

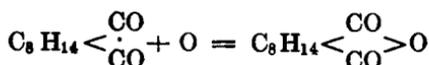
121. Ossian Aschan: Zinkstaub als oxydirendes Agens in Gegenwart von Eisessig.

(Eingegangen am 25. März.)

In der Chem.-Zeitg. No. 16 d. J. S. 140 wird über eine von John J. Sudborough der Chemical Society vorgelegte Arbeit referirt, wonach der Verf. Benzil bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf Benzoïn erhielt. Die Bildung eines Oxydationsproductes unter genannten Umständen erschien dem Verfasser so auffällig, dass die Einwirkung von Essigsäure allein auf Benzoïn studirt wurde. Dabei zeigte sich, dass auch geringe Mengen Benzil entstehen, wenn Benzoïn mit dem 6-fachen Gewicht Eisessig auf dem Wasserbade während einiger Stunden erhitzt wird.

Schon vor einiger Zeit habe ich eine Beobachtung gemacht, welche noch deutlicher zeigt, dass Zinkstaub in Gegenwart von Eisessig als oxydirendes Agens auftritt, wenn er mit einer leicht oxydablen Verbindung in Berührung kommt.

Um zu einem α -hydroxylierten Derivat des Camphers zu gelangen, wurde nämlich das nach der Methode von Claisen und Manasse¹⁾ dargestellte Campherorthochinon, $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$, unter anderm auch der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig ausgesetzt. Die Reaction trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; das erhaltene, mit Wasser ausgefällte Product zeigte indess alle Eigenschaften des Camphersäureanhydrids, das demnach nach folgender Reaction entstanden war.



Es drängte sich, bei der Eigenthümlichkeit dieser Umwandlung, zuerst der Gedanke auf, das angewandte Campherchinon sei mit Camphersäureanhydrid, welches thatsächlich bei der Bereitung des Chinons zuweilen auftritt, von vornherein vermennt gewesen. Der Versuch wurde deshalb mit reinem, bei 198—200° schmelzendem Campherchinon ausgeführt, dessen Analyse folgende Zahlen ergeben hatte.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$.

Procente: C 72.3, H 8.4.

Gef. » » 72.0, » 8.3.

Beim Versetzen einer Lösung von 5 g des Chinons, in 30 g Eisessig gelöst, mit Zinkstaub tritt starke Wärmeentwicklung ein, und

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 84.

die goldgelbe Lösung entfärbt sich binnen Kurzem. Nach Verdampfen der abfiltrirten Lösung auf etwa die Hälfte, rief Wasser eine bedeutende, krystallinische Fällung hervor, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 220° und das charakteristische Aussehen des Camphersäureanhydrids zeigte. Kein anderes Reactionsproduct konnte bei dem Versuch in genügender Menge isolirt werden. Nach Befreien der Mutterlauge von Zink mittels Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats blieb in kleiner Menge ein öliges Gemenge einer flüssigen Säure, die den Geruch der Lauronolsäure zeigte, und einer festen, indifferenten Substanz zurück.

Das Campherchinon nimmt also Sauerstoff auf und geht in Camphersäureanhydrid über. Der Sauerstoff kann unter den angegebenen Umständen wohl keiner anderen Substanz entstammen, als dem Zinkstaub, der bekanntlich sauerstoffhaltig ist. In gewöhnlichen Fällen geht dieser Sauerstoff in Gegenwart von Eisessig oder anderen Säuren in Wasser über; nur wenn leicht oxydable Körper zugegen sind, scheint er, trotz der vorhandenen Möglichkeit zur reichlichen Wasserstoffbildung, zu Oxydationszwecken verbraucht zu werden.

In dem Campherchinon hat man es, wie ich öfters gefunden habe, mit einem eminent leicht zu oxydirenden Körper zu thun. Bei seiner Bildung aus Camphocarbonsäure¹⁾ z. B. geht es, wenn es nach dem Entfärben des angewandten Kaliumpermanganats in der alkalischen Lösung mit dem Manganschlamm stehen bleibt, unter Gasentwicklung (Sauerstoff?)²⁾ in Camphersäureanhydrid resp. Camphersäure über.

Es wäre interessant zu wissen, ob auch andere cyclische α -Diketone ebenso leicht unter Oxydation spaltbar sind. Wenn nicht, so würde die eminente Oxydirbarkeit des Campherchinons darauf hindeuten, dass in dem Theil des Campherkerns, welcher die Ketongruppe enthält, eine ungewöhnliche Spannung vorhanden sei. Die oben erwähnten Versuche wurden von Hrn. Stud. R. Hamnerin ausgeführt.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Aschan, diese Berichte 27, 1446.

²⁾ V. Meyer und v. Recklinghausen, diese Berichte 29, 2549.
