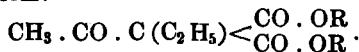
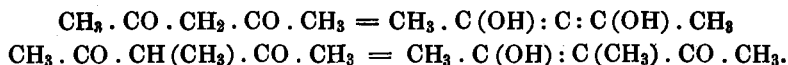


so kann die Ketoform bestehen bleiben. Ferner hat sich ergeben, dass die Anlagerung von Alkyl an Kohlenstoff die Ketoform begünstigt und stabilisirt. Der obige 1, 1-Dicarbonester besitzt, wenn äthylirt, die Ketoform:



Ebenso ist das Acetylaceton ein Dienol, das Methylacetylaceton dagegen ein Ketenol:



In dem Gebiete der Tautomerie bleibt chemisch wie physikalisch noch sehr viel Arbeit zu leisten übrig, doch werden schon die bisherigen Anfänge nach manchen Richtungen bei weiteren Forschungen nützlich sein und anregend wirken.

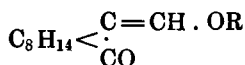
Heidelberg, im Juli 1894.

#### 449. Ossian Aschan und J. W. Brühl: Tautomerisation von Oxymethylenverbindungen.

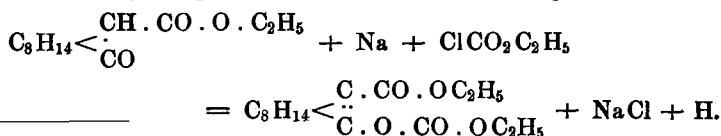
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 8. August.)

Anlässlich von Studien über Tautomerie (man vergleiche die vorhergehende Abhandlung) wurde die Beobachtung gemacht, dass der methyirte und der äthylirte Oxymethylenecampher spectrometrische Constanten besitzen, welche bedeutend grösser sind als die von der Theorie für die Structurformel

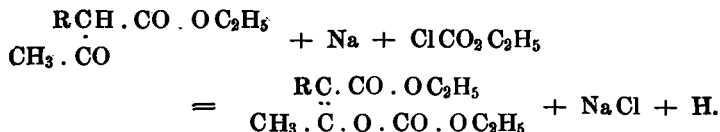


verlangten, wenn man annimmt, dass der Campherkern  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{CO} \end{array}$ , wie im Campher selbst, ein von Aethylenbindungen freies, ein alicyclisches Gebilde darstellt. Die optischen Incremente würden sich erklären sein unter der Voraussetzung, dass in den erwähnten Körpern der Campherkern eine Aethylenbindung acquirirt habe. Umwandlungen dieser Art sind in der That von dem Einen von uns<sup>1)</sup> bei der Carbäthoxylierung der Camphocarbonsäure nachgewiesen worden:



<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3391, 3709 (1891).

Sie entsprechen durchaus der Tautomerisirung der Ketoform des Acetessigesters zu Oxycrotonsäurederivaten:



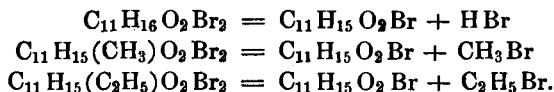
Aehnliche, wenn auch vielleicht nicht gleiche Umlagerungen könnten sich möglicher Weise bei Oxymethylenirung des Camphers oder bei der Alkylierung des gebildeten Oxymethylencamphers vollziehen.

Die spectrometrischen Incremente, welche die Campheroxymethylenderivate ergeben haben, sind aber vielleicht auch in einem ganz anderen Umstande begründet, nämlich in der unmittelbaren Kuppelung der Aethylen- und der Carbonylgruppe. Denn die Erfahrung lehrt, dass, namentlich in Aldehyden und Ketonen, die Gruppierung  $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$ , welche nach der obigen Formel Claisen's auch in dem Oxymethylencampher vorkäme, die Refraction und insbesondere auch die Dispersion beträchtlich zu erhöhen befähigt ist.

Die Aufklärung der spectrometrischen Befunde durch chemische Feststellung des Sättigungszustandes der Campheroxymethylenverbindungen ist nicht allein für die spectrochemische Untersuchungsmethode von Bedeutung, sondern auch, wie auf der Hand liegt, für die Kenntniss der Tautomerieerscheinungen, und könnte schliesslich auch einen Beitrag liefern zur Erforschung des immer noch räthselhaften Camphers. Mit Einwilligung des Herrn Claisen haben wir in dieser Richtung Versuche mit dem Oxymethylencampher unternommen, welche zwar bisher über den Sättigungszustand seines Campherkerne noch kein Urtheil gestatten, dagegen in anderer Beziehung sofort zu bemerkenswerthen Resultaten geführt haben.

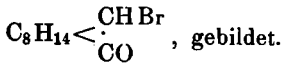
Der Oxymethylencampher selbst, wie auch sein Methyl- und Aethylderivat scheinen sowohl mit zwei als mit vier Atomen Halogen Additionsproducte zu liefern. Alle die bisher erhaltenen Verbindungen sind sehr zersetzlich und ganz besonders die Tetrabromide. Aber auch von den Bibromiden ist nur eines fassbar und analysirbar gewesen.

Die Bibromide des Oxymethylencamphers und seiner Alkylderivate erfahren eine spontane Zersetzung folgender Art:

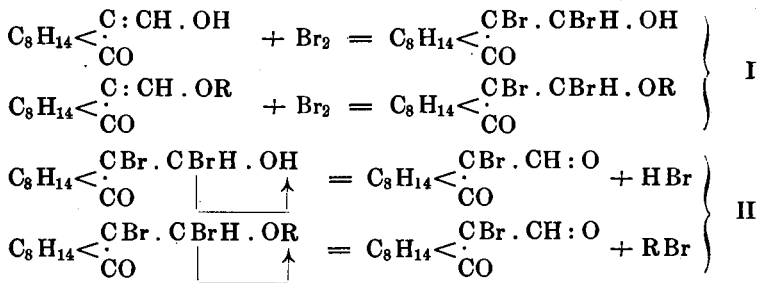


Das eine Product ist in allen drei Fällen das nämliche: ein Bromsubstitutionsproduct des Oxymethylencamphers. Dasselbe giebt die Reactionen eines Aldehyds, welche aber auch der freie Oxy-

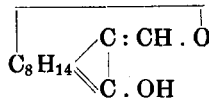
methylenampher liefert, von diesem unterscheidet es sich indessen ganz wesentlich dadurch, dass es keine Farbenreaction mit Eisenchlorid zeigt. Da sämmtliche bisher bekannten Körper, welche die Gruppe C:CH.OH enthalten (die freien Oxymethylenverbindungen) die Farbreaction liefern, so ist in dem Bromsubstitutionsproduct diese charakteristische Gruppe nicht mehr anzunehmen. Das Substitutionsproduct unterscheidet sich ausserdem von dem freien Oxymethylenampher ganz wesentlich durch seine Unfähigkeit sich wieder mit Brom zu vereinigen und ferner durch sein Verhalten gegen Alkalien. Während nämlich Oxymethylenampher in alkalischer Lösung ganz beständig ist und stundenlang damit ohne Veränderung gekocht werden kann, zersetzt sich das für sich durchaus stabile Bromsubstitutionsproduct in alkalischer Lösung momentan und in der Kälte. Unter Abspaltung von ameisensaurem Natron wird der gewöhnliche Bromcampher,



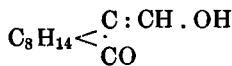
Auf Grund dieses Verhaltens sind wir der Ansicht, dass in dem bromirten Oxymethylenampher in Wirklichkeit die tautomere Form vorliegt, nämlich der bromirte Formylampher und nehmen vorläufig an, dass die Bildung dieses Körpers und der Vorgang der Tautomerisation sich in folgender Weise vollzieht:



Es ist leicht einzusehen, dass dem bromirten Producte die nämliche Formel eines Bromcampheraldehyds oder Formylbromcamphers auch zukommen würde, falls der Sättigungszustand des Oxymethylenamphers ein anderer und etwa durch das Schema



auszudrückender wäre. Dass ein derartiger labiler und in



umlagerungsfähiger Körper auch nur höchst unbeständige Tetrabromadditionsproducte liefern würde ist ebenfalls recht plausibel.

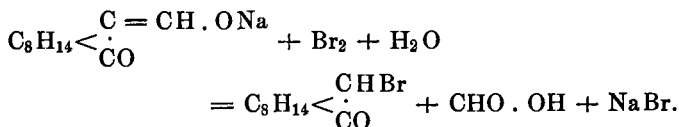
Wie dem nun auch sei — die bisherigen Versuche erlauben, wie gesagt, betreffs des Sättigungszustandes noch kein Urtheil — die Natur des Bromproductes als eines Bromcampherlaldehyds scheint uns ziemlich sicher und damit wäre es zum ersten Male gelungen, eine Oxymethylenverbindung zu tautomerisiren, in die Ketoform (Aldoform) umzulagern. Da nach dem Claisen'schen Satze (vergl. die vorhergehende Abhandlung) es sehr unwahrscheinlich ist, dass irgend eine Formylverbindung existirt, welche die Gruppierung  $\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{O}$  enthält, insofern der stark negative Formylrest stets zur Enolisation in  $\text{C} : \text{CH}(\text{OH})$  führt, so ist auch der Weg gegeben die Retrotautomerisation (Ketisation) zu bewirken: nämlich durch Ersetzung des Methinwasserstoffs gegen ein nicht wanderungsfähiges Halogen oder ein analog wirkendes Radical.

Es ist hiernach auch zu erwarten, dass es gelingen wird, die übrigen bisher bekannten Oxymethylenverbindungen, wie z. B. Oxymethylenessigsäure, Oxymethylenpropionsäure, Oxymethylenphenyl-essigsäure etc. durch Anlagerung von Halogen und Abspaltung von Halogenwasserstoff oder auf ähnlichen Wegen in die noch unbekannteren tautomeren Ketoderivate zu verwandeln. Wir möchten die Bitte an die Fachgenossen richten, uns diesen Gegenstand für einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

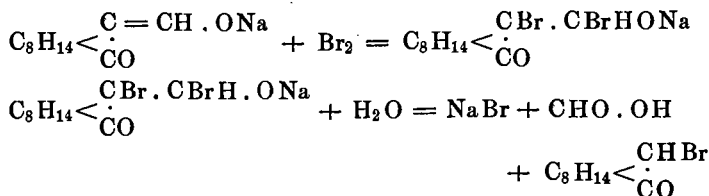
### Experimentelles.

#### Einwirkung von Brom auf Oxymethylencampher.

Claisen<sup>1)</sup> giebt an, dass Zusatz von Bromwasser zu einer alkalischen Lösung von Oxymethylencampher sogleich eine krystallinische Fällung von Bromcampher erzeugt, welche Reaction er folgendermaassen formulirt:



Nach unseren Erfahrungen geht wahrscheinlich zuerst eine Addition voraus:



<sup>1)</sup> L. Claisen, Untersuchungen über die Oxymethylenderivate der Ketone. Festschrift, Leipzig 1894, S. 25.

Anders verläuft aber der Process bei der Einwirkung von Brom auf freien Oxymethylencampher.

Zu einer abgekühlten Lösung von 5 g Oxymethylencampher in Tetrachlorkohlenstoff wurde Brom, mit demselben Lösungsmittel verdünnt, tropfenweise zugegeben, bis keine Entfärbung mehr erfolgte, wozu eine Brommenge von genau 1 Mol. (4.44 g) erforderlich war. Indess war das Additionsproduct nicht zu fassen, denn beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure trat eine lebhaft Bromwasserstoffentwicklung auf. Das rückständige Oel erstarrte beim Abkühlen mit Eiswasser fast vollständig. Zur Reinigung wurde es in Eisessig aufgelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Im Eisschrank erstarrte die ölige Fällung zu grossen, glasglänzenden Blättern, welche von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und zur Entfernung eines anhaftenden, rothbraun gefärbten Oeles auf Fliesspapier ausgebreitet wurde. In wenig warmem Alkohol aufgenommen, mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt, schied sich alsdann im Eisschrank die reine Substanz in ganz weissen Blättern von quadratischem Umriss aus. Die noch gelöst gebliebene Menge kann, obwohl weniger rein, durch erneuten Wasserzusatz gewonnen werden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}BrO_2 = C_8H_{14} \begin{matrix} CBr \cdot CHO \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ CO \end{matrix}$

Procente: Br 30.89,  
Gef. » » 30.81.

Dieser bromirte Formylcampher schmilzt bei 44°, nachdem er schon bei 42° zu erweichen beginnt. In den gewöhnlichen organischen Solventien ist er leicht, in Wasser kaum löslich. In Tetrachlorkohlenstoff aufgelöst, entfärbt er Brom nicht — wichtiger Unterschied von dem bromfreien, tautomeren Producte, dem Oxymethylencampher. Ebenso liefert das Bromproduct, im Gegensatz zu dem Oxymethylencampher, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung. Mit Acetylchlorid gekocht, tritt keine Veränderung ein. In wässrigen Alkalien ist der Körper unlöslich, wird aber nach einiger Zeit zersetzt (siehe weiter unten).

In einer farblosen Auflösung von Fuchsin in Natriumbisulfid ruft die essigsäure Lösung des Körpers eine schwache Rothfärbung hervor. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Bromcampherlaldehyds alkoholisches Silbernitrat und einen Tropfen Ammoniak, so erfolgt in der Kälte nach 5 Minuten dunkle Trübung, nach 10 Minuten schwarzer Niederschlag, beim Kochen momentane Schwärzung. Ganz ähnlich verhält sich der Oxymethylencampher, der ebenfalls manche Aldehydreactionen giebt. In concentrirtem Bisulfid löst sich der Formylbromcampher beim Erwärmen leicht, doch bewirken Säuren keine Abscheidung. Vermuthlich entsteht eine wasserlösliche, beständige Sulfonsäure.

Mit Hydroxylamin vereinigt sich der Aldehyd in alkoholischer Lösung zu einem gelb gefärbten Oele, das noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Phenylhydrazin reagirt mit dem Aldehyd sowohl beim trockenen Zusammenmischen, wie auch in alkoholischer oder Eisessiglösung unter beträchtlicher Erwärmung und charakteristischer, zur Diagnose geeigneter Orangefärbung. Die schön krystallisirende Phenylhydrazinverbindung wird am zweckmässigsten dargestellt durch Auflösen von Formylbromcampher in der 8 bis 10fachen Menge Eisessig und allmählichem Zusatz von 4 Molekeln Phenylhydrazin. Die tief orangerothe Flüssigkeit scheidet eine blätterige Krystallmasse aus, die aus Bromwasserstoffphenylhydrazin besteht. Schliesslich wird noch  $\frac{1}{2}$  Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, wobei Aufhellung erfolgt und Alles gelöst wird. Man giesst in kaltes Wasser. Es scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab. Auf Thon getrocknet und aus warmer alkoholischer Lösung mit Wasser ausgespritzt, erhält man durch Wiederauflösen in absolutem Alkohol wohl ausgebildete Krystalle, die bromfrei sind und dem monoklinen System angehören (Hemiëdrie nachweisbar). Der Körper ist farblos und schmilzt bei  $124-125^{\circ}$ . Seine Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt; vermuthlich enthält er drei Phenylhydrazinreste.

Der Formylbromcampher ist in reinem Zustande vollkommen beständig. Säuren scheinen ihn bei mässiger Temperatur nicht zu verändern, dagegen wird er von Alkalien, selbst von Ammoniak, sehr leicht unter Abspaltung der Formylgruppe gespalten. Auch wässriges Alkali, in welchem der Körper, wie erwähnt, unlöslich ist, bewirkt diese Spaltung in kurzer Zeit. In concentrirter weingeistiger Lösung scheidet Kalilauge fast momentan reinen, krystallinischen, bei  $76^{\circ}$  schmelzenden Bromcampher aus, während das Filtrat Natriumformiat enthält.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}BrO$  Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.63.

Lässt man zwei Molekel Brom auf Oxymethylenampher einwirken, so tritt nach dem Zufügen der ersten Molekel Rothfärbung auf; es scheidet sich ein Oel aus, welches in einer Kältemischung theilweise zu einer orangerothern Krystallmasse erstarrt, dem Additionsproduct von Brom und Campher ähnelnd. Wie bei dieser Campherverbindung, erfolgt an der Luft unter Aushauchen von Brom und Bromwasserstoff Zersetzung und es zerfliesst der Krystallbrei zu einem auch im Eisschranke nicht mehr erstarrenden Oele.

#### Einwirkung von Brom auf den Methyläther des Oxymethylenamphers.

Dieser Körper nimmt, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, ebenso leicht 1 Molekel Brom auf wie der freie Oxymethylenampher. Das

**Additionsproduct** lässt sich aber in diesem Falle, wenigstens für einen **Moment**, fassen. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum scheidet sich nämlich ein krystallinischer Körper ab, welcher rasch auf Thon im Vacuum getrocknet, annähernd die erforderliche Brommenge enthält.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}Br_2O_2$ .

Procente: Br 45.20.

Gef. » » 45.69.

Die Verbindung erweicht bei  $73^{\circ}$  unter Gelbfärbung und schmilzt gegen  $78^{\circ}$ . Sie ist in organischen Solventien schwer löslich und konnte wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht umkrystallisirt werden. Beim Liegen im Vacuum bläht sie sich unter Gasentwicklung auf, ohne sich zu verflüssigen, und ist nach einiger Zeit in den aus freiem Oxymethylen-campher erhältlichen Bromaldehyd umgewandelt, welcher nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol durch Schmelzpunkt und chemische Umsetzungen als Bromcampher-aldehyd identificirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}BrO_2$ .

Procente: Br 30.89.

Gef. » » 31.02.

Das bei der Bildung dieses Körpers entwickelte Gas ( $CH_3Br$ ) enthielt auch Bromwasserstoff, wonach zu schliessen, dass die Reaction nicht ganz einheitlich verläuft, obwohl die Ausbeute an Bromcampher-aldehyd eine gute ist.

Die Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf Methoxymethylen-campher erfolgt unter ähnlichen Erscheinungen wie bei freiem Oxymethylen-campher und eine Isolirung des Additionsproductes war auch hier nicht zu erreichen.

Der Aethoxymethylen-campher verbindet sich gleichfalls mit 1 Molekül Brom zu einem unbeständigen Additionsproduct, welches sich spontan, unter Abgabe von  $C_2H_5Br$ , in den Bromcampher-aldehyd vom Schmelzpunkt  $44^{\circ}$  umwandelt, mit allen übrigen Eigenschaften dieser Verbindung.

Wir beabsichtigen, die Tautomerisation des Oxymethylen-campfers zu dem bromirten Formylcampher auch auf spectrometrischem Wege zu constatiren und ferner die Chlorirung und die Reduction der Oxymethylenverbindungen zu versuchen.

Heidelberg, im Juli 1894.