

556. O. Manasse und E. Samuel: Reactionen des
Campherchinons.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der
Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

Die folgenden Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, durch das Studium von Umwandlungsproducten des Campherchinons einige Beiträge zur weiteren Aufklärung der Campherfrage zu gewinnen.

Seine nahe Beziehung zu dem Campher und der Camphersäure sowie der Vorzug, einen leicht sprengbaren Ring zu besitzen, machen das Campherchinon sehr wohl zu einem geeigneten Material, um durch chemische Eingriffe neue und für die Campherfrage vielleicht wichtige Gesichtspunkte zu liefern.

Bisher haben wir die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und von Brom auf Campherchinon untersucht. Mit der Aufklärung der erhaltenen Umwandlungsproducte sind wir beschäftigt und theilen heute die vorläufigen Resultate der Untersuchung mit.

Verhalten des Campherchinons gegen concentrirte
Schwefelsäure.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Campherchinon bei niederer Temperatur entsteht eine schön krystallisirende Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$, deren Eigenschaften von denen der bisher beschriebenen Säuren dieser Formel¹⁾ verschieden sind.

Man erhält die neue Verbindung am besten, indem man 10 g feingepulvertes Campherchinon allmählich — etwa in einer halben Stunde — unter Eiskühlung im Rührwerk in 150 g reiner concentrirter Schwefelsäure einträgt; das Chinon löst sich dabei rasch unter Entfärbung auf. Nach Beendigung der Operation lässt man noch kurze Zeit stehen und giesst die etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit auf Eis. Ein Theil der Verbindung scheidet sich sofort als klebrige Masse ab, die nach einiger Zeit fest wird; aus der Mutterlauge krystallisiren beim Stehenlassen und durch Aussalzen mit schwefelsaurem Ammon weitere Mengen aus. Die Gesamtausbeute an Rohsäure pfliegte die Menge des angewandten Chinons annähernd zu erreichen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3347; 28, 2175; 29, 23, 326, 2785. Ann. 263, 152; 272, 99; 275, 145. Ann. chim. phys. 14 (5), 74. Compt. rend. 121, 256.

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich: bei 60° löst sie sich in der zwanzigfachen Menge Wasser auf und erstarrt beim Abkühlen sofort zu einem Brei feiner Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 67–68° schmelzen. Das Krystallwasser ist verhältnissmässig locker gebunden: schon beim Stehen an der Luft verwittern die Krystalle theilweise, bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure oder durch kurzes Erhitzen bei 50° geben sie das Krystallwasser vollständig ab. Andererseits zieht die trockne Säure, die bei 97–98° schmilzt, mit grosser Begierde Wasser an. Es genügt, dieselbe mit etwas Wasser zu übergiessen, um den momentanen Uebergang in die wasserhaltige Säure zu bewirken und das trockne Pulver in einen dicken Brei feiner Nadeln zu verwandeln; beim Stehen an der Luft geht die trockne Säure bald in ein Gemisch der wasserhaltigen und wasserfreien Verbindung über.

Ausser Wasser eignet sich zum Umkrystallisiren am besten Ligroin, das die wasserhaltige Säure ziemlich schwer löst und dabei in die wasserfreie verwandelt; die Säure scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln von mehreren Centimetern Länge aus, die bei 97–98° schmelzen. In Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol ist die Verbindung sowohl in der wasserhaltigen wie in der wasserfreien Form leicht löslich. Die Säure ist einbasisch und zeigt ausserdem den Charakter eines Aldehyds oder Ketons: beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd tritt sogleich Spiegelbildung ein, ihre verdünnte Spritlösung färbt fuchsinschweflige Säure rothviolett, sie liefert mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid unter Wassertritt die entsprechenden Derivate.

Gegen Permanganat ist die Verbindung merkwürdigerweise ziemlich beständig, während sie durch Brom und Natronlauge verhältnissmässig rasch unter Kohlensäureabspaltung oxydirt zu werden scheint. Durch Erhitzen mit 50-procentiger Schwefelsäure auf kochendem Wasserbade wird sie kaum verändert: neben einer ganz geringen Menge schmierigen Rückstandes lässt sich fast die Gesamtmenge vom Schmp. 67° zurückgewinnen. Die Säure scheint demnach nicht einen der Pinonsäure¹⁾ ähnlichen, leicht sprengbaren Ring zu enthalten.

Auf eine Besprechung der möglichen Constitution des Körpers möchten wir verzichten, bis die nähere Untersuchung uns genügende Mittel dazu an die Hand gegeben hat. Obwohl die Säure ihrer Zusammensetzung nach aus dem Campherchinon einfach durch Aufnahme eines Moleküls Wasser unter gleichzeitiger Ringsprengung entstanden sein kann, ist es doch in Anbetracht der Wirkungsweise der concen-

¹⁾ v. Baeyer, diese Berichte 29, 326.

trierten Schwefelsäure nicht ausgeschlossen, dass ihrer Bildung tiefgreifende Umlagerungen vorausgehen.

Vielleicht wirft die Untersuchung einer zweiten Säure, welche unter gewissen Bedingungen als Nebenproduct bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Campherchinon auftritt, einiges Licht auf den Verlauf der Reaction. Diese zweite Säure bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 113° , entfärbt Permanganat augenblicklich und scheint ziemlich zersetzlich zu sein. Sie ist etwa doppelt so schwer löslich in Wasser wie die Säure $C_{10}H_{16}O_3$ und lässt sich mit Hilfe dieser Eigenschaft leicht von derselben trennen.

Analyse der wasserhaltigen Säure (Schmp. $67-68^{\circ}$).

$C_{10}H_{16}O_3 \cdot H_2O$. Ber. C 59.40, H 8.91.

Gef. » 59.25, » 9.03.

Analyse der wasserfreien Säure (aus Ligroin Schmp. $97-98^{\circ}$).

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.19, H 8.70.

Gef. » 65.04, 65.25, » 8.92, 9.00.

Durch Trocknen entwässerte Säure (Schmp. $97-98^{\circ}$).

Gef. C 65.12, H 8.86.

Wasserbestimmung (bei 50°).

Ber. 8.91 H_2O . Gef. 8.87 H_2O .

Silbersalz (aus kochendem Wasser farblose Nadeln).

$C_{10}H_{15}O_3Ag$. Ber. Ag 37.11. Gef. Ag 37.03.

Titration.

1. 0.1415 g	verbrauchten	7.4 ccm	$\frac{1}{10}$ norm. NaOH	} Ber.
2. 0.1415 g	»	7.4 »	$\frac{1}{10}$ »	

Molekulargewicht. Ber. 184. Gef. 194.

Oxim, $C_{10}H_{17}O_3N$.

Entsteht sowohl in alkalischer wie essigsaurer Lösung, am besten bei Anwendung eines Ueberschusses von Hydroxylamin. Ist eine Oximsäure, die sich in Alkalien und Mineralsäuren leicht löst. Ziemlich schwer in Wasser, in Alkohol sehr leicht, in Benzol etwas weniger und in Ligroin schwer löslich. Beim Abkühlen erstarrt die Ligroinlösung oder die mit Ligroin versetzte Benzollösung zu einer farblosen Gallerte. Aus Chloroform schimmernde Blättchen vom Schmp. $163-164^{\circ}$.

$C_{10}H_{17}O_3N$. Ber. C 60.30, H 8.54, N 7.04.

Gef. » 60.23, » 8.70, » 7.17.

Phenylhydrazon, $C_{16}H_{23}N_3O_2$.

Scheidet sich nach mehrstündigem Stehen der essigsäuren Lösung beider Componenten in quantitativer Menge krystallinisch ab. Reagirt schwach sauer, löst sich leicht in Soda und fällt beim Ansäuern mit

Essigsäure wieder aus. Aus Spritlösung mit Wasser ausgespritzt, feine Kryställchen vom Schmp. 123—124°.

$C_{16}H_{23}N_3O_3$. Ber. C 70.07, H 8.03, N 10.22.

Gef. » 69.98, » 8.17, » 10.37.

Semicarbazon, $C_{11}H_{19}N_3O_3$.

Scheidet sich als dicker krystallinischer Niederschlag ab, wenn man die essigsäure Lösung der Säure mit der berechneten Menge salzsauren Semicarbazids und essigsäuren Natrons in wässriger Lösung versetzt.

Schwer löslich in Alkohol. Aus Alkohol umkrystallisirt, weisses feinkrystallinisches Pulver, das bei 217—218° schmilzt.

Das Semicarbazon löst sich leicht in Soda und röthet in alkoholischer Lösung Lakmus.

$C_{11}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 54.77, H 7.88, N 17.43.

Gef. » 54.62, » 8.09, » 17.61.

Verhalten des Campherchinons gegen Brom.

In einer Arbeit über Oxycampher wurde von dem Einen von uns bereits eines krystallisirenden Bromcampherchinons Erwähnung gethan ¹⁾.

Diese schön krystallisirende Verbindung, welche entsteht, wenn man Campherchinon in Bromdampf stehen lässt, hat sich nun nicht als ein einfaches Halogenderivat des Campherchinons erwiesen, sondern als ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}Br_3O_3$.

Die Verbindung lässt sich leicht rein erhalten, wenn man das dem Reactionsproducte anhaftende Brom nebst dem Bromwasserstoff im Vacuum über Aetzkali entfernt und die gepulverte Masse mit Sprit verreibt. Es entsteht auf diese Weise ein weisses Pulver, das sich aus Sprit oder Benzol gut umkrystallisiren lässt. Aus Benzol besonders scheiden sich hübsche glänzende Prismen ab, die bei 197—198° schmelzen.

Der Körper ist in alkoholischer Lösung permanganatbeständig. Er geht langsam beim Kochen mit Alkalien in Lösung, unter Bromwasserstoffabspaltung und Bildung einer ungesättigten Säure.

Die nähere Untersuchung muss zeigen, ob in der Verbindung, die durch Bromirung und gleichzeitige Ringsprengung des Campherchinons entstanden ist, ein Tribromcamphersäureanhydrid vorliegt oder nicht.

$C_{10}H_{11}Br_3O_3$. Ber. C 28.63, H 2.62, Br 57.30.

Gef. » 28.58, 28.99, » 2.72, 2.81, » 57.39, 57.41.

Lässt man die Bromirung des Campherchinons nicht in Bromdampf vor sich gehen, sondern fügt zu dem trockenen Chinon solange

¹⁾ Diese Berichte 80, 670.

tropfenweise Brom, bis keine Reaction mehr erfolgt, und erwärmt alsdann zur Entfernung des Bromwasserstoffs auf kochendem Wasserbad, so entsteht ein zweites Bromderivat, das 1 Atom Brom weniger enthält. Diese zweite Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Br_2O_3$ und ist von dem Kipping'schen π -Dibromcamphersäureanhydrid ¹⁾ (Schmp. 210⁰) verschieden.

Permanganat sowohl wie Alkali gegenüber verhält sie sich wie der 3 Bromatome enthaltende Körper, mit dem Unterschiede allerdings, dass die Lösung in verdünntem Alkali unter Bromwasserstoffabspaltung fast augenblicklich erfolgt.

Durch Verreiben des vom Bromwasserstoff befreiten Bromproductes mit Sprit bleibt dasselbe als weisses Pulver zurück, das, aus Sprit umkrystallisirt, lange, glänzende, bei 137 — 138⁰ schmelzende Nadeln bildet.

$C_{10}H_{12}Br_2O_3$. Ber. C 35.29, H 3.60, Br 47.06.
Gef. » 35.24, 35.11, » 3.70, 3.67, » 46.86, 47.07.

557. Oscar Piloty: Ueber eine neue Totalsynthese des Glycerins und des Dioxyacetons.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich in Gemeinschaft mit O. Ruff Versuchsveröffentlicht, die von dem Nitroisobutylglycerin, $(CH_2.OH)_2C.NO_2$, ausgingen. Diese Substanz war früher von L. Henry³⁾ durch Synthese aus Formaldehyd und Nitromethan erhalten worden. Jener Nitrokörper wurde in die entsprechende Hydroxylaminverbindung $(CH_2.OH)_2C.NH.OH$ übergeführt und durch die Einwirkung von Quecksilberoxyd verwandelte sich diese Base, unter Verlust eines Kohlenstoffatoms als Formaldehyd, in das Oxim des Dioxyacetons $(CH_2.OH)_2C:N.OH$. Es gelang mir nun, aus diesem Oxim das reine krystallisirte Dioxyaceton selbst zu gewinnen. Brom wirkt nämlich auf das Oxim in wässriger Lösung nach folgender Gleichung ein:

$$2 (CH_2.OH)_2C:N.OH + 2 Br_2 + H_2O = 2 (CH_2.OH)_2CO + N_2O + 4 HBr.$$

¹⁾ Kipping, Chem. News 72, 315. C. B. 1896, I, 308.

²⁾ Diese Berichte 30, 1656.

³⁾ L. Henry, Bull. acad. belg. [3], XXX, no. 7, 25. Es ist mir eine Freude, in Bezug auf die Bemerkung Hrn. Henry's in diesen Berichten (30, 2206) mittheilen zu können, dass ich mich mit dem Entdecker der hochinteressanten Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Nitrokohlenwasserstoffen in befriedigender Weise brieflich auseinander setzen konnte.