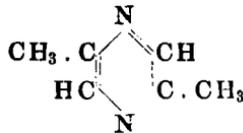
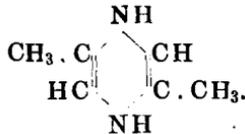


und es dürfte ihm demnach nicht die ihm von Stoehr zuerkannte Formel



zukommen, sondern vielleicht



Zwar wirkt nach Stoehr salpetrige Säure auf die Base nicht ein, ich habe aber gefunden, dass sich aus einer salzsauren mit Natriumnitrit versetzten Lösung mit Aether ein Oel extrahiren lässt, das deutlich die Liebermann'sche Reaction zeigt.

Es sind endlich auch noch von Tanret durch Einwirkung von Ammoniak auf Traubenzucker Basen erhalten worden, die dieser als  $\alpha$ -Glykosin  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$  und  $\beta$ -Glykosin  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$  bezeichnet; ob das Erstere mit der obigen Base identisch ist und ob diese nicht vielmehr, was mir wahrscheinlicher erscheint, wasserstoffreicher sind, muss durch besondere Versuche festgestellt werden.

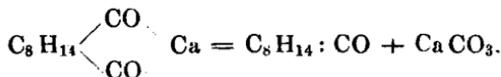
Ich bin augenblicklich mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt, und mir die ungestörte Ausarbeitung derselben zu sichern, ist der Zweck dieser Zeilen.

### 36. Wilhelm Koenigs und August Eppens: Ueber das Campher-Phoron.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Gerhardt und Liès-Bodart<sup>1)</sup> erhielten durch Destillation von camphersaurem Kalk ein bei 208° siedendes leichtes Oel von pfeffermünzartigem Geruch, für welches sie aus der Analyse und Dampfdichte die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  ableiteten. Da sie in demselben ein Keton der Camphersäure vermutheten, so nannten sie dasselbe Phoron; es entsteht nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 72, 293; vergl. auch Laurent Berzel, Jahresber. XVIII, 502.

Zwei Isomere des Phorons sind später aus dem Aceton gewonnen worden, neben Mesityloxyd. Das eine entsteht nach Fittig <sup>1)</sup> durch Behandlung von Aceton mit Aetzkalk, es ist ein Oel und dem Campher-Phoron so ähnlich, dass Fittig dieselben als identisch ansah. In der That gaben beide beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid Cumol <sup>2)</sup>, welches Fittig mittelst Salpetersäure zu Nitrobenzoëssäure oxydirte. Durchaus verschieden von Campher-Phoron ist das krystallisirte Aceto-Phoron, welches von Baeyer <sup>3)</sup> durch Condensation von Aceton mittelst gasförmiger Salzsäure gewann. Dasselbe geht durch Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid <sup>4)</sup> in Pseudocumol, durch Behandlung mit Schwefelsäure <sup>5)</sup> in Mesitylen über.

Ein weiteres Isomeres des Phorons das »Isophoron <sup>6)</sup>« sollte neben dem mit Mesityloxyd isomeren Metaceton entstehen, wenn man Rohrzucker der Destillation mit Aetzkalk unterwarf. Wie Emil Fischer und Laycock <sup>7)</sup> nachwiesen, ist weder das Metaceton noch das Isophoron ein einheitlicher Körper, sondern beide sind complicirte Gemenge von Propylaldehyd resp. von Ketonen mit Furfuranderivaten u. s. w.

Während nun das krystallisirte Acetophoron gründlich studirt und in seiner Constitution genügend aufgeklärt ist, liegen über Derivate und chemisches Verhalten des Campher-Phorons nur wenige Angaben vor. Die Bildung von Cumol aus demselben durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid ist schon oben erwähnt. Durch Oxydation des Campher-Phorons mit dem Chromsäure-Gemisch bekam Kachler <sup>8)</sup> Essigsäure und eine krystallisirte zweibasische Säure  $C_6H_{10}O_4$ , welche er für Adipinsäure hielt; dieselbe Säure bildete sich auch neben Oxalsäure beim Kochen von Phoron mit Salpetersäure. In einer späteren kurzen Berichtigung kündigt Kachler <sup>9)</sup> an, dass diese Säure  $C_6H_{10}O_4$  weder mit Adipinsäure noch mit einer der damals (1873) bekannten isomeren Säuren identisch sei.

Besonderes Interesse scheint uns noch eine directe Bildungsweise des Phorons aus dem Campher zu verdienen, welche in der citirten Abhandlung von Kachler (S. 90) angedeutet ist. Schwanert <sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 110, 32 und 112, 311.

<sup>2)</sup> Gerhardt und Liës-Bodart, Ann. Chem. Pharm. 72, 294 und Fittig, Ann. Chem. Pharm. 112, 315.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 140, 297.

<sup>4)</sup> Jacobsen, diese Berichte X, 855.

<sup>5)</sup> Claisen, diese Berichte VII, 1169 und Jacobsen, loc. cit. 858.

<sup>6)</sup> Benedikt, Ann. Chem. Pharm. 162, 303.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XXII, 101 und Ann. Chem. Pharm. 258, 230.

<sup>8)</sup> Kachler, Ann. Chem. Pharm. 164, 83 u. 89.

<sup>9)</sup> Ann. Chem. Pharm. 166, 320.

<sup>10)</sup> Ann. Chem. Pharm. 123, 298.

hatte früher durch Erwärmen von Campher mit concentrirter Schwefelsäure auf  $100^{\circ}$  unter Entwicklung von schwefliger Säure ein Oel gewonnen, das »Camphren«, welches er als isomer mit Phoron ansah. Kachler unterwarf nun dieses Camphren ebenfalls der Oxydation und erhielt so ausser dem obenerwähnten Oxydationsproduct des Campher-Phorons, der Säure  $C_6H_{10}O_4$ , noch eine andere zweibasische Säure  $C_9H_8O_4$ , welche der aromatischen Reihe angehört und deren Bildung er bei Oxydation von reinem Phoron nie beobachten konnte. Er schliesst daraus, dass das Camphren ein Gemenge ist von Campher-Phoron mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie sich solche durch die wasserentziehende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure sowohl aus dem Campher direct wie auch aus dem Phoron bilden könnten. Durch Erhitzen<sup>1)</sup> von Campher mit Chlorzink soll ebenfalls etwas Phoron entstehen neben Carvacrol und neben aromatischen Kohlenwasserstoffen, (namentlich *m*-Methylisopropylbenzol, Dimethyläthylbenzol und Tetramethylbenzol).

Wir erlauben uns nun, kurz über die Resultate zu berichten, welche wir bisher bei der Untersuchung des Campher-Phorons erhalten haben.

Wir konnten dasselbe in ein gut charakterisirtes Tribromderivat überführen, welches wegen seiner Krystallisationsfähigkeit und der Leichtigkeit der Darstellung besonders geeignet sein dürfte zur Identificirung dieses Phorons. Weniger leicht krystallisirt das Oxim des Phorons, dessen Bildung die bisher nie bewiesene Annahme einer (CO)-Gruppe bestätigt. Bei Oxydation mit kalter Permanganat-Lösung liefert das Phoron  $\alpha$ -Methylglutarsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Wie wir am Schluss dieser Mittheilung ausführen werden, stehen diese Resultate in bestem Einklang mit der Structurformel des Phorons, welche sich aus der V. Meyer-Ballo'schen Camphersäure-Formel von selbst ergibt.

Zur Darstellung des Phorons unterwarfen wir das neutrale Kalksalz der Camphersäure in Portionen von 40 g der trockenen Destillation, welche in kupfernen ter Meer'schen Retorten vorgenommen wurde. Das Destillationsproduct wurde durch Uebertreiben mit Wasserdampf und wiederholte Rectification gereinigt. Die Hauptmenge ging bei  $195-200^{\circ}$  (uncorr. bei 715 mm Bar.) über. Eine Probe dieser Fraction gab bei der Verbrennung zur Formel  $C_9H_{14}O$  stimmende Zahlen.

<sup>1)</sup> Armstrong und Miller, diese Berichte XVI, 2255; vergl. auch Fittich, Köbrich und Jilke, Ann. Chem. Pharm. 145, 129.

0.2318 g Substanz lieferte 0.6658 g Kohlensäure und 0.212 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_{14}O$
C	78.33	78.26 pCt.
H	10.16	10.14 »

Bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von Phoron mit der gleichen Menge salzsaurem Hydroxylamin und ziemlich concentrirtem überschüssigem Kali in weingeistiger Lösung bildet sich ein Oxim, welches sich in concentrirten Alkalilauge löst und durch Kohlensäure wieder ausfällt, und welches dadurch von unverändertem Phoron etc. getrennt werden kann. Aus der mit geglühter Potasche getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt das Oxim als ein eigenthümlich riechender Syrup, welcher im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin zum Theil krystallinisch erstarrt. Derselbe erwies sich als stickstoffhaltig, indessen zeigte die Analyse, dass das Oxim noch nicht hinreichend rein war. Dasselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Wasser und Ligroin leicht löslich. Wir werden die Versuche über die Reindarstellung des Oxims wieder aufnehmen, sobald wir uns wieder Ausgangsmaterial dargestellt haben.

Das Phoron wird von Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung sehr leicht angegriffen unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff; es entsteht dabei das

#### Tribromphoron.

2 g Phoron werden in 10 g Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu allmählich unter Köhlen mit Eiswasser eine Lösung von Brom in der fünffachen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, bis die Flüssigkeit Farbe und Geruch des Broms behält, wozu circa 5 g Brom erforderlich sind. Die Flüssigkeit wird dann successive mit einer Lösung von Bisulfit, Soda und mit Wasser geschüttelt, bei gewöhnlicher Temperatur in einer Schale zur Verdunstung hingestellt und schliesslich in den Vacuum-Exsiccator gebracht. Es hinterbleibt ein stechend riechendes gelbliches schweres Oel, welches in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zu deutlicher Trübung versetzt wird. Nach einigem Stehen scheiden sich farblose Nadeln aus, auf weiteren Zusatz von Wasser fällt aus der Mutterlauge ein gelbes mit Krystallen durchsetztes Oel. Die durch Aufstreichen auf poröse Thonscherben vom Oel befreiten Krystalle werden durch wiederholtes Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser gereinigt. Das reine krystallisirte Tribromphoron besitzt nicht mehr den die Augen angreifenden Geruch des Rohproductes, es ist geruchlos, beginnt bei  $40^{\circ}$  zu sintern und schmilzt bei  $52^{\circ}$ , bei starkem Erhitzen zersetzt es sich, indem Ströme von Bromwasserstoff entweichen. Beim Kochen mit verdünnter Silbernitratlösung scheidet es rasch Bromsilber ab.

Es löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, in kaltem Wasser kaum.

Zur Analyse wurde das Tribromphoron im Vacuum-Exsiccator getrocknet, die Verbrennungen wurden im offenen Rohr mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale, die Brombestimmungen nach der Methode von Carius (bei 250°) ausgeführt.

0.2657 g Substanz lieferten 0.2772 g Kohlensäure und 0.0854 g Wasser.  
 0.2125 g Substanz lieferten 0.2225 g Kohlensäure und 0.0683 g Wasser.  
 0.3825 g Substanz lieferten 0.5695 g Bromsilber.  
 0.2115 g Substanz lieferten 0.316 g Bromsilber.

	Gefunden	
	I.	II.
C	28.45	28.56 pCt.
H	3.57	3.57 »
Br	63.33	63.58 »

Die Analysen I und II beziehen sich auf zwei Präparate von verschiedener Darstellung. Sie stimmen besser zur Formel  $C_9H_{13}Br_3O$  als zu  $C_9H_{11}Br_3O$ .

	Ber. für $C_9H_{11}Br_3O$	Ber. für $C_9H_{13}Br_3O$
C	28.80	28.65 pCt.
H	2.93	3.45 »
Br	64.00	63.66 »

Die Entstehung eines Derivates  $C_9H_{13}Br_3O$ , eines Monobromphorondibromids (oder Dibromphoronhydrobromids) würde sich durch gleichzeitig stattfindende Substitution von Wasserstoff durch Brom und Anlagerung von Brom (resp. von Bromwasserstoff) erklären. In der That scheint Phoron Bromwasserstoff zu addiren, wenn man es mit stärkster Säure, in welcher es sich zum Theil löst, längere Zeit stehen lässt oder kurze Zeit im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt. Unsere diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Jedenfalls unterscheidet sich das Campherphoron in seinem Verhalten gegen Brom scharf von dem krystallisirten Acetophoron, welches nach Claisen<sup>1)</sup> in Schwefelkohlenstoff vier Atome Brom addirt und ein bei 88—89° schmelzendes, krystallisirtes Tetrabromid liefert.

Kalte Permanganatlösung erzeugt ebenfalls total verschiedene Producte aus den beiden Phoronen. Aus dem krystallisirten Acetophoron entstehen nach Pinner<sup>2)</sup> als Hauptproducte Kohlensäure, Oxalsäure und Aceton, während wir aus dem Campherphoron unter denselben Bedingungen  $\alpha$ -Methylglutarsäure, Ameisen- und Essigsäure gewinnen konnten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 12.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 591.

## Oxydation des Phorons mit Permanganat.

10 g Phoron wurden in dem mehrfachen Volumen Wasser suspendirt und dazu unter Kühlen mit Eiswasser und häufigem Umschütteln eine vierprocentige Chamäleonlösung durch einen Tropftrichter langsam hinzugefügt, bis die Farbe des Permanganats auch nach halbstündigem Stehen sich nicht mehr änderte; dazu wurden etwa 29 g übermangansaures Kali verbraucht. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde mit einigen Tropfen Bisulfitlösung entfärbt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis die geringe Menge unangegriffenen Phorons übergetrieben war. Dann wurde von den Manganverbindungen filtrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt, eingengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch die saure Flüssigkeit so lange Wasserdampf geleitet, bis das Destillat kaum mehr sauer reagirte. Im Destillat konnten wir durch die bekannten qualitativen Reactionen Ameisensäure sowie Essigsäure nachweisen. Beim Neutralisiren dieser flüchtigen Säuren mit kohlenurem Kali oder Blei erhielten wir eine nicht unerhebliche Menge organischer Salze.

Aus dem sauren Destillationsrückstand wurde durch häufig wiederholtes Ausschütteln mit reinem Aether die in Wasser leicht lösliche, nicht flüchtige Säure extrahirt. Nachdem der Aether verjagt war, wurde der Rückstand in Wasser gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Nach längerem Stehen im Vacuum-Exsiccator krystallirte die Säure aus; sie wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol gereinigt, bis sie den constant bleibenden Schmelzpunkt  $77.5^{\circ}$  zeigte.

Die Analysen I und II beziehen sich auf zwei Präparate verschiedener Darstellung, welche im Vacuum getrocknet waren. Dieselben erlitten beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  keinen Gewichtsverlust. Bei zweistündigem Erhitzen auf  $120^{\circ}$  hatte dagegen die Säure etwa 10 pCt. an Gewicht verloren; auf diese bezieht sich Analyse III, welche zeigt, dass die Säure nach dem Erhitzen auf  $120^{\circ}$  noch dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt wie das im Vacuum getrocknete Präparat II. Die Säure scheint sich also bei  $120^{\circ}$  schon langsam zu verflüchtigen.

I.	0.168 g	Substanz	lieferte	0.302 g	Kohlensäure	und	0.104 g	Wasser.
II.	0.1899 g	»	»	0.3418 g	»	»	0.1174 g	»
III.	0.1765 g	»	»	0.3170 g	»	»	0.1095 g	»

	Gefunden			Ber. für $C_6H_{10}O_4$
	I.	II.	III.	
C	49.02	49.08	48.98	49.31 pCt.
H	6.88	6.86	6.89	6.85 »

Die drei Analysen stimmen also hinreichend scharf zur Formel  $C_6H_{10}O_4$ , wir haben dieselbe durch die Analyse des Silbersalzes con-

trollirt. Aus einem Theil der reinen Säure stellten wir zunächst durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser, Ausfällen des Ueberschusses durch Kohlensäure das leicht lösliche neutrale Barytsalz dar, welches beim Abdampfen als eine weisse, feste, undurchsichtige Masse zurückblieb. Die verdünnte Lösung dieses Salzes gab mit Silbernitrat einen flockigen, weissen, sehr beständigen Niederschlag, der mit heissem Wasser ausgewaschen wurde, bis eine Probe in verdünnter Salpetersäure gelöst auf Zusatz von Schwefelsäure klar blieb. Das so erhaltene amorphe weisse Silbersalz ist selbst in kochendem Wasser kaum löslich und gegen Licht und Wärme sehr unempfindlich. Das vacuumtrockene Salz verlor weder bei 100° noch bei 120° an Gewicht, es ist also krystallwasserfrei und besitzt die erwartete Zusammensetzung  $C_6H_8Ag_2O_4$ .

0.1880 g dieses bei 120° getrockneten Salzes hinterliess beim Glühen 0.1135 g Silber.

0.1827 g des bei 100° getrockneten Salzes gab 0.1339 g Kohlensäure und 0.0388 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_8Ag_2O_4$
C	19.99	20.00 pCt.
H	2.36	2.22 >
Ag	60.37	60.00 <

Die Säure ist also zweibasisch. Sie zeigt in Schmelzpunkt, Löslichkeit und dem Verhalten ihrer Salze völlige Uebereinstimmung mit der  $\alpha$ -Methylglutarsäure<sup>1)</sup>, welche J. Wislicenus und Limpach zuerst durch Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäureäther auf Natrium-Methylacetessigäther und nachheriges Erwärmen des gebildeten  $\alpha$ -Methylacetglutarsäureäthers mit concentrirtem alkoholischem Kali dargestellt haben. Kiliani hat dieselbe Säure dann später bei Reduction des Saccharons mit Jodwasserstoff und Phosphor gewonnen; Krekeler bereitete sie aus dem Cyanhydrin der Lävulinsäure.

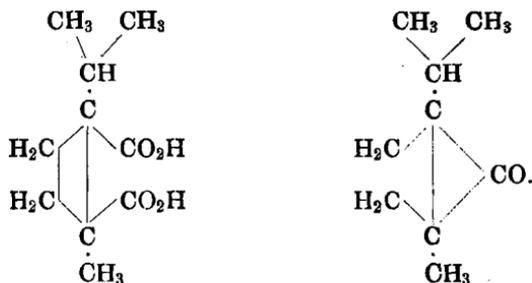
Wir stellten zum Vergleich die  $\alpha$ -Methylglutarsäure nach dem Verfahren von Wislicenus und Limpach dar und krystallisirten dieselbe aus kochendem Benzol um. Sie schied sich beim Erkalten in denselben matten durchscheinenden Krystallen aus wie das Oxydationsproduct des Phorons, und beide Säuren schmolzen gleichzeitig bei 77.5°. Die aus den beiden dargestellten neutralen Barytsalzlösungen verhielten sich gegen Metallsalze ganz gleich. Mit Silbernitrat entstand der flockige unlösliche Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine flockige weisse Fällung, welche sich selbst in viel

<sup>1)</sup> J. Wislicenus und Limpach, Ann. Chem. Pharm. 192, 134. — Kiliani, Ann. Chem. Pharm. 218, 369. — Krekeler, diese Berichte XIX, 3266. — Vergl. auch Bischoff und Jaunsicker, diese Berichte XXIII, 3401.

kochendem Wasser nur theilweise löste und nach längerem Stehen des Filtrates eine geringe Menge undurchsichtiger weisser Nadelchen abschied. Kupferacetat erzeugte in nicht zu verdünnten Lösungen beider Barytsalze eine Trübung und nach einiger Zeit einen hellblauen Niederschlag, während Bleiacetat, Sublimat, Zinkacetat, Cadmium- und Calciumchlorid keine Fällungen hervorriefen. Bei vorsichtigem Erhitzen im Reagirrohr destillirten kleine Mengen der beiden Säuren unzersetzt und das Destillat erstarrte zu farblosen Krystallen, welche gleiches Aussehen und den ursprünglichen Schmelzpunkt 77.5 zeigten. Nach alledem darf man die beiden Säuren wohl als identisch gelten lassen.

Höchst wahrscheinlich ist auch die von Kachler durch Oxydation des Phorons mit Salpetersäure sowie mit Chromsäure-Gemisch erhaltene zweibasische Säure, für welche er aus der Analyse des leicht löslichen Barytsalzes, sowie des unlöslichen Silbersalzes die Formel  $C_6H_{10}O_4$  ableitet, identisch mit  $\alpha$ -Methylglutarsäure. Da sich aber über den Schmelzpunkt der Säure und das Verhalten ihrer anderen Salze in der Abhandlung Kachler's keine Angaben finden, so lässt sich diese Frage einstweilen nicht sicher entscheiden.

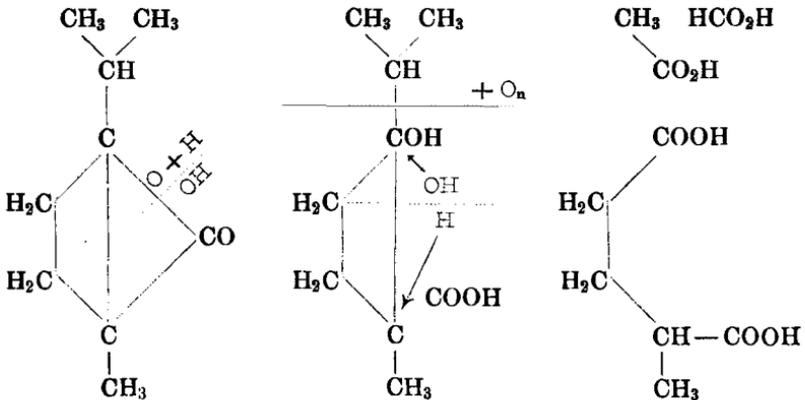
Die Resultate, welche wir bei der Oxydation des Phorons mit kalter Permanganatlösung erhielten, lassen sich nun in einfachster Weise deuten, wenn man die folgenden Formeln der Camphersäure und des Campher-Phorons zu Grunde legt:



Die Argumente, welche für diese von V. Meyer und Ballo herührende Camphersäure-Formel sprechen, hat Brühl<sup>1)</sup> erst vor Kurzem zusammengestellt und durch eigene Versuche vermehrt. Die Oxydation des Phorons zu  $\alpha$ -Methylglutarsäure, Essig- und Ameisensäure wird leicht verständlich, wenn man annimmt, dass zunächst durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff der sauerstoffhaltige Trimethylen-Ring an der angedeuteten Stelle gesprengt wird und dass das so entstehende hypothetische (mittlere) Zwischenproduct dann

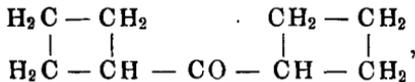
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3403.

leicht weiter Sauerstoff und Wasser aufnimmt und dabei dann die genannten Säuren liefern muss.



Die Sprengung dieses Trimethylen-Ringes im Phoron scheint sehr leicht, nicht nur durch Oxydationsmittel, sondern auch durch Einwirkung von Brom (s. Tribromderivat) sowie von rauchender Bromwasserstoffsäure und auch — nach vorläufigen Versuchen — durch Erhitzen mit Wasser (resp. mit verdünnter Essigsäure) auf 200° zu erfolgen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Annahme einer Identität des Campherphorons mit dem Ditetramethylenketon



welches Perkin<sup>1)</sup> jun. durch Destillation von tetramethylenmonocarbonsaurem Calcium mit Kalk erhielt, und welches nicht nur dieselbe procentische Zusammensetzung sondern fast auch denselben Siedepunkt und Geruch wie Phoron besitzen soll, nicht statthaft erscheint. Es liesse sich zwar grade auf Grund obiger Camphersäure-Formel die Entstehung dieses Ketons aus 2 Mol. camphersaurem Kalk unter Abspaltung von Calciumcarbonat, Isopropylen und Methylene (resp. Aethylen) wohl denken. Indessen gibt Perkin an, dass sein Keton mit Natriumbisulfit eine krystallisierende Verbindung eingeht, während das Campher-Phoron, wie schon Limpricht<sup>2)</sup> beobachtet hat und wie wir bestätigt fanden, weder in der Kälte noch in der Wärme (z. B. bei längerem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100°) sich mit Bisulfit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3110.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 94, 246.

vereinigt. Ferner wäre bei Annahme der Identität beider Verbindungen die Oxydation des Phorons zu  $\alpha$ -Methylglutarsäure schwer zu verstehen.

Wir werden uns bemühen, durch weitere Experimente Beiträge zur Kenntniss des Campherphorons zu liefern.

### 37. Eug. Bamberger und J. Lorenzen: Zur Kenntniss der Benzimidazole.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Im Anschluss an die Studien über die Valenzanordnung in polycyclischen Systemen sind während der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium eingehende Untersuchungen über die chemische Natur der aus Fettsäuren und Orthodiaminen entstehenden Anhydrobasen oder Benzimidazole ausgeführt worden.

Trotz der voluminösen Arbeiten Hübner's über diesen Gegenstand blieb noch genug zu thun übrig.

Der Umfang unserer Beobachtungen ist denn auch allmählich so angewachsen, dass die ausführliche Beschreibung derselben über den dieser Zeitschrift zugemessenen Raum hinausgehen würde. Wir begnügen uns daher mit einem kurzen Resumé und behalten experimentelle Details und theoretische Erörterungen einer späteren, in Liebigs Annalen erscheinenden Abhandlung<sup>1)</sup> vor.

Vereinzelte Beobachtungen des Einen von uns (B.) hatten schon vor Jahren die Vermuthung nahe gelegt, dass Benzimidazole und Chinolinbasen analog constituirt sind. Diese Verwandtschaft hat sich im Verhalten gegen Reductionsmittel allerdings nicht erkennen lassen; denn, während die Glieder der Chinolinreihe bekanntlich zur Aufnahme additioneller Wasserstoffatome ausserordentlich geneigt sind, widerstanden die Benzimidazole allen Hydrirungsversuchen — auch

<sup>1)</sup> Diese Arbeiten sind ganz abgeschlossen und liegen grossentheils bereits in gedruckter Form in den Dissertationen der Herren Berlé und Lorenzen vor. Ich gebe nur deshalb ein vorläufiges Resumé, weil ich so bald nicht die Zeit finden werde, die detailreichen Untersuchungen für die »Annalen« zusammenzustellen.