

186. Ernst Beckmann: Verhalten von Ketonen und Aldehyden gegenüber metallischem Natrium bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittel, insbesondere von Aether.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem mir soeben zugehenden Heft dieser Berichte machen A. W. Bishop und L. Claisen (S. 533) sehr interessante, den Campher, die Camphocarbonsäure u. a. betreffende Mittheilungen, denen zufolge eine vorläufige Bekanntgabe meiner bezüglichen Versuche im gegenseitigen Interesse liegt.

Bereits vor längerer Zeit habe ich behufs Ueberführung von Campher in Borneol die Einwirkung von Natrium auf Campher bei Anwesenheit indifferenten Lösungsmittel studirt¹⁾. Man ist zur Einleitung der Reaction durchaus nicht an die von Baubigny vorgeschriebene hohe Temperatur und die Anwendung hochsiedender Toluols gebunden. In ätherischer Lösung reagirt das Natrium schon in der Kälte im Sinne der Gleichung:



Wasser scheidet aus den Natriumverbindungen ein Gemisch gleicher Moleküle Campher und Borneol ab.

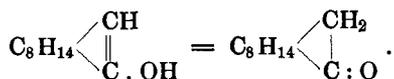
Lässt man auf das so erhaltene Product wiederum Natrium in ätherischer Lösung einwirken, so greift dasselbe nicht nur den Campher, sondern zugleich das Borneol an und der nascirende Wasserstoff führt alles Camphernatrium in Borneolnatrium über. Nebenher entsteht unter diesen Bedingungen in geringer Menge ein nicht flüchtiger, aus Alkohol in grossen, wasserklaren tetraëderähnlichen Krystallen sich ausscheidender Körper vom Schmelzpunkt 156°, welcher sich aller Wahrscheinlichkeit nach als Campherpinakon ausweisen wird.

Die Reduction des Menthons und verwandter ketonartiger Körper führt in derselben Weise zu entsprechenden Producten. Hr. Pleissner, welcher im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung verschiedener Menthaöle ausführt, hat dies z. B. für den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Oeles von Mentha Pulegium bestätigt gefunden.

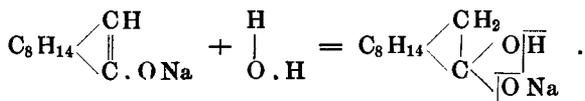
Die directe Ueberführbarkeit von Camphernatrium in Borneolnatrium, $C_9H_{16}C \begin{smallmatrix} H \\ \text{O}Na \end{smallmatrix}$, durch Anlagerung von Wasserstoff macht wahrscheinlich, dass im Camphernatrium das Metall an Sauerstoff gebunden ist. Im Campher $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C \cdot C_3H_7$ steht eine

¹⁾ Vergl. Deutsches Reichs-Patent No. 42458 vom 27. März 1887 und Ann. Chem. Pharm. 250, 322, Anmerk.

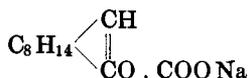
der Methylengruppen zwar einerseits mit negativem Carbonyl, andererseits aber mit positivem Alkyl in Verbindung; nach den herrschenden Ansichten sind diese Verhältnisse für die Substitution von Wasserstoff gegen Metall viel weniger günstig als eine Häufung negativer Gruppen, wie im Acetessigester u. a. Dies führte zu einer besonderen Berücksichtigung der Vorstellung, dass bei der Entstehung von Camphernatrium das Metall direct an den Sauerstoff trete; die Abspaltung eines Atoms Wasserstoff aus der leicht veränderungsfähigen Gruppe ..CH_2 unter Entstehung einer Doppelbindung würde die Folge sein. Für die Rückverwandlung von Camphernatrium in Campher durch Wasser könnte man annehmen, dass zunächst Natrium gegen Wasserstoff ausgetauscht werde und dann durch eine Wanderung des letzteren die tautomere Form entstehe:



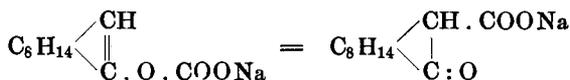
Viel einfacher gelangt man zum gleichen Ergebniss bei der Annahme, dass durch Anlagerung von Wasser die Doppelbindung gelöst wird und alsbald Natriumhydroxyd sich abspalte:



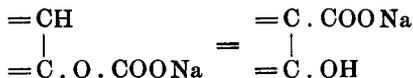
Behandelt man Camphernatrium mit Kohlensäureanhydrid, so entsteht bekanntlich camphocarbonsaures Natrium. Diesem könnte die Constitution



zukommen, aber es wäre auch hier möglich, dass analog der obigen Rückbildung des Camphers der an Stelle von Natrium tretende lockerer gebundene einwerthige Rest, COONa , zum Nachbaratom wandert:



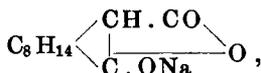
Eine solche Umlagerung findet bekanntlich bei der Bildung von Salicylsäure nach der Kolbe-Schmitt'schen Synthese statt¹⁾, nur wird in diesem Falle der wandernde Carboxylrest gegen Wasserstoff ausgetauscht:



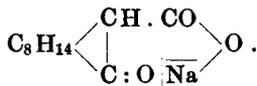
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 31, 397.

Zu der Formel C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup CHCOOH \\ | \\ CO \end{matrix}$ für Camphocarbonsäure würde

man weiterhin durch die Vorstellung gelangen, dass Kohlensäure zunächst die Doppelbindung durch Anlagerung in folgender Weise löst:



oder, nach einer freundlichst gesprächsweise mitgetheilten Ansicht des Hrn. Professor J. Wislicenus, unter Anlagerung an Kohlenstoff und directer Bindung des Natriums:



Insbesondere erscheinen diese Betrachtungen über Camphocarbonsäure durch die nach so vielen Seiten Licht verbreitenden Untersuchungen des Hrn. Professor W. Ostwald¹⁾ als berechtigt. Derselbe hat durch Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens der Camphocarbonsäure in dieser das Bestehen einer directen Vereinigung von Carbonyl und Carboxyl, wie sie in der Roser'schen Formel $C_9H_{15} \cdot CO \cdot COOH$ ²⁾ angenommen ist, ziemlich unwahrscheinlich gemacht. Dass auch die Betrachtungen Claisen's der oben entwickelten Formel für Camphocarbonsäure günstig sind, erweckt derselben schon von vornherein ein gewisses Vertrauen.

Zur weiteren Prüfung der Voraussetzung, dass Natrium sich direct an Carbonylgruppen anzulagern vermöge, habe ich zunächst die Einwirkung von Natrium auf ätherische Lösungen solcher Ketone untersuchen lassen, welche an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom kein labiles Wasserstoffatom enthalten. Auch diese greift Natrium an.

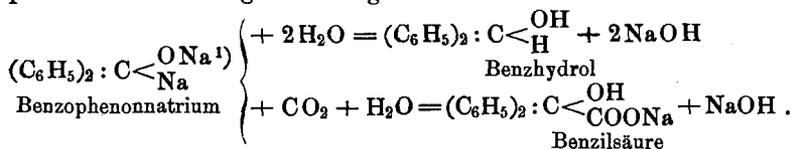
Nach Versuchen des Hrn. Karl Herzberg verwandelt sich dabei Benzophenon in eine Natriumverbindung, welche sich bisweilen in grossen tiefblauen Krystallen am Natrium ansetzt³⁾. An der Luft ist die Substanz äusserst unbeständig. Wasser erzeugt aus Benzophenonnatrium glatt Benzhydrol, dagegen liefert folgeweise Behandlung mit Kohlensäure und Wasser glatt Benzilsäure-Salz. Dies führt noth-

¹⁾ Abhandlungen der Königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften 15, No. II, 226 und Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. III.

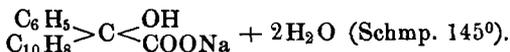
²⁾ Diese Berichte XVIII, 3112.

³⁾ Bezüglich der blauen Färbung vergleiche die Mittheilungen von V. v. Richter, diese Berichte XXI, 2475.

wendig zu der Annahme, dass sich zwei Atome Natrium an das Benzophenon direct anzulagern vermögen:



α -Phenylnaphtylketon verhält sich dem Benzophenon völlig analog. Man gewinnt α -Phenylnaphtylcarbinol (Schmp. 86.5°) bezw. α -Phenylnaphtylglycolsäure-Salz,



Aus Benzil und Benzoin entsteht, gleichviel ob Kohlensäure zur Anwendung kommt oder nicht, zur Hauptsache Hydrobenzoin (Schmp. 135°).

Ersetzt man im Benzophenon eines der beiden Phenyle durch Methyl oder Wasserstoff, das heisst nimmt man Acetophenon bezw. Benzaldehyd zur Behandlung mit Natrium, so entstehen durch folgende Einwirkung von Wasser oder Kohlensäure und Wasser vorwiegend Pinakone: Acetophenonpinakon (F.-P. 120°) bezw. Hydrobenzoin; es kommt also hier nur zur Anlagerung eines Atoms Natrium, während an Stelle des zweiten Kohlenstoffbindung zwischen zwei Molekülen eintritt. Aus Aceton hat Fittig²⁾ bereits mittelst Natrium Pinakon erhalten; nach neuen Versuchen entstehen ausserdem grosse Mengen hochsiedender Substanzen.

Die leichte directe Anlagerungsfähigkeit des Natriums an Carbonylsauerstoff auch ohne Vermittlung einer desmotropen Hydroxylform dürfte dadurch sicher gestellt sein³⁾.

Nunmehr hat Hr. Herzberg die Camphocarbonsäure in nähere Untersuchung gezogen. Dieselbe giebt unter noch genauer festzustellenden Bedingungen ein Oxim, welches aus einem Gemenge von Aether und Petroleumäther in sehr schönen wetzsteinartigen Formen krystallisirt (F.-P. 160°). Das blosse Vorhandensein eines Carbonyls lässt aber nach Obigem eine neue Anlagerung von Natrium als möglich erscheinen. In der That hat Hr. Herzberg bei der Einwirkung von Natrium auf den zuerst von Roser⁴⁾ dargestellten Aethyläther der

1) Versuche zur Ersetzung des Natriums durch organische Radikale sind hier wie z. Th. bei den folgenden Natriumverbindungen begonnen.

2) Ann. Chem. Pharm. 110, 25; 114, 54.

3) Auch Chinone werden bei Gegenwart von Aether durch Natrium angegriffen. Zur Prüfung des Verhaltens von Carbonyl einer Carboxylgruppe sollen Versuche mit Phenylbenzoat dienen.

4) a. a. O.

Camphocarbonsäure wiederum eine Natriumverbindung erhalten. Der Versuch soll zeigen, ob damit die Fähigkeit, Natrium anzulagern, erschöpft ist.

Neben den Versuchen mit Campher werden in analoger Weise solche mit Menthon ausgeführt.

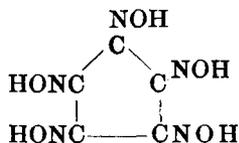
Hr. Herzberg wird über die Untersuchung später an geeigneter Stelle ausführlich berichten.

Leipzig. Zweites (physikalisches) chemisches Laboratorium der Universität.

187. R. Nietzki und H. Rosemann: Ueber die Oxime der Leukonsäure und ihre Reductionsproducte.

(Eingegangen am 27. März.)

Vor einigen Jahren haben Nietzki und Benckiser¹⁾ gezeigt, dass bei der Behandlung der Krokonsäure mit Hydroxylamin das Pentoxim der Leukonsäure:



entsteht. Daneben bildete sich stets eine Verbindung, deren Analyse für die Formel: $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$ sprach. Es wurde damals unentschieden gelassen, ob hier ein Gemenge des Pentoxims mit einem Trioxim der Krokonsäure oder ein einheitlicher Körper vorlag.

Es haben nun die weiteren Versuche die letztere Annahme bestätigt.

Bei der Darstellung der Oxime erwies es sich als vortheilhaft, nicht wie früher von der Krokonsäure, sondern direct von der Leukonsäure auszugehen. Es wurde dabei folgendes Verfahren eingehalten:

30 g krokonsaures Kalium wurde allmählich in 45 g Salpetersäure von specifischem Gewicht 1.39, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, unter Wasserkühlung eingetragen. Die so erhaltene farblose Leukonsäurelösung wird mit Wasser zum halben Liter

¹⁾ Diese Berichte XIX, 293.