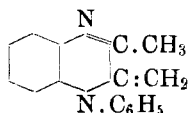


o-phenylendiamin erhaltene sauerstofffreie Base ebenfalls zu dieser Körperklasse zu rechnen ist und ihr die Constitution:



zukommt.

Genf. Universitätslaboratorium.

242. Giuseppe Oddo: Metallorganische Synthesen in der Camphergruppe.

(Eingegangen am 28. März 1904.)

Im Heft No. 4 dieser »Berichte«¹⁾ weist Brühl auf die mannigfachen Irrthümer hin, welche die im vorigen Jahre erschienene Arbeit Malmgren's²⁾, »Synthesen in der Camphergruppe mittels Magnesiumpulvers« enthält. Ich sehe mich nun auch genöthigt, die folgenden Versuche zu veröffentlichen, die ich vor einiger Zeit ausgeführt habe, aber erst gleichzeitig mit meinen demnächst erscheinenden Studien über die Constitution des Dicamphochinons publiciren wollte.

Vor allem muss ich bemerken, dass irgend eine Verschiedenheit in der Darstellungs- und Trennungs-Methode oder in der Nomenclatur des von mir entdeckten Dicamphers und Dicamphochinons zwischen mir und den Höchster Farbwerken nicht besteht und auch nicht bestehen konnte, wie es nach der Arbeit von Malmgren den Anschein hat. In Wirklichkeit haben die Höchster Farbwerke auf meine Veranlassung das Patent³⁾ mit einer Beschreibung genommen, wie ich sie mittheilte, und die völlig identisch mit der von mir gegebenen⁴⁾ ist.

Malmgren behauptet, bei Einwirkung von 1.2 g ($\frac{1}{20}$ Atom) Magnesiumpulver auf 23.1 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Bromcampher in 100 ccm wasserfreier Toluollösung bei zweistündigem Kochen neben Dicampher 44 pCt. Dicamphochinon erhalten zu haben⁵⁾.

Zahlreiche Versuche haben mir nun gezeigt, dass diese Behauptung ungenau ist: ich erhielt unter derartigen Bedingungen nur 0.55 g des Gemisches von Dicampher und Dicamphochinon — entsprechend

¹⁾ Diese Berichte 37, 746 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 2608 [1903].

³⁾ Chem. Centralbl. 1898, I, 295.

⁴⁾ Gazz. chim. ital. 27, I, 157 [1897].

⁵⁾ loc. cit. S. 2611.

3.64 pCt.¹⁾ (zum Umkrystallisiren nahm man es mit Alkohol und Wasser (2:1) auf, um es aus dem Gefäss zu entfernen, in dem es nach der Destillation mit Wasserdampf verblieben war). Setzt man das Kochen 24 Stunden fort, so erreicht man 13.2 pCt., und der grösste Theil des Bromcamphers bleibt unverändert.

Analog wie ich beim Studium der Einwirkung von Natrium²⁾ gezeigt habe, erhält man die besten Resultate, wenn man auf 1 Mol. Bromcampher 1 Atom Magnesium bei 24-stündigem Kochen anwendet; man hat dann 37 pCt. des gewohnten Gemisches — 2 übereinstimmende Versuche —, dessen Menge bei 1½ Atomen Magnesium auf 30 pCt. herabgeht; und es bleibt trotzdem unveränderter Bromcampher übrig.

Unter den neu von mir bestimmten Bedingungen erweist sich der Process der Darstellung des Gemisches von Dicampher und Dicamphochinon bei Anwendung von Magnesiumpulver jedoch als vortheilhafter gegenüber der anderen, von mir beschriebenen Methode mit Natrium, bei der man nur 22—25 pCt. des gewohnten Gemisches erhält, weil, wie ich angegeben habe, sich zugleich Säuren bilden, die bei Einwirkung des Magnesiums fast gänzlich fehlen; dabei ist noch zu beachten, dass die neue Methode weder die Mühe noch die Sorgfalt erfordert, wie das Arbeiten mit Natrium.

Die von mir jetzt benutzte Arbeitsweise ist die folgende:

In einen Ballon von etwa 2½ L Inhalt giebt man 184.8 g ($\frac{8}{10}$ g-Mol.) Bromcampher, 19.2 g ($\frac{8}{10}$ g-Atom) Magnesium und 800 ccm wasserfreies Toluol, verbindet mit einem Schiff'schen Dreikugelrückflusskühler mit langer, schräger Abflussspitze und sehr breitem Rohr, und erhitzt auf dem Oelbade. Ein bis zwei Minuten, nachdem der Rückfluss begonnen, tritt eine energische Reaction ein, durch die das ganze Magnesiumpulver in Bewegung gesetzt und das Lösungsmittel zu raschem Sieden gebracht wird: man muss dann sofort den Brenner auslöschten und den Kolben mit Rückflusskühler ausserhalb des Bades an einem Stativ befestigen. Die Reaction bleibt noch etwa 10 Minuten so lebhaft, und wenn das Rohr des Kühlers nicht breit genug ist, füllt es sich alsbald mit Flüssigkeit an, die herauszuspritzen beginnt: um sie zum Rückfluss zu bringen, kühlt man zweckmässig den Kolben ab, indem man ihn mit einem kalten Lappen umwickelt. Trotzdem wird sich der Kühler noch 4—5 Mal mit dem Lösungsmittel wieder anfüllen. Wenn die Reaction aufgehört hat, findet man, dass vielleicht etwas mehr als die Hälfte des Magnesiums verbraucht worden ist. Stellt man den Kolben wieder in das Bad und lässt am Rückflusskühler noch 24 Stunden sieden — ob hinterein-

¹⁾ Brühl findet auch die andere Behauptung von Malmgren über die Reaction in Xylollösung ungenau. Er sagt: »Ich kann auch die Angabe Malmgren's, dass bei dieser Reaction nur Campher und 51 pCt. (!) Dicamphochinon entstehen, nicht bestätigen und habe niemals auch nur entfernt diese Ausbeute erhalten.« Ebenda S. 750 Anm.

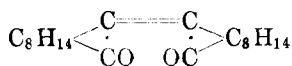
²⁾ l. c.

ander oder nicht, ist ganz gleich —, so verschwindet dann noch ein grosser Theil des Magnesiums, aber es bleibt immer etwas davon unverändert zurück, ebenso wie Bromcampher, wie ich sogleich hinzufüge. Während des Siedens beobachtet man häufig ein Stossen, oft sehr heftiger Natur. Nach dem Abkühlen behandelt man das Product mit Eis und verdünnter Schwefelsäure bis zum Eintritt saurer Reaction.

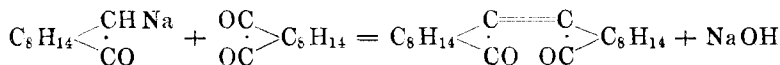
Die intensiv gelb gefärbte Toluollösung giebt beim Waschen mit Natronlösung nur ganz geringe Spuren von sauren Substanzen an diese ab; man kann daher, ohne erst zu waschen, mit Wasserdampf destilliren. Um alle flüchtigen Bestandtheile zu entfernen, braucht man etwa 4 Stunden: zuerst geht vorwiegend Borneol über, dann Campher und schliesslich Bromcampher, der sehr langsam destillirt, und es hinterbleibt ein reichlicher, nicht flüchtiger Rückstand. Letzterer ist in der Wärme ölig und erstarrt beim Abkühlen sofort zu einer schönen, gelben, krystallinischen Masse, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser (2 : 1), auch ohne Zusatz von Thierkohle, beim Stehen über Nacht ein reichliches, kanariengelbes Krystallproduct liefert, das zunächst — an der Luft und dann im Ofen bei 50° getrocknet — 45 g wog, entsprechend 37.2 pCt. Es ist dies ein Gemisch von Dicampher und Dicamphochinon, dessen Trennung nach dem von mir beschriebenen Verfahren¹⁾ gelingt, das ich als höchst vortheilhaft bestätigen kann: nämlich Abtrennung des Dicamphochinons durch Ligroin oder Petroläther, dem man zweckmässig etwa $\frac{1}{5}$ Benzol zwecks Steigerung der Löslichkeit hinzufügt, und Abscheidung des Dicampfers durch verdünnte Essigsäure aus dem Rückstand dieser Mutterlaugen. Nach ihrer Trennung kann man je nach Belieben sie weiter durch Umkrystallisiren aus Petroläther oder Alkohol reinigen. Die Schmelzpunkte des reinen Dicampfers und des Dicamphochinons sind die schon von mir früher angegebenen.

Der von Brühl für das Dicamphochinon gefundene Schmelzpunkt 187.5° ist auf eine nicht vollständig durchgeführte Reinigung der Verbindung zurückzuführen.

Ich möchte noch darauf hinweisen, dass ich, um nachzuweisen, ob dem Dicamphochinon die schon von mir in der ersten Arbeit²⁾ über diese Art Substanzen vorgeschlagene Formel



entspricht oder nicht, ausser mehreren Versuchen, specielle Additionsproducte desselben zu gewinnen, auch versucht habe, es synthetisch darzustellen. Zu diesem Zweck liess ich auf Natriumcampher Camphochinon in Toluollösung einwirken, gemäss der Gleichung:



¹⁾ l. c. S. 158.

²⁾ Gaz. chim. ital. 23, II, 334 [1893].

und analog der Darstellungsweise des Benzylidencamphers von Haller. Die Condensation der beiden Producte tritt sofort bei gewöhnlicher Temperatur ein, und die Ausbeute an mit Wasserdampf nicht flüchtigem Product entspricht fast der Theorie. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser und dann aus Petroläther erhält man zwei Substanzen: hellgelbe Schüppchen vom Schmp. 132—133° und sehr schöne, farblose, durchscheinende Krystalle vom Schmp. 136—137°; aus der Analyse, die ich davon gemacht habe, folgt, dass die Condensation ohne Abspaltung von Natronlauge bezw. Wasser vor sich gegangen ist. Ueber das Sauerstoffatom des Camphochinons, das an der Condensation theilnimmt, kann ich noch nichts sagen. Um die gleichzeitige Bildung von Natriumborneol, die bei der Einwirkung von Natrium auf Campher eintritt, zu vermeiden, habe ich den Natriumcampher mit Hilfe der kürzlich von Brühl beschriebenen Methode, nämlich durch Einwirkung von Natriumamid, bereitet, habe aber statt des von diesem benützten Benzols Toluol als Lösungsmittel angewandt.

Ich habe nun die Beobachtung gemacht, dass, wenn man das bei der Einwirkung von Natriumamid auf Campher in Toluollösung entstehende Product mit Wasser behandelt, man sehr wenig unveränderten Campher zurückerhält. Man hat statt dessen eine gelbe, gut krystallisirte, mit Wasserdampf flüchtige Substanz vom Schmp. 156°, aber der grösste Theil des Productes ist ein in Alkalien lösliches Gemisch, das ich in Gemeinschaft mit stud. G. Malaguzzi näher untersuche. Wie gewöhnlich, bilden sich auch geringe Mengen von Dicampher und Dicamphochinon. Das Camphochinon condensirt sich ebenso leicht mit anderen Natriumverbindungen, wie Natriummenthon und Natriumacetessigester, und ich behalte mir vor, binnen kurzem über das Studium der dabei erhaltenen schönen Producte Mittheilungen zu machen.

Schliesslich möchte ich noch, um Zeit zu gewinnen, erwähnen dass, als ich Natriummenthon durch Einwirkung von Natriumamid, anstatt von Natrium, auf Menthon darstellte und auf dasselbe Kohlensäure einwirken liess, ich in grosser Menge die von mir beschriebene Menthonmonocarbonsäure erhielt¹⁾. Das Studium derselben und ihrer zahlreichen und interessanten Umwandelungsproducte, von denen ich einige bereits beschrieben habe, habe ich gemeinsam mit stud. E. Boi aufgenommen. Dieselbe Reaction will ich auch beim Dihydro- und Tetrahydro-Carvon studiren.

Cagliari, Allgem. chem. Universität-Institut.

¹⁾ Gaz. chim. ital. 27, II, 106 [1897].