

Oxydation der 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoësäure.

Durch Oxydation des 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyds mit Kaliumpermanganat entsteht, wie soeben angeführt wurde, die 3-Nitro-4-monomethylaminobenzoësäure. Bedenkt man, dass das Permanganat seine oxydirende Wirkung zuerst auf die Aldehydgruppe ausübt, also 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoësäure entsteht, und durch weitere Sauerstoffzufuhr aus Letzterer eine Methylgruppe wegoxydirt wird, so wird es wahrscheinlich, dass durch Oxydation der soeben beschriebenen 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoësäure das monomethylirte Derivat erhalten werden kann.

Diese Vermuthung hat sich auch thatsächlich bestätigt. Die Oxydation wurde bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Man löst die Säure in Soda und lässt langsam die für 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge Kaliumpermanganatlösung unter tüchtigem Umschütteln zufließen.

Nach dem Filtriren wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so Nadeln vom Schmp. 288°. Es ist somit die entstandene Substanz identisch mit der durch Oxydation des Aldehyds erhaltenen 3-Nitro-4-methylaminobenzoësäure. Zur weiteren Identificirung wurde die Säure in den Ester übergeführt, welcher ebenfalls denselben Schmp. 101—102° zeigt.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

158. G. Wagner, St. Moycho und Fr. Zienkowski: Zur Kenntniss des Camphens.

[Vorläufige Mittheilung von Moycho und Zienkowski.]

(Eingegangen am 3. März 1904.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind von uns auf Veranlassung von Prof. G. Wagner im chemischen Institut des Warschauer Polytechnicums ausgeführt worden. Der unerwartet frühe Tod unseres hochverehrten Lehrers veranlasst uns, den unter seiner Leitung ausgeführten Theil der Untersuchung in Form einer kurzen Mittheilung der Oeffentlichkeit zu übergeben. Ausführlich gedenken wir die Versuche, mit deren Fortführung wir beschäftigt sind, später zu publiciren.

I. Oxydation des Camphens.

Im Anschluss an frühere Versuche von Wagner unternahmen wir es, das Camphen in grösserer Menge einer Oxydation mit Permanganat

zu unterwerfen, mit der Absicht, die Natur der einzelnen Oxydationsproducte genau festzustellen und daraus Schlüsse auf den Bau des Camphenmoleküls selbst zu ziehen. Dabei zeigte sich, dass man zu einer Reihe von wohldefinierten Körpern gelangt, die einestheils saurer, anderentheils neutraler Natur sind. Wird durch Fractionirung sorgfältig gereinigtes Camphen (Firma Schimmel & Co.) vom Sdp. 158—159° und Schmp. 49.5—50° unter Zusatz einer geringen Menge Benzol in der Kälte erst mit 1-procentigem und dann mit 4-procentigem Permanganat (in einer Menge, die 1 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Camphen entspricht) geschüttelt, so findet die Oxydation nur langsam statt, und es bleibt auch nach 10-stündigem Schütteln die grössere Hälfte des Kohlenwasserstoffes unverändert zurück. Die Oxydationsproducte bestehen aus verhältnissmässig viel neutralen und wenig sauren Körpern. Der unangegriffene Theil wurde mit frischem Camphen vermengt und bei 60° mit 4-procentiger Permanganatlösung in einer 3 At. Sauerstoff entsprechenden Menge weiter oxydirt. Der Verbrauch des Permanganats findet hierbei schneller statt, und es bilden sich qualitativ dieselben Producte, wie bei der Oxydation in der Kälte, jedoch in anderem Verhältniss: die Menge der neutralen Producte tritt gegen die der sauren sehr zurück.

Im Ganzen wurden die fünf folgenden, wohlcharakterisirten Verbindungen isolirt:

Camphenylon, $C_9H_{14}O$	}	neutrale Producte,
Camphenglykol, $C_{10}H_{18}O_2$		
Eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$		
Camphencamphersäure, $C_{10}H_{18}O_4$	}	saure Producte.
Camphenylsäure, $C_{10}H_{16}O_3$		

Von diesen fünf Verbindungen sind bereits alle, bis auf den Körper $C_{10}H_{16}O_2$, den Wagner und Majewski¹⁾ in geringer Menge und unreinem Zustande in den Händen gehabt haben, bekannt.

Zu ihrer Isolirung wurde die von Manganschlamm und dem darin enthaltenen unverbrauchten Camphen filtrirte, wässrige Lösung durch Destillation unter gew. Druck von dem mit Wasserdampf flüchtigen Camphenylon befreit, mit Kohlensäure übersättigt und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das durch Uebersättigung mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzte Gemenge von neutralen Körpern wurde in Aether aufgenommen, und die wässrige Lösung der zurückbleibenden Kaliumsalze nach dem Eindampfen mit Alkohol extrahirt.

¹⁾ Majewski, Inaug.-Dissertation, Leipzig 1898.

Die beiden oben erwähnten Säuren wurden nach den Angaben von Wagner und Majewski rein isolirt. Andere Verbindungen von saurem Charakter, die neben diesen beiden Säuren entstehen, liessen wir vorläufig unberücksichtigt.

Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Aethers ein Gemisch von Camphenylglykol, $C_{10}H_{16}O_2$, dem Körper $C_{10}H_{16}O_2$ und einem noch nicht näher untersuchten Oel. Das Glykol und der Körper $C_{10}H_{16}O_2$ wurden hieraus durch zeitraubende und mühevollende Krystallisation aus Aether und Ligroin isolirt.

Von den erwähnten Producten haben wir uns vor allem dem Körper $C_{10}H_{16}O_2$, von dem wir im ganzem etwa 100 g besaßen, zugewandt. In ganz reinem Zustande krystallisirt die neue Verbindung aus Aether in prächtigen Tafeln, die bei $169-170^\circ$ schmelzen.

0.2573 g Sbst.: 0.6709 g CO_2 , 0.2276 g H_2O . — 0.2384 g Sbst.: 0.6219 g CO_2 , 0.2049 g H_2O . — 0.1844 g Sbst.: 0.4816 g CO_2 , 0.1601 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.58, H 10.59.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. » 71.43, » 9.52.

Gef. » 71.11, 71.14, 71.22, » 9.82, 9.64, 9.64.

Ueber die Natur der neuen Verbindung gaben die bisherigen Versuche noch keinen Aufschluss: der Körper verhält sich indifferent gegen Semicarbazid und Hydroxylamin, röthet kaum fuchsinaschweifige Säure, reducirt gar nicht Fehling'sche Lösung, enthält also wahrscheinlich keine Keton- oder Aldehyd-Gruppierung und steht daher wohl kaum zum Glykol $C_{10}H_{18}O_2$ im Verhältniss eines Keto- oder Aldehyd-Alkohols. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (3 At. Sauerstoff) liefert die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ ein mit Wasserdampf flüchtiges Keton, dessen Semicarbazon bei 184.5° schmilzt, und ein Gemisch von Säuren, aus dem es gelang, zwei einheitliche Säuren zu isoliren: eine vom Schmp. $197-198^\circ$, die sich in Aether sehr leicht löst und die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$ besitzt, und eine in Aether schwer lösliche vom Schmp. 203° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$.

0.2604 g Sbst.: 0.6249 g CO_2 , 0.1842 g H_2O . — 0.2518 g Sbst.: 0.6064 g CO_2 , 0.1796 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O_3$. Ber. C 65.93, H 7.69.

Gef. » 65.45, 65.68, » 7.86, 7.93.

0.2768 g Sbst.: 0.6044 g CO_2 , 0.2013 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.55, » 8.08.

Die Oxydationsproducte sind demnach von denen des Camphenylglykols (Camphenylon, Camphenylsäure und wahrscheinlich Camphen-campfersäure) ganz verschieden, was auf eine geringe Verwandtschaft der Körper $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{10}H_{16}O_2$ hinzuweisen scheint.

Was das Glykol $C_{10}H_{18}O_2$ anbelangt, so haben wir dasselbe in absolut reinem Zustande (etwa 120 g) vom Schmp. 199—200° isolirt, während Wagner's frühere Präparate grosse Variationen in den Schmelzpunkten zeigten.

Von den mit Camphenylon angestellten Versuchen sei nur angeführt, dass dasselbe mit Amylformiat keine Oxymethylenverbindung zu geben scheint, was auf die Abwesenheit einer CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zur CO-Gruppe hinweist.

II. Ueber das Cyclen.

Bei der Behandlung des Camphens mit Kaliumpermanganat entzieht sich ein kleiner Theil der Oxydation, auch wenn dieselbe bei 60° sehr lange fortgesetzt wird. Es hinterbleibt im Manganschamm ein Product, welches mit Wasserdampf sich verflüchtigt und bei der Destillation in weiten Grenzen (140—180°) übergeht. Der bis 160° siedende Theil wurde zur Befreiung von anhaftendem Camphen mehrere Tage in Benzollösung mit wässrigem Kaliumpermanganat und in Eisessiglösung mit pulverisirtem Kaliumpermanganat geschüttelt; dann zeigte er nach kurzem Erwärmen über Natrium den Schmp. 67.5—67.8° und den Sdp. 152.8—153° bei 757.5 mm Druck.

Den analytischen Angaben nach besitzt der Körper die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$.

0.2521 g Sbst.: 0.8140 g CO_2 , 0.2758 g H_2O . — 0.2083 g Sbst.: 0.6723 g CO_2 , 0.2282 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$.	Ber. C 86.95,	H 13.05.
$C_{10}H_{16}$.	» » 88.23,	» 11.77.
	Gef. » 88.06, 88.03,	» 12.15, 12.17.

Wie seine physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen, ist der von uns gefundene Kohlenwasserstoff mit demjenigen identisch, den Wagner und Godlewski aus dem festen Pinenbromid durch Einwirkung von Zinkstaub erhalten haben¹⁾ und dem von Wagner der Name Cyclen beigelegt worden ist.

	Cyclen von Wagner und Godlewski	Aus dem Camphen isolirtes Cyclen
Schmp.	66.5—67°	67.5—67.8°
Sdp.	152—152.5°	152.8—153°
Löslichkeit in 5 ccm Eis- essig bei 20°	0.49 g	0.489 g*

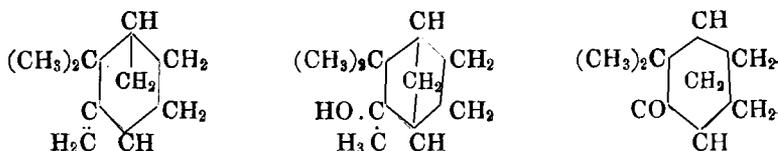
¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 29, 121 [1897]. Ueber das Cyclen: Godlewski, Diss., Warschau 1903.

Es scheint also, als ob sich gleichzeitig mit dem Camphen durch Wasserentziehung mittels Zinkchlorid aus Isoborneol noch ein zweiter gesättigter Kohlenwasserstoff (Cyclen) bildete, dessen Menge allerdings sehr gering ist: aus 2700 g Camphen haben wir 10 g von diesem Körper erhalten.

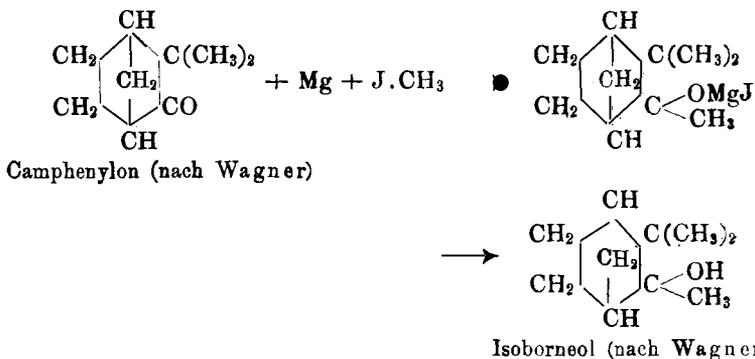
Bezüglich der Auffassung über die Natur dieses Körpers sei auf Erörterungen von G. Wagner hingewiesen¹⁾.

III. Ueber einen neuen Alkohol C₁₀H₁₇.OH.

Um Wagner's Auffassung bezüglich der unten angeführten Formeln des Camphens, des Isoborneols und des Camphenylons²⁾:



zu prüfen, hat Hr. Tschugajew freundlicher, mündlicher Mittheilung zufolge versucht, ob es nicht gelingt, auf synthetischem Wege, vom Camphenylon ausgehend, unter Zuhilfenahme der Grignard'schen Reaction zum Isoborneol zu gelangen:



Der Versuch wurde von Hrn. Tschugajew nur in ganz kleinem Maasstabe ausgeführt und lieferte einen mit Isoborneol nicht identischen

¹⁾ Protocoll der Sitzung der Naturforscher-Ges. an der Univ. Warschau 16. Mai 1903.

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 31, 680 [1899]. Aschan: Die Constitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate. Braunschweig, 1903, 106.

Alkohol. Hr. Tschugajew hatte daraufhin die grosse Freundlichkeit, uns zu gestatten, den bei der Grignard'schen Reaction gebildeten Körper näher zu untersuchen.

Die Grignard'sche Reaction mit Jodmethyl, Magnesium und Camphenilol verläuft quantitativ und führt zu einem Alkohol, welcher von Spuren unveränderten Camphenilols durch Behandeln mit Hydroxylamin gereinigt und mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Unter vermindertem Druck lässt sich der Alkohol nicht destilliren, da er vor dem Schmelzen sublimirt; bei gewöhnlichem Druck siedet er aber unter theilweiser Zersetzung bei 204—206°. Rein haben wir ihn durch Krystallisation aus Ligroin erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 117.5—118°; die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}.OH$.

0.2890 g Sbst.: 0.8225 g CO_2 , 0.3057 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.92, H 11.69.

Gef. » 77.62, » 11.75.

Mit Phenylisocyanat liefert der neue Alkohol ein Urethan, welches bei 127.5—128°, also zehn Grad tiefer wie das Isobornylurethan, schmilzt.

0.3166 g Sbst.: 14.2 ccm N (16.5°, 758 mm).

$C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$. Ber. N 5.13. Gef. N 5.21.

Mit Eisessig und Schwefelsäure nach der Methode von Bertram und Walbaum lieferte der Alkohol ein Product, das bei der Destillation unter vermindertem Druck eine niedrig siedende (63—70° bei 15 mm), aus Camphen bestehende Fraction (Schmp. 49°, Sdp. 158—160° unter gew. Druck) und eine höher siedende (98—103° bei 15 mm), welche nach der Verseifung ein Product lieferte, das bei 191—195° schmolz und wahrscheinlich aus einem Gemische von Isoborneol und dem neuen Alkohol bestand. Die Entstehung des Isoborneols ist wohl darauf zurückzuführen, dass das durch Wasserabspaltung gebildete Camphen durch Aufnahme der Elemente der Essigsäure zum Theil in Isobornylacetat verwandelt wird. Der neue Alkohol scheint optisch inactiv zu sein.

Göttingen, 29. Februar 1904.