

154. W. Koenigs und August Eppens: Ueber das
Campherphoron. II.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Im Folgenden erlauben wir uns, einige Nachträge zu unserer früheren Mittheilung zu bringen.

Wie schon damals mitgetheilt, erhielten wir durch Oxydation des Campherphorons mit kalter Permanganatlösung eine zweibasische Säure $C_6H_{10}O_4$, welche wir als α -Methylglutarsäure erkannten. Zum Versuch stellten wir die letztere Säure aus dem Cyanhydrin der Lävulinsäure dar nach der Methode von Krekeler¹⁾, welche die beste Ausbeute an α -Methylglutarsäure liefert. Die so gewonnene Säure zeigte nun völlige Uebereinstimmung mit dem Oxydationsproduct des Campherphorons. Die völlige Identität beider Säuren ergibt sich ferner auch aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit beider Säuren, welche wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Bredig in Hrn. Prof. Ostwald's Laboratorium verdanken.

Das neutrale Bleisalz der α -Methylglutarsäure, durch Vermischen der Lösungen des Barytsalzes mit Bleiacetat dargestellt, krystallisirt nach längerem Stehen in sehr charakteristischen, milchweissen Warzen, die, einmal auskrystallisirt, sich selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer lösen.

Die vacuumtrockne Substanz enthielt 1 Mol. Wasser (gef. 4.83 statt 4.87 pCt.). In dem bei 140° getrockneten Salz wurden 58.66 pCt. Blei gefunden (ber. für $C_6H_8O_4Pb$ 58.85 pCt.). Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, weissen Nadeln und giebt mit Sublimatlösung einen weissen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Calcium- oder Baryumchlorid löst.

Das Campherphoronoxim, $C_8H_{14} \cdot C : NOH$, lässt sich nach folgendem Verfahren leicht in Krystallen gewinnen. Man kocht eine Mischung von 10 g Phoron in 60 g 90procentigem Alkohol, 7 g Soda, 7 g salzsaurem Hydroxylamin und 20 g Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Die anfangs gelblich gefärbte Flüssigkeit wird dabei nahezu farblos. Das Oxim wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether gereinigt. Es krystallisirt in blendend weissen glänzenden Nadeln vom Schmp. 121° . Die Ausbeute beträgt etwa 5½ pCt. des Phorons.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO$.

| | | | | | | | |
|------|-------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------------|
| | Procente: C | 70.58, | H | 9.80, | N | 9.15, | |
| Gef. | » | » | 70.31, | » | 9.90, | » | 9.55, 9.19. |

¹⁾ Diese Berichte 25, 260.

Das Oxim sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen unzersetzt; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es wird von Wasser ziemlich leicht, von den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, leicht aufgenommen. Es löst sich leicht in Alkalilaugen und wird daraus durch Kohlensäure wieder ausgeschieden. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren tritt Phorongeruch auf, ebenso beim raschen Erhitzen des Oxims für sich, wodurch gleichzeitig Ammoniak gebildet wird. Das Phoronoxim ist also bei Weitem nicht so beständig wie das mit demselben — der empirischen Formel nach — homologe Campheroxim.

Das Phenylhydrazon des Phorons, $C_8H_{14} \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute bei 24stündigem Stehen von 5 g Phoron, 4 g Phenylhydrazin, 18 g 90procentigem Alkohol, 15 g Wasser und 2 g Eisessig. Schon nach einer halben Stunde beginnen schwere Oeltropfen in der anfangs klaren Lösung zu Boden zu sinken. Man befreit das Hydrazon von überschüssigem Phenylhydrazin und etwa unangegriffenem Phoron durch Waschen mit dem oben angegebenen Gemisch von Alkohol und verdünnter Essigsäure, in welchem das Hydrazon schwer löslich ist. Schliesslich wird es in reinem Aether aufgenommen, und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühter Potasche der Aether abdestillirt und das zurückbleibende röthlich gefärbte, ölige Hydrazon im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Dasselbe enthielt 12.53 pCt. Stickstoff (ber. für $C_{15}H_{20}N_2$ 12.28 pCt. Stickstoff).

Im Kältegemisch erstarrt das Hydrazon zu Krystallen, die bei niedriger Temperatur schmelzen. Bei längerem Stehen an der Luft färbt es sich allmählich dunkel und verharzt schliesslich vollständig.

In Gemeinschaft mit Hrn. E. Banzhaf habe ich die Reduction dieses Hydrazons sowohl wie diejenige des Campherphorons selbst in Angriff genommen.

155. W. Koenigs und Julius Hoerlin: Ueber die Sulfocamphylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der K. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Durch Erhitzen von Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 65° hat Walter¹⁾ die zweibasische Sulfocamphylsäure, $C_9H_{16}SO_6$, dargestellt. Dieselbe bildet sich unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd nach der Gleichung:

¹⁾ Berzelius, Jahresbericht 21, 272 u. 24, 392.