

Das alkoholische Filtrat von den ausgeschiedenen Natriumsalzen lässt nach dem Einengen unveränderten Benzylphenylmalonsäureester auskrystallisiren. Filtrirt man von diesem ab und dampft vollständig ein, so hinterbleibt das Natronsalz der

Benzylphenylessigsäure (Dibenzylcarboxylsäure),  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$ ,

die man durch Ansäuern und Ausäthern gewinnt. Sie besitzt die angegebenen Eigenschaften <sup>1)</sup>, schmolz zunächst bei 84° und erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 91°. Sie siedet zwischen 330 und 340°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}O_2$ .

Procente: C 79.64, H 6.19.

Gef.       •       » 79.11,   » 6.49.

Auch der Allylphenylmalonsäureester ist auf dem angegebenen Wege darstellbar, während die Einwirkung von Jod auf den Natriumphenylmalonsäureester nicht in der einfachen Weise, wie beim Malonsäureester, von Statten zu gehen scheint. Ueber diese und einige andere Versuche soll später berichtet werden.

#### 171. Carl Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das Oxim des Benzylidenacetons.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Vor einem Jahre habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Bamberger in Zürich durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Zimmtaldoxim Isochinolin dargestellt. Es war eine Umlagerung der Gruppe OH gegen  $C_6H_5CH:CH$  vor der Wasserabspaltung eingetreten <sup>2)</sup>.

Es lag nun nahe, die Versuche Zelinsky's zu wiederholen <sup>3)</sup> und das homologe Oxim des Benzylidenacetons mit Phosphorpentoxyd zu behandeln.

Nach den Angaben von Zelinsky stellte ich das Oxim her; es schmolz bei 116°.

50 g des Oxims wurden mit Infusorienerde gemengt und die doppelte Menge Phosphorpentoxyd zugesetzt. Beim Erwärmen trat eine starke Reaction ein. Die braune Masse wurde in Natronlauge gegossen, mit Wasserdampf übergetrieben und ausgeäthert. Das nach Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel wurde mit Pikrinsäure

<sup>1)</sup> Würtz, Ann. d. Chem. Suppl. 8, 51. Oglialoro, diese Berichte 12, 926. A. Meyer, diese Berichte 21, 1311.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1954.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 922.

versetzt. Das ausgeschiedene Pikrat wurde öfter aus Wasser umkry-  
stallisirt. Es schmolz bei 223°.

Analyse: Ber. Procente: C 50.29, H 2.8.  
Gef. » » 50.57, » 2.96.

Die aus dem reinen Pikrate abgeschiedene Base wurde in Eis-  
wasser fest. Ihr Quecksilbersalz zersetzte sich bei 216°.

Statt Methylisochinolin entsteht Isochinolin.  $C_6H_5CH:CH \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH_3$   
 $HO \cdot \overset{\cdot\cdot}{N}$

lagert sich um in  $C_6H_5CH:CH \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH_3$ , welches  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH:N \\ CH:CH \end{matrix}$   
liefert.

Physikalischer Verein Frankfurt a. M.

## 172. A. Angeli und E. Rimini: Ueber einige Bromderivate der Campherreihe.

(Eingegangen am 11. April.)

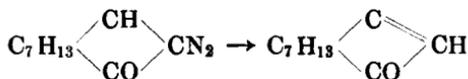
Der Eine von uns hat vor Kurzem gezeigt <sup>1)</sup>, dass das Mono-  
ketazocamphadion,  $C_{10}H_{14}N_2$ , durch theilweisen oder gänzlichen Ver-  
lust des Stickstoffs in zwei Verbindungen übergeht, welche nach der  
v. Baeyer'schen Nomenclatur <sup>2)</sup>

Azocamphanon,  $C_{10}H_{14}O:N:N:C_{10}H_{14}O$  und

Camphenon,  $C_{10}H_{14}O$ .

zu benennen sind.

Entsprechend der Umwandlung des Diazobernsteinsäureesters in  
Fumarsäureester kann man die Bildung des Camphenons aus Mono-  
ketazocamphadion folgendermaassen deuten:



Das Camphenon hat durchweg das Verhalten einer ungesättigten  
Verbindung, es entfärbt Permanganatlösung und wird durch nascenten  
Wasserstoff zu Campher reducirt. Bromwasserstoff (in Eisessiglösung)  
wird nach mehrtägiger Einwirkung addirt und es entsteht dabei eine  
neue, bei 114° schmelzende Verbindung, welche die folgende Zu-  
sammensetzung hat

$C_{10}H_{14}O \cdot HBr$ .

Der Körper ist demnach mit dem gewöhnlichen Bromcampher  
(Schmp. 76°) isomer und bildet durch Behandlung mit alkoholischem

<sup>1)</sup> Gazzetta chimica 24, 44.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 436.