

396. W. Staedel: Notiz über *m*-Nitrobenzylalkohol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Der *m*-Nitrobenzylalkohol ist zuerst von Ed. Grimmaux¹⁾ aus Nitrobittermandelöl durch Auflösen in alkoholischer Kalilauge erhalten und als ein Oel, das auch »nach längerem Verweilen im Vacuum« keine Spur von Krystallisation zeigt, beschrieben worden. Später (1882) hat P. Becker²⁾ eine ergiebigere Methode der Darstellung kennen gelehrt. Auch er beschreibt den Körper als ein »gelbes Oel«. Ich habe nach den Angaben Becker's gearbeitet, mich aber eines, durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen gereinigten *m*-Nitrobenzaldehyds bedient und den Alkohol als eine fast farblose Flüssigkeit erhalten, welche in der Kälte zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Nun zeigte sich, dass der *m*-Nitrobenzylalkohol ein ganz ausserordentliches Krystallisationsvermögen besitzt und sehr leicht in grossen, 1--2 cm langen und breiten, rhombischen, vollkommen wasserhellen Krystallen erhältlich ist. Er schmilzt bei 27°.

397. Ossian Aschan: Ueber eine neue Spaltungsreaction des Bromcamphersäureanhydrids.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Versuche, die *l*-Isocamphersäure³⁾ in Form ihres Chlorides im Wasserbade zu bromiren (angewandte Menge Brom 2 Atome), haben ergeben, dass sie dabei grösstentheils in das gewöhnliche, aus der Camphersäure erhältliche *l*-Bromcamphersäureanhydrid übergeht. Bei einem einzigen Versuche gelang es mir, eine aus Wasser in langen Nadeln krystallisirende bromirte Säure vom Schmp. 196° zu isoliren, deren Menge leider zur Analyse nicht ausreichte. Als ihre Löslichkeit in Soda festgestellt wurde, beobachtete ich, dass sie zwar im ersten Momente vollständig in Lösung geht, dass sie aber eine eigenthümliche Zersetzung erleidet; sie wird hierbei in eine ungesättigte ölige Säure verwandelt, die sich schon in der Kälte nach ein Paar Minuten abscheidet, falls nicht zuviel Sodalösung vorhanden war. Die ungesättigte Säure gleicht in ihren äusseren Eigenschaften sehr

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie 3, 562 (aus Compt. rend. 65, 211) 1867.

²⁾ Diese Berichte 25, 2090.

³⁾ Vergl. die Mittheilung im vorletzten Hefte dieser Berichte: Ueber die isomeren Camphersäuren.

der Lauronolsäure von Woringer¹⁾. Leider ist es mir, trotz vielfach abgeänderter Versuche, noch nicht gelungen, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die bromirte Säure, welche eine Bromisocamphersäure allem Anschein nach darstellt, entsteht; ich habe sie bis jetzt nicht wieder in reinem Zustande erhalten, obwohl ich eben durch die angeführte Reaction jedesmal bei der Bromirung der Isocamphersäure constatiren konnte, dass sie in kleinen Quantitäten entsteht. Diese Versuche werden noch fortgesetzt.

Da nun anzunehmen war, dass bei der Einwirkung von Brom auf das Chlorid der Isocamphersäure das Chlorid einer Bromisocamphersäure intermediär gebildet wird, welches sich — wohl unter dem Einfluss des Bromwasserstoffs — zu demjenigen der gewöhnlichen Bromcamphersäure (die nur als Anhydrid in freiem Zustande besteht) umlagert, so hatte es einiges Interesse, die Einwirkung von Alkalien und Soda auf dieses Bromcamphersäureanhydrid zu studiren. Vorausgesetzt, dass die erhaltene bromirte Isosäure in Bezug auf die Stellung der Bromatome dem Bromcamphersäureanhydrid ähnlich gebaut war, war es nämlich anzunehmen, dass dieses dieselbe Reaction — nur im beschränkteren Maasse, wegen der verschiedenen Configuration — zeigen würde. Dies hat sich nun bestätigt, indem das Bromcamphersäureanhydrid unter geeigneten Bedingungen bis auf 17 pCt. in eine und anscheinend mit der vorigen identische, ungesättigte Säure gespalten wird.

Schon Woringer hat angegeben²⁾, dass beim Kochen des Bromcamphersäureanhydrids mit Wasser eine kleine Menge Lauronolsäure entsteht, während die Hauptmenge aus Camphansäure besteht. Dies kann ich bestätigen. Aus 10 g des bromirten Anhydrides entsteht nach 6stündigem Kochen (wobei sich das Anhydrid nach und nach vollständig auflöste) 0.1 g der öligen ungesättigten Säure, nach Woringer die Lauronolsäure; hiernach unterliegt das Anhydrid unter diesen Bedingungen zu 1.7 pCt. der Lauronolsäurebildung. 15 g des Anhydrides, mit 3.05 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) Soda und 60 ccm Wasser gekocht, gaben nach 4 Stunden 1.1 g ungesättigte Säure, was einer Menge in dieser Richtung zersetzten Bromcamphersäureanhydrids von 12.4 pCt. entspricht; bei einem anderen Versuche mit den entsprechenden Mengen (10 g Bromcamphersäureanhydrid und 2.03 g Soda) wurde die gleiche Quantität (0.7 g ungesättigte Säure = 12.0 pCt. des Anhydrides) erhalten. Die beste Ausbeute an öliger Säure wird bei der Anwendung von molecularen Mengen Soda und Bromanhydrid erhalten. 15 g des Anhydrides, mit 6.1 g Soda und 60 ccm Wasser gekocht, gaben nach $2\frac{1}{2}$ Stunden 1.5 g, d. h. 16.9 pCt. des Anhydrides an Säure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 6.

²⁾ l. c.

Auch Kaliumhydrat spaltet das Bromcamphersäureanhydrid in derselben Richtung. 30 g des Anhydrides wurden mit 1 Molekül carbonatfreien Kaliumhydrats und 100 ccm Wasser gekocht. Als dann Reaction eintrat, wurde nach und nach mit Kalilösung (im Ganzen 1 Mol. KOH enthaltend) neutralisirt und weiter gekocht, bis nach 2 Stunden Alles in Lösung gegangen war. Ausbeute an der flüssigen ungesättigten Säure 3 g, d. h. 17 pCt. des Anhydrides wurden in diese verwandelt. Bei derselben Gelegenheit wurde constatirt, dass eine Kohlensäureentwicklung während der Reaction stetig stattfindet. Als die Umsetzung in alkoholischer Lösung vorgenommen und die kochende Lösung des Bromanhydrids in Alkohol mit der Auflösung von 1 Mol. Kaliumhydrat in wenig Wasser versetzt wurde, entstand dagegen unter kräftiger Selbsterwärmung keine Spur einer ungesättigten Säure, sondern die ganze Menge ging — mit Ausnahme kleiner Mengen durch die Einwirkung des Alkohols entstandenen Camphansäureäthylesters — in Camphansäure über. Diese Säure bildet immer das Hauptproduct bei den angestellten Versuchen.

Die Menge der ungesättigten Säure wurde hierbei so bestimmt, dass die schwach angesäuerte Lösung mit Wasserdampf destillirt und das mit Kochsalz gesättigte Destillat mit absolutem Aether zweimal ausgeschüttelt wurde. Der Rückstand des im Wasserbade abdestillirten, vorher mit Chlorcalcium scharf getrockneten Aethers wurde direct gewogen.

Die Identität der entstehenden Säure mit Lauronolsäure ist schon nach dem Befunde Woringers (siehe oben) sehr plausibel und wird auch dadurch ziemlich wahrscheinlich, dass sie beim Destilliren bei ca. 230° übergeht und dabei eine theilweise Umlagerung in einem indifferenten Körper erfährt, der einen ausgeprägten Pfefferminzgeruch zeigt; wird derselbe mit Soda isolirt und aus Alkohol nach Ausspritzen mit Wasser umkrystallisirt, so kommt ihm der Schmp. 48—49° zu. Woringer giebt an, dass die Lauronolsäure leicht, besonders beim Stehen und beim Kochen mit verdünnten Säuren, auch durch Destillation, theilweise in das isomere Campholacton übergeht, das bei 230—235° siedet und »campherartig« riecht. Die bei der Einwirkung von Soda resp. Kaliumhydrat auf Bromcamphersäureanhydrid auftretende Säure ist auch nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf theilweise in das Lacton umgewandelt. Allem Anschein nach sind die beiden Säuren demnach identisch, was indess noch durch besondere Versuche endgiltig dargethan wird.

Durch das Studium der Einwirkung von Brom auf Lauronolsäure wird dieser Identitätsnachweis zu einer leichten Aufgabe. Ich habe nämlich gefunden, dass die erhaltene Säure in der Kälte energisch Brom unter Entfärbung aufnimmt, doch ist es unmöglich, ein Additionsproduct derselben zu fassen, weil eine starke Bromwasserstoffentwick-

lung sogleich eintritt. Wird das Product später mit Sodalösung behandelt, so bleibt eine ansehnliche Menge einer indifferenten Substanz ungelöst, welche in Eisessig gelöst, bei nachherigem Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung in grossen, spitzen Nadeln krystallisirt, die bromhaltig sind, einen deutlichen Camphergeruch zeigen, besonders beim Erwärmen mit Wasser, und den Schmp. 183 bis 184° besitzen. In unreinem Zustande aus Eisessig ausgefällt, bildet der Körper salmiakähnliche Krystallbildungen. Die Erzeugung dieses Productes, das sich wie ein bromirtes Lacton verhält, gelingt selbst mit geringen Mengen der ungesättigten Säure. Es ist zu bemerken, dass anscheinend derselbe Körper auch entsteht aus der ungesättigten Säure, die durch Auflösen der beim Bromiren von *l*-Isocamphersäure erhaltenen bromirten Säure in Sodalösung erhalten wurde.

Dieselbe Säure entfärbt, in Soda aufgelöst, Kaliumpermanganatlösung momentan, und es entsteht, wie es scheint als Hauptproduct, eine in Wasser und Aether leicht lösliche Säure, die noch untersucht werden soll.

Das Verhalten des Bromcamphersäureanhydrids beim Kochen mit Sodalösung oder Kaliumhydrat, wobei ein ungesättigter Körper unter Kohlendioxyd- und Bromwasserstoffabspaltung entsteht, zeigt eine auffallende Aehnlichkeit mit den in derselben Weise verlaufenden Zersetzungen der β -bromirten Säuren, die wir durch die umfassenden Untersuchungen Fittig's kennen gelernt haben. Diese zerfallen nämlich beim Kochen ihrer mittels Sodalösung dargestellten Natriumsalze theilweise unter Abspaltung des Carboxyls und des Broms in ungesättigte Verbindungen; aus β -bromirten Fettsäuren wird somit ein ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten, aus zweibasischen gesättigten Säuren, welche ein Bromatom in β -Stellung zu dem einen Carboxyle enthalten, wird dieses Carboxyl abgespalten und es entsteht eine ungesättigte einbasische Säure. Dagegen tritt eine ähnliche Umsetzung bei den α -bromirten Säuren nicht ein, so dass die Reaction zur Bestimmung der Stellung des Bromatoms in einer Säure angewandt werden kann.

Der Vorgang bei der ähnlichen Zerlegung des Bromcamphersäureanhydrids kann in demselben Sinne interpretirt werden. Zuerst erfolgt die Auflösung des Anhydridringes, das Natriumsalz wird für einen Moment gebildet, und nun wetteifern die Natriumatome der beiden Carboxyle um das Bromatom. Dies gelingt am leichtesten dem γ -ständigen Carboxyl, weshalb Camphansäure als hauptsächliches Product entsteht. Aber auch das in β -Stellung befindliche Carboxyl macht seine Wirkung geltend, und es bildet sich die ungesättigte einbasische Säure. Dass die Lactonsäure am leichtesten entsteht, kann

sowohl auf Configurations- als auf thermochemischen Ursachen beruhen; immerhin ist die Menge der entstehenden ungesättigten Säure genügend gross, um vorläufig die Ansicht begründen zu lassen, dass sich das Bromatom im Bromcamphersäureanhydrid in der β -Stellung zu einem der beiden Carboxyle befindet. Dass dasselbe Atom in der γ -Stellung zu dem anderen Carboxyl steht, ist schon längst von Fittig ausgesprochen. Hieraus zu schliessen, dass die beiden Carboxyle der Camphersäure an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, wäre jedoch nicht statthaft, obwohl ich meinerseits die besonders von Brühl¹⁾ vertretene Ansicht, dass die Camphersäure eine ringsubstituirte Bernsteinsäure darstellt, anzunehmen geneigt bin.

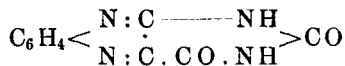
Um den an der Hand liegenden Einwurf zu beseitigen, dass die ungesättigte Säure möglicher Weise secundär aus der Camphansäure entstanden wäre, die ja nach Woringer bei der Destillation und beim Erhitzen ihres Baryumsalzes mit Wasser auf 200° Lauronolsäure liefert, sei noch erwähnt, dass besondere Versuche mit Camphansäure gelehrt haben, dass sie beim Kochen sowohl mit verdünnten Säuren wie auch mit Sodalösung keine ungesättigte Säure liefert.

Die Untersuchung dieser Umsetzung wird fortgesetzt.

398. O. Kühling: Ueber die Oxydation des Tolualloxazins.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Ich habe vor einiger Zeit²⁾ über die Darstellung einer aus dem Alloxan bezw. seinen Substitutionsproducten und aromatischen Diaminen erhaltenen Gruppe von Azinen berichtet, deren einfachster Repräsentant, das Phenalloxazin, der Formel



entsprach. Seitdem habe ich wiederholt versucht, die diesen Azinen entsprechenden chinoxalinartigen Körper zu erhalten, deren Grundform der Zusammensetzung $\begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{-----} \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array} \rangle \text{CO}$ entsprechen müsste.

Meine Bemühungen, derartige Verbindungen direct synthetisch aus Alloxan und aliphatischen Diaminen darzustellen, haben bisher nicht zu den gesuchten Körpern geführt. Deshalb bin ich jetzt von den früher erhaltenen Alloxazinen ausgegangen und habe versucht,

¹⁾ Diese Berichte 24, 3410, 3731. ²⁾ Diese Berichte 24, 2353, 3029