

Was die Bemerkung von Hrn. Bohn über das Anthracenazin betrifft, »welches darzustellen Hr. Kaufler sich vergeblich bemüht hat«, mögen folgende kurze Angaben angeführt werden:

Dasselbe entsteht aus Bromindantbren, Indanthren und dem ersten Reductionsproducte desselben beim Erhitzen im Rohre auf 310–350° mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 und wird nach dem Abblasen des Jods von dem kohligen Rückstand durch Sublimation unter gewöhnlichem Drucke getrennt.

Lange, orangegelbe Nadeln, ziemlich löslich in heissem Nitrobenzol und Anisol, wenig in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, aus welchen Lösungsmitteln haarfeine, rothe Nadeln erhalten werden. Die verdünnten Lösungen fluoresciren prachtvoll gelbgrün. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Basen. Bei 240° tritt langsame Sublimation ein, bei etwa 400° erfolgt Schmelzung unter gleichzeitiger Schwärzung und Sublimation.

0.1362 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{28}H_{16}N_2$. Ber. N 7.38. Gef. N 7.56.

Uebrigens ist dieser Körper in meiner ersten Mittheilung bereits vorläufig erwähnt worden.

Mit Rücksicht darauf, dass Hr. Bohn und Hr. Prof. Scholl die wissenschaftliche Untersuchung des Indanthrens in Aussicht gestellt haben, sehe ich mich veranlasst, nunmehr die Bearbeitung dieses Gebietes nicht weiter fortzusetzen.

Zürich, Techn.-chem. Laboratorium des Eidgen. Polytechnicums.

307. J. W. Brühl: Neuere Versuche über Camphocarbonsäure¹⁾.

[VII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. April 1903.)

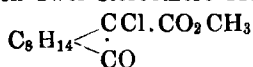
Inhalt: I. Halogenamphocarbonsäure-Ester. 1. *o*-Bromamphocarbonsäures Amyl. 2. *o*-Jodamphocarbonsäures Amyl. 3. *o*-Bromamphocarbonsäures Methyl. 4. *o*-Jodamphocarbonsäures Methyl. 5. *o*-Jodamphocarbonsäures Aethyl. — II. Halogenamphocarbonsäuren. — III. Anhang: Bromirung und Jodirung von anderen 1.3-Ketoestern. 1. α -Bromacetessigester. 2. α, α -Dibromacetessigester. 3. α -Jodacetessigester. 4. Bromoxallessigester.

I. Halogenamphocarbonsäure-Ester.

Alle Bemühungen, *C*-acylirte Camphocarbonsäureester darzustellen und auf diesem Wege zu dem Acetylcampher und analogen Derivaten des Camphers zu gelangen, hatten bisher fehlgeschlagen. In allen Fällen waren anstatt der *C*-Acyl- die *O*-Acyl-Producte ausschliesslich

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte 24, 3382. 3708 [1891]; 26, 290 [1893]; 35, 3510, 3619, 4030, 4113 [1902]; 36, 668, 1305 [1903].

gebildet worden¹⁾. Dieser Widerstand gegen die Ersetzung beider Wasserstoffatome der zum Carbonyl orthoständigen Methylengruppe durch organische Säureradiale zeigte sich auch in der Unmöglichkeit, die Benzosulfongruppe in die Ester der Camphocarbonsäure einzuführen. Statt der erwarteten Körper waren bei der Einwirkung von Benzosulfochlorid die ersten halogenirten Camphocarbonsäureester erhalten worden, nämlich zwei stereomere Methyleneester,

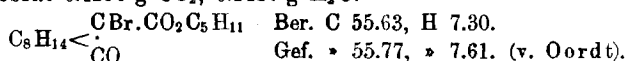


und ein entsprechender Amylester²⁾. Da hierdurch bewiesen war, dass neben der Estergruppe noch ein anorganisches Säureradical, nämlich Chlor, Platz hat, war es um so unbegreiflicher, weshalb ein organisches Acyl nicht eingeführt werden konnte. Es war daher zunächst zu prüfen, ob auch schwerere anorganische Radiale, Brom und Jod, neben dem Estercomplex Raum finden, um so mehr, als man in solchem Falle auch hoffen durfte, diese Halogene mittels der schönen Grignard'schen Reaction gegen organische Acyle austauschen zu können, was dann auch schliesslich, wie ich in einer nächsten Mittheilung berichten werde, gelungen ist.

1. *o*-Bromcamphocarbonsaures Amyl.

15 g reines camphocarbonsaures Amyl wurden in 60 g Chloroform gelöst und tropfenweise mit Brom versetzt. In zerstreutem Tageslichte wurde dasselbe nicht entfärbt, nach kurzem Belichten in der Sonne trat aber sofort Reaction ein, und die für 2 At. : 1 Mol berechnete Menge (9.4 g) wurde unter Bromwasserstoffentwicklung rasch aufgenommen. Sobald dauernde Röthung eingetreten war, wurde das Chloroform auf dem Wasserbade verjagt und im Vacuum destillirt, wobei man 18.9 g eines zwischen 193—198° (B. 13 mm) übergehenden Oeles erhielt, also eine nahezu theoretische Ausbeute (97.2 pCt). Bei wiederholter Destillation ging unter demselben Drucke das meiste bei 193.5—194.5 nahezu farblos über. (Das entsprechende chlorcamphocarbonsaure Amyl³⁾ siedet unter 12 mm Druck bei 182—183°).

0.2098 g Sbst.: 0.4290 g CO₂, 0.1427 g H₂O.



Für die *o*-Stellung des Broms in diesem Camphocarbonsäureester ist das Ausbleiben einer Eisenchloridreaction beweisend.

Durch zweistündiges Kochen einer Benzollösung dieses Esters mit überschüssigem, trockenem Natriummethylat wird das Brom fast

¹⁾ loc. cit. 35, 4030.

²⁾ a. a. O. 35, 4113.

³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 35, 4117 [1902].

quantitativ gegen Wasserstoff ausgetauscht und camphocarbonsaures Amyl regenerirt.

2. *o*-Jodcamphocarbonsaures Amyl.

a) In ätherischer Lösung. 0.23 g ($1/100$ At.) Natriumstaub, mit absolutem Aether überschichtet, wurden mit 2.66 g ($1/100$ Mol) camphocarbonsaurem Amyl digerirt und zu der klaren, mit Eis gekühlten Lösung eine ätherische Jodlösung zugetropft. Es wurden genau 2.54 g Jod ($2/100$ At.) aufgenommen, indem sich Jodnatrium abschied. Die zuerst weingelbe Aetherlösung färbte sich rasch dunkel, und beim Abdestilliren des Aethers im Vacuum hinterblieb ein jodbraunes, nicht erstarrendes Oel, welches nicht rein zu erhalten war.

b) In wässriger Lösung. Wegen der Unbeständigkeit des Jodesters in ätherischer Lösung wurde seine Isolirung auf anderem Wege versucht. $1/2_{10}$ Mol camphocarbonsaures Amyl (1.33 g) wurden unter Kühlung mit Eiswasser mit 5 ccm $n/1$ -Natronlauge ($1/200$ Mol NaOH) und soviel Methylalkohol versetzt, dass Lösung eintrat. Dann wurde 1.27 g Jod ($1/100$ At.) in Methylalkohol unter andauernder Eiskühlung hinzuge tropft. Bei weiterem Jodzusatz färbte sich die wasserhelle Lösung sofort braun; sie wurde mit etwas Alkali entfärbt und im Scheidetrichter Wasser hinzugesetzt. Das ausfallende Oel wurde mit möglichst wenig Aether aufgenommen und derselbe ohne Erwärmen unter Lufteinleiten schnellstens im Vacuum entfernt. Es hinterblieb 1.8 g (Theorie 1.96) eines nur gelben, schweren Oeles, welches nach dem Schütteln mit etwas Quecksilber farblos wurde, keine Eisenchloridreaction zeigte und in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Bei gewöhnlicher Temperatur färbte sich jedoch auch dieses Präparat so rasch, dass von einer Analyse Abstand genommen wurde. Aus dem Verhalten des Körpers gegen Eisenchlorid und dem ganzen quantitativen Verlaufe der obigen Versuche ergibt sich aber zur Genüge, dass der erwartete Jodester, wenn auch sehr zersetzlich, doch zweifellos vorlag.

3. *o*-Bromcamphocarbonsaures Methyl.

a) In ätherischer Lösung. Zu 5.75 g ($1/4$ At.) mit Aether überschichtetem Natriumstaub wurde eine ätherische Lösung von 52.5 g ($1/4$ Mol) camphocarbonsaurem Methyl zugetropft und schliesslich noch einige Zeit erwärmt. Zu dem festen, schneeweissen Reactionsproduct liess man unter fortwährendem Schütteln eine ätherische Lösung von 40 g ($2/4$ At.) Brom in der Kälte zufließen. Die mit Wasser behandelte ätherische Lösung hinterliess in nahezu theoretischer Ausbeute das schon fast reine, krystallisirte, bromcamphocarbonsaure Methyl.

b) In Benzollösung (beste Methode). In denselben Mengenverhältnissen wurde das natriumcamphocarbonsaure Methyl in Benzol

da gestellt, worin das Salz in der Wärme sehr leicht löslich ist, während aus concentrirter Lösung ein Theil in der Kälte krystallisirt¹⁾. Zu dem Krystallbrei wurde die berechnete Menge Brom in Substanz, unter guter Kühlung und beständigem Schütteln, zugetropft, dann mit alkalisirtem Wasser behandelt und die Benzollösung eingedampft. Es hinterbleibt ein schwach gelbliches, bald erstarrendes Oel in theoretischer Ausbeute. Zur Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Sprit.

c) In wässriger Lösung erfordert die Darstellung am wenigsten Zeit, wogegen die Ausbeute wegen partieller Verseifung nur ca. 85 pCt. erreicht. Man löst das camphocarbonsaure Methyl in der berechneten Menge eiskalter Normalnatronlauge und lässt hierzu das erforderliche Brom, in einer Mischung aus gleichen Theilen Methylalkohol und Wasser gelöst, unter Turbiniren und Eiskühlung einfließen. Zu der alkalisirten Flüssigkeit setzt man dann soviel Wasser hinzu, bis keine Trübung mehr erfolgt. Das ausgeschiedene Oel erstarrt nach kurzer Zeit von selbst. Nach dem Trocknen auf Thon schmilzt das Rohproduct bei 52—55°; durch Auflösen in Sprit und Ausspritzen mit Wasser oder durch Umkrystallisiren aus ca. 80-proc. Alkohol erhält man es rein.

Das *o*-bromcamphocarbonsaure Methyl krystallisirt in farblosen Blättchen, die zu gefiederten Aggregaten vereinigt sind, und schmilzt unter vorherigem Sintern bei 64—66°.

0.2501 g Sbst.: 0.4515 g CO₂. 0.1369 g H₂O. — 0.2060 g Sbst.: 0.3761 g CO₂, 0.1164 g H₂O.

C₁₂H₁₇O₂Br. Ber. C 49.81, H 5.93.
(Bühner) Gef. » 49.24, 49.79, » 6.12, 6.32.

4. *o*-Jodcamphocarbonsaures Methyl.

a) In Benzollösung, wie bei der entsprechenden Darstellung des Bromesters, nur wird das erforderliche Jod ebenfalls in Benzol gelöst und nach dem Abfiltriren des Jodnatriums und Entfärben mit etwas Quecksilber im Vacuum bei ca. 30° abdestillirt. Hierbei erfolgt immer partielle Zersetzung, und es hinterbleibt ein braunes Oel, welches aber auf Zugabe von Petroläther (Sdp. 40°) allmählich fest wird. Nach zweimaliger Krystallisation aus diesem Lösungsmittel erhält man schöne, hellgelbe Blättchen, die bei 71—72° schmelzen. Die Ausbeute ist nach dieser Methode, wegen der beträchtlichen Zersetzlichkeit in Benzollösung, nicht glänzend und überschreitet kaum 50 pCt. In diesem Falle erhält man bessere Resultate und in kürzerer Zeit:

¹⁾ Die früher (diese Ber. 35, 3627 [1902]) gemachte Angabe, dass eine Lösung des Natriumsalzes des camphocarbonsauren Methyls in Benzol beim Kochen gelatinirt, ist danach zu berichtigen.

b) In wässriger Lösung. Zu camphocarbonsaurem Methyl, in der molaren Menge kalter Normalnatronlauge gelöst, wird das Jod am besten in concentrirter, methylalkoholischer¹⁾ Lösung unter Eiskühlung und Turbiniren hinzugefügt. Nach dem Entfärben mit etwas Alkali lässt man zu der klaren Flüssigkeit, beständig rührend, Wasser einfließen, wodurch der Ester sofort in kleinen, hellgelben Blättchen, die schon fast rein sind, ausfällt. Der abgenutzte und auf Thon gepresste Niederschlag wird zur völligen Reinigung in wenig Eisessig kalt gelöst und wieder mit Wasser bei 0° ausgefällt. Ausbeute an reiner Substanz 77—78 pCt..

0.3003 g Sbst.: 0.4723 g CO₂, 0.1477 g H₂O. — 0.3114 g Sbst.: 0.4870 g CO₂, 0.1439 g H₂O. — 0.2333 g Sbst.: 0.1634 g AgJ.

C₁₂H₁₇O₃J. Ber. C 42.86, H 5.10, J 37.76.

(v. Oordt) Gef. » 42.89, 42.65, » 5.50, 5.17, » 37.84.

Das *o*-jodcamphocarbonsaure Methyl krystallisirt sehr hübsch in glänzenden, hellgelben Schüppchen. Es ist vollkommen geruchlos und durchaus beständig. Die bei 71—72° schmelzende Substanz kann ohne Zersetzung mehrmals erstarrt und geschmolzen werden. In Alkoholen, Eisessig, Benzol und anderen organischen Solventien ist es mit gelber Farbe leicht löslich, schwerer in kaltem Petroläther. In solchen Lösungen, namentlich in der Wärme, zersetzt es sich allmählich. Merkwürdiger Weise löst sich dieses Jodderivat sogar in rauchender Salzsäure, indem es zunächst zu einem Oele zerfliesst, ziemlich leicht, mit gelber Farbe, und äusserst leicht und farblos in concentrirter Schwefelsäure; durch Wasser wird die Substanz wieder unverändert ausgefällt. Mit Wasserdämpfen ist sie fast unzersetzt flüchtig. Eisenchlorid liefert keine Farbreaction.

Angesichts dieser bei einem Jodester ganz ungewohnten Beständigkeit schien es nicht aussichtslos, durch Verseifung zu der zugehörigen Säure, der Jodcamphocarbonsäure, zu gelangen, welche auf directem Wege darzustellen nicht gelungen war (siehe das Folgende).

3 g des Jodesters wurden mit 50 ccm rauchender Salzsäure bis zur Auflösung geschüttelt und im Dunkeln bei Zimmertemperatur 38 Stunden stehen gelassen. Es wurde dann unter Eiskühlung alkalisch gemacht. Der ausfallende, hellgelbe, krystallinische Niederschlag wog 1.5 g und erwies sich durch den Schmelzpunkt als unveränderter Jodester. Aus dem Filtrat wurde 0.5 g reine Camphocarbonsäure isolirt.

Kocht man das jodcamphocarbonsaure Methyl mit einem Ueberschuss von 5-procentigem Natriummethylat eine Stunde lang, so

¹⁾ Man kann auch in äthylalkoholischer Lösung operiren, wobei allerdings immer etwas Jodoform gebildet wird, welches sich indessen aus dem Producte durch Umkrystallisiren leicht entfernen lässt.

scheidet sich ein geringer Niederschlag ab, welcher hauptsächlich aus Natriumcarbonat besteht. Beim Versetzen des Filtrates mit Wasser und Ausäthern erhält man, neben etwas Campher, ein jodfreies Oel, welches sich durch die Eisenchloridreactionen und Alkalilöslichkeit als regenerirtes camphocarbonsaures Methyl erwies. Der ausgeätherten wässrigen Flüssigkeit konnte eine kleine Menge Camphocarbonsäure entzogen werden.

Lässt man dagegen die Lösung des Jodesters mit methylalkoholischem Natriummethylat ohne Erwärmung zwei Tage im Dunkeln stehen, so fällt auf Zusatz von Eis fast die gesammte Menge des angewandten Esters (aus 1 g 0.9 g) unverändert wieder aus.

An diesen Versuchen, welche zu der gewünschten Jodcamphocarbonsäure nicht geführt haben, ist ausser der beträchtlichen Haftfestigkeit des Jods in dem jodcamphocarbonsaurem Methyl — sowohl in salzsaurer, als auch in alkalischer Lösung — die Beständigkeit der Estergruppe recht bemerkenswerth. Während sich das camphocarbonsaure Methyl, namentlich durch alkalische Mittel, ausnehmend leicht hydrolysiren lässt, leistet das jodcamphocarbonsaure Methyl der Verseifung einen überraschenden Widerstand. Das Jod und das Esteralkyl befestigen sich also wechselseitig. Ein Analogon bilden die alkylirten Camphocarbonsäureester, wie methylcamphocarbonsaures Methyl, äthylcamphocarbonsaures Aethyl, allylcamphocarbonsaures Methyl u. s. w., welche Verbindungen ebenfalls sehr schwer verseifbar und überhaupt von grosser Beständigkeit sind¹⁾. Die gleichen Umstände bedingen die Stabilität dieser Körper und des jodcamphocarbonsauren Methylesters und — wie wir sogleich sehen werden — auch des entsprechenden Aethylesters²⁾, während die Jodcamphocarbonsäure selbst, falls sie überhaupt existenzfähig ist, jedenfalls zu den zersetzlichsten Körpern gehört. Auch die Bromverbindungen zeigen dieses Verhalten. In der Bromcamphocarbonsäure ist das Brom äusserst locker gebunden, recht fest dagegen in ihren Estern, und diese sind auch schwer verseifbar. Obwohl ähnliche Stabilitätsunterschiede auch schon bei anderen Säuren bekannt sind, so treten sie doch meines Erinnerns kaum irgendwo so frappant in Erscheinung, als gerade bei der Camphocarbonsäure.

5. *o*-Jodcamphocarbonsaures Aethyl.

a) In Benzollösung. Das Natriumsalz des camphocarbonsauren Aethyls wurde mit Natriumstaub im Schoosse von Benzol dargestellt,

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 35, 3619 [1902].

²⁾ Der jodirte Amylester, welcher am leichtesten sein Jod abwirft, ist auch der von allen diesen Estern am leichtesten verseifbare.

in welchem Medium es sowohl in der Kälte, wie auch bei längerem Kochen vollkommen gelöst bleibt¹⁾. Zu der erkalteten Flüssigkeit wurde das in möglichst wenig Benzol gelöste Jod zugefügt, mit etwas Quecksilber entfärbt und vom Jodnatrium etc. abfiltrirt. Nach dem Verdunsten im Vacuum hinterbleibt eine in der Kältemischung theilweise erstarrende, beim Herausnehmen aber sofort wieder schmelzende Masse, welche in niedrig siedendem Petroläther nur zum Theil löslich ist. Die im Vacuum concentrirte Lösung wird in Kältemischung ausgefroren und das Ausgeschiedene auf gekühltem Thon mit Petroläther von -10° ausgesüsst. Es hinterbleibt ein krystallisirter, bei $42-43^{\circ}$ schmelzender Körper, der gesuchte Jodester, und zwar 2.5 g aus $\frac{1}{4}$ Mol = 5.6 g angewandtem camphocarbonsaurem Aethyl. Die Ausbeute ist also recht mässig und erreicht noch nicht 29 pCt.

b) In wässriger Lösung. Molare Mengen von camphocarbonsaurem Aethyl und Normalnatronlauge, welche sich nicht in einander lösen²⁾, werden mit Methylalkohol bis zur Lösung vermischt und die eiskalte Flüssigkeit unter Turbiniren mit methylalkoholischem Jod bis zur Gelbfärbung versetzt, dann wird schwach alkalisirt und sofort mit kaltem Wasser ausgefällt. Es scheidet sich ein farbloses Oel aus, welches unter Wasser nicht erstarrt; es wird daher mit wenig leichtflüchtigem Petroläther ausgeschüttelt und dieser im Luftstrom im Vacuum verdunstet. Die concentrirte Lösung krystallisirt sehr leicht. Das schon fast reine Rohproduct (Schmp. $35-40^{\circ}$) wird in kaltem Eisessig aufgenommen, aus welchem es durch Ausspritzen mit Wasser vollends rein erhalten wird. Ausbeute gegen 90 pCt.

0.2142 g Subst.: 0.3457 CO_2 , 0.1066 H_2O ; 0.1992 g Subst.: 0.3251 CO_2 , 0.1013 H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{J}$. Ber. C 44.57. H 5.47.

(Bühner) Gef. » 44.02, 44.51. » 5.57, 5.69.

Das *o*-jodcamphocarbonsaure Aethyl bildet ähnliche, aber heller gelb gefärbte Blättchen wie der entsprechende Methylester, ist wie dieser völlig geruchlos und sehr beständig und zeigt ganz dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Es schmilzt unzersetzt bei $42^{\circ}-43^{\circ}$, indem es schon gegen 40° sintert. Wie alle vorstehend beschriebenen Halogenester giebt es mit Eisenchlorid keine Farbreaction.

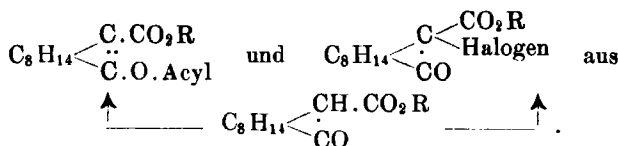
Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass sämmtliche Ester der Camphocarbonsäure, obwohl sie allen organischen Acylen die Anlagerung an den Kohlenstoff, neben die Estergruppe, hartnäckigst verweigern und diese Acyle — unter gleichzeitiger Enolisation des Camphercomplexes — an den Sauerstoff dirigiren, doch keinem der

¹⁾ Auch in Petroläther dargestellt, bleibt es gelöst, bei längerem Kochen scheidet sich aber ein Theil krystallinisch aus.

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 35, 3512 [1900]; 36, 1310 [1903].

Halogene den Zutritt zu dem Kohlenstoff auch nur im geringsten erschweren.

Es werden also gebildet, die beiden Körperclassen:



Dass in der That die Halogene an den Kohlenstoff und nicht etwa an den Sauerstoff gekettet sind, ergibt sich unzweifelhaft aus der grossen Beständigkeit dieser Halogenverbindungen.

Die Bromester (und, obwohl es experimentell nicht geprüft worden ist, sicherlich auch die Chlorester) werden sowohl durch directe Halogenisirung der Ester erhalten, also aus Ketoformen, als auch aus ihren Natriumsalzen, welche zweifellos Enolformen darstellen — die Jodester aus bekannten Ursachen nur auf dem letzteren Wege. Hierdurch wird auf's neue die Erfahrung bestätigt, dass aus derartigen Umsetzungen auf die Constitution nicht geschlossen werden kann.

II. Halogenamphocarbonsäuren.

Die Chloramphocarbonsäure ist bereits bekannt¹⁾ und ebenso auch die Bromamphocarbonsäure²⁾. Da ich der Letzteren zu Versuchen, die in der nächsten Mittheilung beschrieben werden, bedurfte, so habe ich mir eine reichliche Menge dieser Verbindung dargestellt. In welcher Weise vor 30 Jahren Silva sein Präparat bereitet hat, ist aus seiner kurzen Mittheilung nicht ersichtlich. Er scheint feste Amphocarbonsäure mit Brom in Substanz zusammengebracht zu haben. Bei solchem Verfahren dürfte die Ausbeute — über welche nichts gesagt ist — keine sehr günstige gewesen sein. Ausgezeichnete Resultate erhält man in folgender Weise.

Die Amphocarbonsäure wird unter Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung in der molaren Menge Normalnatronlauge gelöst. Auf diese Lösung wirkt, wenn sie auch nur schwach alkalisch ist, Brom momentan selbst beim Erwärmen nicht ein. Bringt man aber die vorher nur eben angesäuerte und mit einem Mol Brom und etwas Wasser versetzte Lösung einen Augenblick in directes Sonnenlicht, so erfolgt eine fast explosionsartige Reaction, und die gebildete Bromamphocarbonsäure scheidet sich auf ein Mal als dickes Oel aus, welches sofort erstarrt. Man zerreibt den harten Kuchen und lässt ihn, um etwa noch eingeschlossenes Brom in Reaction zu bringen,

¹⁾ Robert Schiff und Julius Puliti, diese Berichte 16, 887 [1883].

²⁾ J. de Santos e Silva, diese Berichte 6, 1092 [1873].

einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung. Sobald Entfärbung eingetreten ist, filtrirt man die schneeweiße Krystallmasse ab und wäscht mit etwas kaltem Wasser aus, worin die Bromcamphocarbonsäure schwer löslich ist. Sie ist schon so gut wie rein und zeigt, nur auf Thon getrocknet, den Schmp. 105—106° (109—110° nach Silva), unter stürmischer Kohlensäureentwicklung. Die Ausbeute ist quantitativ.

Steht kein directes Sonnenlicht zur Verfügung, so kann die Reaction ebenso gut durch gelindes Anwärmen der angesäuerten Lösung auf 30—40° in Gang gesetzt werden, und es ist dann vortheilhaft, das Brom allmählich hinzuzufügen. Das Reactionsproduct scheidet sich sogleich in schön krystallisirtem Zustande aus.

Wenn die Bromcamphocarbonsäure auf diesem Wege mit zunehmender Leichtigkeit zu erhalten ist, so blieben dagegen die Versuche, die Jodcamphocarbonsäure aus neutraler oder alkalischer Lösung von Natriumcamphocarbonat durch Sättigung mit Jod zu gewinnen, gänzlich erfolglos. Beim Ansäuern fiel lediglich eine Mischung von Jod und Camphocarbonsäure aus, welche mit Thiosulfat getrennt wurden. Der Grund dieses Misserfolges ist in der Zersetzlichkeit der Jodcamphocarbonsäure zu suchen, denn gewisse Säuren lassen sich auf solche Weise in der That, wie ich demnächst zeigen werde, in Jodderivate verwandeln.

III. Anhang: Bromirung und Jodirung von anderen 1,3-Ketoestern in wässrig-alkalischer Lösung.

Nachdem sich durch die vorstehenden Untersuchungen herausgestellt hatte, dass manche der halogenirten Camphocarbonsäureester in wässriger Lösung ebenso gut oder sogar bequemer als in Aether, Benzol und anderen nicht dissociirenden Medien darstellbar sind, lag der Gedanke nahe, zu prüfen, ob nicht auch andere β -Ketonensäureester sich so mit Vortheil in die Halogenderivate überführen lassen. Ich habe vorläufig nur wenige Versuche dieser Art ausgeführt, behalte mir aber vor, auf diesen Gegenstand gelegentlich zurück zu kommen.

1. α -Brom-acetessigester.

$\frac{1}{10}$ Mol (13 g) Acetessigester wurden unter Eiskühlung und Turbiniren in 100 cem Normalnatronlauge ($\frac{1}{10}$ Mol) gelöst und sofort eine eiskalte Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol (16 g) Brom in 160 cem 50-procentigem Methylalkohol zufließen gelassen. Dann wurde mit Wasser ausgefällt, das abgeschiedene Oel ausgeäthert, der Aether mit Soda geschüttelt, getrocknet und abdestillirt. Es hinterblieben 19.8 g eines gelblichen Oeles, von welchem unter 12 mm Druck 2.5 g bei 95—101°, 11.4 g bei 101—104° und der Rest bei 104—125° übergingen. Die

mittlere, nahezu farblose Fraction ist in Natronlauge vollkommen löslich und durch Säuren wieder fällbar; mit Eisenchlorid liefert sie eine intensiv rothe Farbreaction. Sie besteht aus fast reinem α -Bromacetessigester, welcher nach Schönbrodt¹⁾, der ihn nach einem viel umständlicheren Verfahren — aus Kupferacetessigester — erhielt, unter 51 mm Druck bei 125° destilliren soll.

Die höher siedende Fraction ist nicht mehr völlig in Natronlauge löslich und enthält Dibromacetessigester.

2. α, α -Dibrom-acetessigester.

Von dem oben beschriebenen Bromacetessigester wurde $\frac{1}{40}$ Mol = 5.2 g in ganz derselben Weise in wässrig alkalischer Lösung als Dibromacetessigester verarbeitet. Man erhielt 4.5 g eines gelblich gefärbten, unter 12 mm Druck bei 120—125° übergehenden Oeles, welches in Natronlauge unlöslich war und von Eisenchlorid nicht gefärbt wurde. Nach Schönbrodt destillirt der aus der Kupferverbindung des Bromacetessigesters erhaltene Dibromester unter theilweiser Zersetzung bei 180° (51 mm Druck) und wird durch Eisenchlorid hellroth gefärbt — was auf eine Verunreinigung seines Präparates mit Monobromester hindeutet.

3. α -Jod-acetessigester.

Schwieriger ist wegen seiner Zersetzlichkeit der Jodacetessigester zu bereiten. Man muss dafür sorgen, dass derselbe nicht in Lösung bleibt, sondern in dem Maasse als er sich bildet, sofort ausgefällt wird. Zu dem Zwecke verdünnt man die Lösung des Acetessigesters in Normalnatronlauge von vornherein mit dem dreifachen Volumen Eiswasser und giebt nach dem Zufließen der methylalkoholischen Jodlösung noch die gleiche Menge Wasser und etwas Soda bis zur Entfärbung hinzu. Der Jodester sammelt sich am Boden des Gefässes als fast farbloses, schweres Oel, welches in Natronlauge löslich ist und durch Eisenchlorid tief roth gefärbt wird. Seine ätherische Lösung scheidet sehr rasch Jod ab, und aus der alkalischen wird er durch Säuren nicht mehr ausgefällt.

Wegen dieser Zersetzlichkeit in alkalischer Lösung misslang auch ein Versuch zur Darstellung von Dijodacetessigester. Als nämlich eine frisch bereitete Probe des Monojodesters, vom meisten Wasser durch Abgiessen getrennt und in der berechneten Menge Normalnatronlauge gelöst, wieder mit Wasser verdünnt und mit methylalkoholischem Jod versetzt wurde, schied sich nichts mehr aus, auch nicht auf Zugabe von viel Wasser.

¹⁾ Ann. d. Chem. 253, 175 [1869].

4. *Brom-oxalessigester.*

Operirt man genau wie bei Bromacetessigester, also in Normalnatronlösung, so beträgt die Ausbeute aus $\frac{1}{40}$ Mol = 4.7 g Oxallessigester, 4.0 g nicht destillirten Bromoxalessigester. Besser ist die Ausbeute (5.5 g aus der gleichen Menge Ausgangsproduct), wenn man den Oxalessigester nicht in Normalnatronlauge löst, sondern in der berechneten Menge Soda ($\frac{1}{80}$ Mol) in 100 ccm eiskaltem Wasser. Diese Lösung ist im Gegensatze zu der gelb gefärbten in Natronlauge fast farblos und reagirt in der gleichen Weise.

Die aus den beiden Operationen erhaltenen 9.5 g Rohproduct lieferten bei der Destillation unter 11 mm Druck neben Vor- und Nach-Lauf, 3 g zwischen 140—145° siedenden Bromoxalessigester, dessen Siedepunkt von W. Wislicenus¹⁾ zu 144—147° unter 8—12 mm Druck angegeben wird. — Im Nachlauf, welcher bis 165° übergang, war wahrscheinlich auch Dibromoxalessigester (Siedepunkt nach Wislicenus 165—168° bei etwa 20 mm Druck) vorhanden.

Die Herren Dr. A. Bühner und Dr. G. van Oordt haben mich bei obigen Versuchen wieder auf's Beste unterstützt.

Heidelberg, April 1903.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2912 [1889].

308. A. Waegner und A. Müller: Berichtigung.

(Eingegangen am 29. April 1903.)

Zur Zeit der Abfassung unserer kürzlich veröffentlichten Mittheilung über die volumetrische Bestimmung des Ceriums¹⁾ war uns keine Angabe über die Verwendung von Wismuttetroxyd zur Oxydation von Cerosalzlösungen bekannt. Inzwischen gelangten wir jedoch zur Kenntniss, dass in einer schon vor längerer Zeit erschienenen Abhandlung von W. Gibbs: »Notes on the oxides contained in Cerite, Samarskite, Gadolinite and Fergusonite« (Proceed. of the Americ. Acad. of Arts and Sciences 28, 260, auch: Americ. Chem. Journ. 15, 546 [1893]), bereits die Verwendung dieses Oxydationsmittels — allerdings nur zum qualitativen Nachweis des Ceriums — erwähnt wird. Die bezügliche Stelle (loc. cit. S. 264) lautet: »I may here state that a test for ceria more delicate than that which I gave many years since (PbO₂ and NO₂H) is obtained by employing the oxide of bismuth, Bi₂O₃, in place of plumbic oxide.«

¹⁾ Diese Berichte 36, 282 [1903].