich, wohl noch bei Ketonen mit primären Radicals, nicht aber bei solchen mit secundären stattfinden, da zwischen

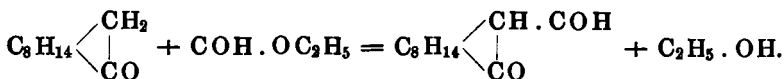


ein Austritt von 2 Molekülen Alkohol nicht möglich ist.

Es lag nun nahe, dieses verschiedenartige Verhalten der Ketone gegen Säureäther zu benutzen, um bei Ketonen von unbekannter Constitution zu entscheiden, ob in ihnen eine mit dem Carbonyl direct verbundene Methyl- oder Methylengruppe enthalten sei. Namentlich interessirte uns in dieser Hinsicht der Campher, welcher nach seinem ganzen Verhalten und namentlich nach seiner Ueberführbarkeit in ein Oxim und Phenylhydrazid als ein Keton betrachtet werden muss. Kekulé¹⁾ hat bekanntlich die Constitution des Camphers durch die folgende Formel



ausgedrückt, welche mit allen Umsetzungen dieses Körpers in bestem Einklange steht und nur insofern noch weiterer Begründung bedarf, als — wie dies auch Kekulé selbst hervorhebt — die Stellung der doppelten Kohlenstoffbindung sowohl zum Carbonylsauerstoff als auch zu den beiden Seitenketten nicht mit genügender Sicherheit festgestellt ist. Um in dieser Hinsicht einen kleinen Beitrag zur Campherfrage zu liefern und festzustellen, ob in der That, wie dies die Kekulé'sche Formel annimmt, die Carbonylgruppe direct mit einem Methylengruppe verbunden ist, haben wir den Campher der Behandlung mit Ameisenäther unterzogen und gefunden, dass hierbei leicht eine Umsetzung in folgender Weise stattfindet:



Die ausführlichere Beschreibung dieser Reaction einer nächsten Mittheilung vorbehaltend, möchten wir hier nur bemerken, dass die

¹⁾ Diese Berichte VI, 931.

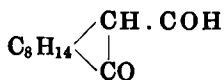
Anwendung von metallischem Natrium sich in diesem Falle zweckmässiger erwiesen hat als die von Natriumäthylat, welches letzteres, erst bei höherer Temperatur einwirkend, einen grossen Theil des Ameisenäthers unter Kohlenoxydentwicklung zersetzt. Die Isolirung des Campheraldehyds wird sehr erleichtert dadurch, dass er wie alle entsprechend zusammengesetzten Ketoaldehyde leicht in Alkalien löslich ist und durch Ausschütteln dieser alkalischen Lösung mit Aether von allen Beimengungen, unverändert gebliebenem Campher oder durch Reduction entstandenem Borneol, getrennt werden kann. Nach Ansäuern mit Essigsäure, abermaligem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren hinterbleibt er als ein dickflüssiges Oel, welches bald zu einer krystallinischen, bei 76—78° schmelzenden Masse erstarrt. Die Analyse des umkrystallisirten Productes ergab folgende, mit der Formel $C_{11}H_{16}O_2$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	73.33	72.89 pCt.
H	8.89	8.99 »

Die Eigenschaften des Campheraldehyds entsprechen vollkommen denen der bereits bekannten Ketoaldehyde $R \cdot CO \cdot CH(R) \cdot COH$. Er ist eine ziemlich starke Säure, leicht löslich in kautischen Alkalien, weniger leicht (aber doch auch merklich) in Alkalicarbonaten. Mit concentrirter Kupferacetatlösung liefert er nach einigem Stehen ein hellgrünes, schön krystallinisches Kupfersalz, $(C_{11}H_{15}O_2)_2Cu$, welches in Wasser nur wenig, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist; ähnliche Eigenschaften besitzt das Zinksalz, welches sich auf Zufügen von Zinkacetat zu der alkoholischen Lösung des Aldehyds als weisser Niederschlag abscheidet. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung des Aldehyds eine prachtvolle Dunkelviolettffärbung, etwas bläulichiger als die einer concentrirten Kaliumpermanganatlösung. Mit Anilin verbindet sich der Campheraldehyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem schön krystallisirenden, farblosen Anilid, welches bei 153° schmilzt und sich bei der Analyse als die erwartete Verbindung $C_{10}H_{15}O \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ zu erkennen gab:

	Berechnet für $C_{17}H_{21}ON$	Gefunden
C	80.00	80.11 pCt.
H	8.24	8.46 »
N	5.49	6.00 »

Gerade die sauren Eigenschaften des Campheraldehyds und seine Fähigkeit, ein Wasserstoffatom gegen Metalle auszutauschen, scheinen uns keinen Zweifel zu lassen, dass der Körper wirklich die Formel



besitzt. Denkbar wäre ja immerhin (da über

Ketone mit ringförmiger Kohlenstoffbindung bisher noch keine diesbezüglichen Erfahrungen vorliegen), dass der Campher, auch falls

ihm die Formel $C_8H_{15} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CO} \end{array}$ zukäme, mit Ameisenäther in gleicher

Weise zu reagiren vermöchte; aber ein derart entstehender Körper

$C_8H_{15} \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{COH} \\ \parallel \\ \text{CO} \end{array}$ könnte keine sauren Eigenschaften mehr besitzen,

so wenig wie der diäthylirte Acetessigäther solche besitzt. Zu erwägen wäre dagegen die Frage, ob nicht die Atomcombination

$C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{COH} \\ \parallel \\ \text{CO} \end{array}$ sich sofort nach ihrer Entstehung in die vielleicht

stabilere Form $C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{COH} \\ \parallel \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array}$ umlagert. In diesem Falle müsste

sich der Körper ganz analog dem Salicylaldehyd $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{COH} \\ \parallel \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array}$

verhalten und wir gedenken daher die Verbindung der Perkin'schen Reaction zu unterwerfen, um festzustellen, ob hierbei wie aus dem Salicylaldehyd ein Cumarin entsteht. Bemerkenswerth ist jedenfalls, dass der Salicylaldehyd, abweichend von den einfachen Phenolen, schon mit Kupferacetat ein krystallinisches Kupfersalz liefert¹⁾, welches in seinem Aussehen lebhaft an die aus den Ketoaldehyden erhaltenen erinnert.

Auch die Camphocarbonsäure, welche Baubigny²⁾ aus Natriumcampher durch Einwirkung von Kohlensäure darstellte, gewinnt von diesem Gesichtspunkte aus ein erneutes Interesse. Der Camphocarbonsäureäther

$C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CO} \end{array}$ müsste in seinem Verhalten

dem Acetessigäther oder richtiger dem Aethylacetessigäther entsprechen, und in der That haben wir gefunden, dass Camphocarbonsäure mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensive Dunkelblaufärbung liefert, wie dies von Geuther³⁾ auch für den Aethyl- und Methylacetessigäther angegeben wird. Dass das Nitril der Camphocarbonsäure, der aus Cyangas und Natriumcampher entstehende Cyan-

campher, $C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{CN} \\ \parallel \\ \text{CO} \end{array}$, saure Eigenschaften besitzt und be-

¹⁾ Ettling, Ann. Chem. Pharm. 35, 254.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1863, 482.

³⁾ Jahresbericht 1865, 303.

ständige Metallsalze liefert, ist schon vor längerer Zeit von Haller¹⁾ beobachtet worden.

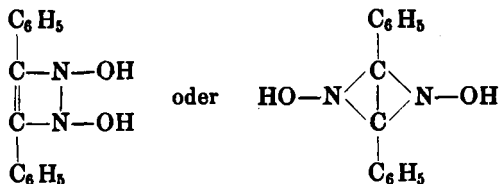
Ueber die Einwirkung anderer Säureäther auf Campher und dabei entstehende Campherketone hoffen wir bald weitere Mittheilungen machen zu können.

113. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber zwei isomere Benzilmonoxime²⁾.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Einleitung.

Unsere früheren Untersuchungen³⁾ hatten für die beiden Benzildioxime den Nachweis gleicher Structur, soweit uns ein solcher auf dem Wege der chemischen und physikalischen Untersuchung möglich war, erbracht, und somit zu der Annahme einer neuen, bisher bestrittenen Art der stereochemischen Isomerie geführt. Bei der Tragweite dieses Befundes, welcher zu einer wesentlichen Modification der van't Hoff'schen Theorie und der von Wislicenus vertretenen Anwendung derselben führt, haben wir jeden dem Versuche nur irgend zugänglichen Einwand gegen die Gleichheit der Structur beider Isomeren geprüft, dabei aber immer von Neuem Bestätigung unserer Auffassung gefunden. Trotzdem hat die einigermaassen complicirte Zusammensetzung der beiden Körper, zumal die Anwesenheit von 2 Stickstoffatomen, welche mancherlei Combinationen zulassen, Widerspruch gegen unsere Auffassung von der Structur der beiden Isomeren hervorgerufen; wenn dem einen der beiden Oxime unzweifelhaft die Formel $C_6H_5-C(NO_H)-C(NO_H)-C_6H_5$ zuerkannt wird, so war doch für das andere eine abweichende Structurformel, wie



¹⁾ Compt. rend. 102, 1478.

²⁾ Der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt am 24. Februar 1889.

³⁾ Diese Berichte XXI, 784, 3150.