

307. J. W. Brühl: Ueber neue Methoden der Bildung von Oxy-methylenverbindungen.

(Eingegangen am 25. April 1904.)

Inhalt: I. Einleitung. II. Einwirkung von activirtem Natriummethylat auf *o,o*-Dibromcampher. III. Einwirkung von activirtem Natriummethylat auf *o*-Brom- und *o*-Chlor-Campher. IV. Ueber das Verhalten von Natriummethylat verschiedener Beschaffenheit. V. Einwirkung von activirtem Natriummethylat auf *o*-Brommenthon. VI. Einwirkung von activirtem Natriummethylat auf  $\beta$ -Bromcampher.

### I. Einleitung.

Lässt man eine gesättigte (15-procentige), absolut-methylalkoholische Lösung von Natrium (2 Atome) bei Wasserbadtemperatur auf 1 Mol Bromcampher, Schmp. 76°, einwirken, so erfolgt zuerst Auflösung, allein schon nach ca. halbstündigem Erwärmen scheidet sich in der gelblich gewordenen Flüssigkeit ein farbloser, krystalliner Niederschlag aus, der sich allmählich vermehrt. Verdünnt man mit Methylalkohol und saugt ab, so bleibt auf dem Filter reines Bromnatrium zurück. Aus dem Filtrate fällt auf Zusatz von Wasser ein Gemenge von unverändertem Bromcampher und von Campher aus, während die wässrig-alkalische Flüssigkeit durch Uebersättigen mit Salzsäure milchig getrübt wird und alsdann an Aether eine Substanz abgiebt, welche nach dem Abdunsten als gelbliche, syrupöse, mit wenig Krystallen durchsetzte Masse zurückbleibt.

Diese Substanz ist eine ausgesprochene Säure: sie ist in Alkalien und in Soda löslich, röthet Lakmus und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine prachtvoll blauviolette Färbung, welche auf Zusatz von Natriumacetat in rubinroth umschlägt. Die Ausbeute ist eine sehr mangelhafte.

Einen wichtigen Fingerzeig gab die Beobachtung, dass die Ausbeute noch mehr herabging, wenn anstatt der gesättigten Natriummethylatlösung eine verdünntere, z. B. nur 8-procentige, zur Anwendung kam. Da sich hierdurch die Gegenwart von Methylalkohol als nachtheilig erwies, wurde versucht, den Bromcampher mit alkohol-freiem Natriummethylat in Reaction zu bringen. Da zufällig käufliches Natriummethylat nicht zur Hand war, stellte ich mir selbst welches dar, und zwar im Schoosse von Benzol, nach dem in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Verfahren.

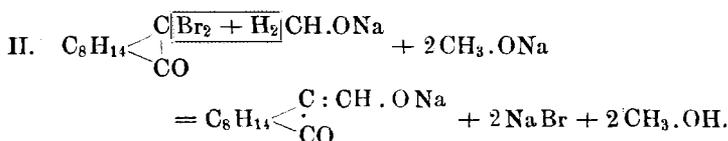
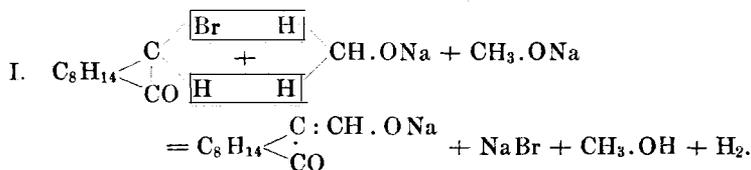
2 Mol dieses in Benzol suspendirten Natriummethylats wurden mit 1 Mol Bromcampher auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ca. 1/2 Stunde erstarrte der ganze Kolbeninhalt fast plötzlich zu einem unbeweglich steifen, schneeweißen Brei, welcher sich nach dem Er-

kalten in Wasser glatt auflöste. Die von dem Benzol geschiedene, wässrig-alkalische Lösung lieferte nun beim Uebersättigen mit Salzsäure nicht mehr eine milchige Trübung, sondern einen schneeweissen, krystallinen Niederschlag in reichlicher Ausbeute. Derselbe zeigte die gleichen Reactionen, wie die syrupöse, in methylalkoholischer Lösung gebildete Substanz und bestand offenbar aus der nämlichen, unter diesen Umständen bereits fast rein erhaltenen, sauren Verbindung.

Als dann der Versuch mit inzwischen von Kahlbaum bezogenem, wieder in Benzol suspendirtem Natriummethylat wiederholt wurde, blieb zu meinem grössten Erstaunen die Reaction vollständig aus. Das nach meinem Verfahren dargestellte Natriummethylat hatte sich also unter Umständen als reactionsfähig erwiesen, bei welchen das gewöhnliche alkoholfreie Alkoholat völlig unwirksam war. Die ganze Reaction gewann hierdurch um so mehr an Interesse.

Die zuerst räthselhafte Bildung einer Säure, in Folge der Einwirkung von alkohol- und wasser-freiem Natriummethylat auf Bromcampher, klärte sich mit einem Schlage auf, als gefunden wurde, dass die nämliche Säure nicht allein aus dem bei 76° schmelzenden, durch die directe Umwandlung in Camphocarbonsäure<sup>1)</sup> schon längst als Orthoverbindung charakterisirten Bromcampher, sondern, und zwar in noch viel besserer Ausbeute, auch aus dem bei 61° schmelzenden  $\alpha$ -Dibromcampher zu erhalten ist.

Die Umsetzung zwischen Natriummethylat und *o*-Bromcampher resp.  $\alpha$ -Dibromcampher vollzieht sich nämlich nach folgenden merkwürdigen Bildungsgleichungen:



Die saure Verbindung ist also nichts anderes, als Claisen's Oxy-methylencampher, der nach diesen beiden Verfahren sehr leicht gewonnen wird.

Während der nach beiden Bildungsgleichungen zugleich entstehende Methylalkohol leicht durch Destillation der Reactionspro-

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3381 [1891].

ducte nachzuweisen ist, entwickelt sich der nach Gleichung I nascierende Wasserstoff nicht, sondern wird zur Reduction eines Theiles des Bromcamphers benutzt, wodurch eben in diesem Falle die Ausbeute an Oxymethylencampher erheblich geringer wird als bei Anwendung von Dibromcampher.

Die Synthese des Oxymethylencamphers aus dem bei 61° schmelzenden sogenannten  $\alpha$ -Dibromcampher — nach Gleichung II — bildet, wie ersichtlich, zugleich eine Ortsbestimmung für die beiden Bromatome, welche hiernach in der Biorthostellung fixirt sind.

Auch der durch Einleiten von Chlor in alkoholische Campherlösung erhältliche, bei 93° schmelzende, sogenannte  $\beta$ -Chlorcampher kann nach dem erwähnten Verfahren leicht in Oxymethylencampher übergeführt werden. Obwohl dieses Chlorderivat auch schon als *o*-Verbindung bezeichnet wurde, so entbehrte doch diese Benennung bisher der exacten, experimentellen Begründung. Dieselbe ist nun durch die Umwandlung des Körpers in Oxymethylencampher, welche ja nur bei einem Orthoderivat möglich ist, beigebracht.

Ein von mir ad hoc aus Oxymethylenmenthon resp. Bromformylmenthon,  $C_8H_{16} \begin{matrix} \text{CBr} \cdot \text{CHO} \\ \text{CO} \end{matrix}$ , mittels Alkalien dargestelltes, bisher unbekanntes Brommenthon<sup>1)</sup>, welches durch diese Synthese als Orthoderivat charakterisirt ist, lässt sich ebenfalls mittels Natriummethylat in eine Oxymethylenverbindung überführen, nämlich wieder in Oxymethylenmenthon zurückverwandeln, wodurch also die Constitution dieses Brommenthons als Orthoverbindung,  $C_8H_{16} \begin{matrix} \text{CHBr} \\ \text{CO} \end{matrix}$ , noch weiter bestätigt wird.

Während nun, wie oben erörtert, der  $\alpha$ - oder *o*,*o*-Dibromcampher vom Schmp. 61° sich mit Natriummethylat glatt in Oxymethylencampher umsetzt, liefert der von Swarts<sup>2)</sup> entdeckte, isomere  $\beta$ -Dibromcampher, Schmp. 114.5°, weder Oxymethylencampher noch Bromoxymethylencampher. Hiernach befindet sich in diesem  $\beta$ -Dibromcampher, welcher aus  $\alpha$ - oder *o*,*o*-Dibromcampher durch Umlagerung mittels Bromwasserstoff unter Druck entsteht, keines der beiden Bromatome mehr in Orthostellung wie im  $\alpha$ -Isomeren. In Uebereinstimmung mit diesem Befunde stehen die Beobachtungen von Kachler und

<sup>1)</sup> Vergl. eine demnächst folgende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Th. Swarts, l'Institut 1866, 287; Zeitschr. f. Chem. 1866, 628; Bull. soc. chim. [2] 7, 498 [1866]; Jahresber. der Chem. 1866, 622; diese Berichte 15, 1622, 2135 [1882].

Spitzer<sup>1)</sup>, wonach der  $\beta$ -Dibromcampher weder durch alkoholisches Kali in *o*-Bromcampher, noch durch Natrium und Kohlendioxyd in Camphocarbonsäure übergeführt werden kann, während beide Körper aus dem isomeren  $\alpha$ -Dibromcampher auf diese Weise gebildet werden.

Aus allem Vorstehenden ergibt sich, dass diese neuen Synthesen der Oxymethylenverbindungen — aus Halogenproducten — auch als diagnostische Hilfsmittel, zur Ortsbestimmung für die Halogene, von Werth sind. Nur solche Monohalogen- und Dihalogen-Verbindungen scheinen nach den bisherigen Befunden befähigt in Oxymethylenverbindungen übergeführt zu werden, in welchen sich die Halogenatome in Orthostellung zu einer acidificirenden Gruppe (z. B. CO-Gruppe) befinden.

## II. Einwirkung von activirtem<sup>2)</sup> Natriummethylat auf *o,o*-Dibromcampher.

In einem Rundkolben von ca. 2 L Inhalt, welcher in ein Luftbad eingehängt ist, befindet sich, in ungefähr  $1\frac{1}{4}$  L Benzol, Toluol oder Xylol eingebettet, das aus 69 g Natrium (3 At.) bereitete activirte Natriummethylat. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung die Stopfbüchse des Rührwerkes<sup>3)</sup> luftdicht hindurchgeführt ist, während die andere Bohrung mit einem durch Natronkalk verschlossenen Rückflusskühler in Verbindung steht. Man erhitzt zum gelinden Sieden, setzt das mit einem kräftigen Motor gekuppelte Rührwerk in Thätigkeit und lässt dann eine warme Lösung von 310 g (1 Mol) trockenem *o,o*-Dibromcampher (Schmp.  $61^{\circ}$ ) in ca.  $\frac{1}{4}$  L Benzolkohlenwasserstoff rasch einfließen. Der Kolbeninhalt färbt sich gelblich, wird trübe, und nach ungefähr 15–30 Minuten — je nach der eingehaltenen Temperatur — erfolgt eine heftige Reaction, indem sich fast plötzlich ein dicker Brei bildet, durch den sich das Rührwerk kaum noch hindurch arbeiten kann. In diesem Augenblicke stellt man sofort das Erhitzen ein, während das Rührwerk in Gang bleibt, bis die Masse nahezu erkaltet ist. Die Höhe der Ausbeute hängt wesentlich von der rechtzeitigen Unterbrechung der Reaction ab. Bei zu langem Erhitzen wird der Brei dünnflüssiger und die Ausbeute sinkt.

<sup>1)</sup> J. Kachler und F. V. Spitzer, Monatshefte 3, 205 [1882]; diese Berichte 15, 1343, 2336 [1882]; 16, 2311, 2524 [1883]

<sup>2)</sup> Als »activirtes« Natriummethylat bezeichne ich im Folgenden der Kürze halber das nach meinem in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Verfahren dargestellte alkoholfreie Alkoholat, zum Unterschied von dem wie üblich bereiteten.

<sup>3)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 37, 923 [1904].

Die völlig erkaltete Masse wird mit möglichst wenig Eiswasser so lange durchgeschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Der Benzolkohlenwasserstoff wird abgehoben und die wässrige Lösung erforderlichen Falls mit wenig Aether bis zur völligen Klärung ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung enthält den gesammten Oxymethylencampher als leicht lösliches Natriumsalz, das Benzol enthält die nicht sauren Nebenproducte der Reaction.

Wird der Benzolkohlenwasserstoff destillirt, so hinterbleibt ein geringer, nicht näher untersuchter, krystallinischer, zum Theil mit Wasserdämpfen flüchtiger, zum Theil nicht flüchtiger Rückstand, welcher unter anderem Campher und vielleicht auch Borneol und Campherpinakon enthält.

Die wässrige, alkalisch reagirende Lösung wird, um bei der nachfolgenden Behandlung das Schäumen und das Durchbrechen des Filters zu verhüten, mit reiner, concentrirter Salzsäure fast neutralisirt, zur Verjagung des aufgenommenen Aethers ein Luftstrom durchgesaugt und über ein genässtes Filter in mit Eis versetzte concentrirte Salzsäure gegossen. Es scheidet sich sogleich ein flockiger, bald krystallinisch werdender, schwach gelblich gefärbter Niederschlag ab, welcher aus dem Oxymethylencampher besteht. Das noch in Lösung Bleibende (Löslichkeit ca. 2 Promille) wird mit eisenfreiem Kochsalz ausgesalzen. Rohausbeute an lufttrocknem Oxymethylencampher ungefähr 90 pCt. der theoretischen Menge.

Zur Reinigung wird das Rohproduct sehr langsam mit Wasserdampf durch einen weiten Kühler destillirt. Die weissen Parthien des Destillats sind schon beinahe ganz rein und schmelzen nach dem Trocknen gegen 80°. Die letzten, gelblichen Parthien werden durch Abpressen und nochmalige Dampfdestillation ebenfalls farblos. Aus dem Rohproduct erhält man so ca. 85 pCt. rein weiss. Im Destillationskolben bleibt ein geringer, harziger Rückstand.

Zur völligen Reinigung hat sich die Krystallisation nach folgendem Verfahren am besten bewährt:

150 g mit Wasserdampf destillirter Oxymethylencampher wurden mit 200 ccm 96 procentigem Sprit gelöst, dann 300 ccm Wasser zugegeben und auf dem Wasserbade das Ganze wieder in Lösung gebracht. Beim Abkühlen unter heftigem Schütteln erstarrt das in feinen Oeltröpfchen ausfallende Product nach kurzer Zeit krystallinisch. Dabei wurden sofort 60 pCt. zurückerhalten; aus dem Filtrat konnten durch Zusatz von 250 ccm Wasser noch 15 pCt. rein gewonnen werden. Das abermalige Filtrat wird mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und titrirte Natronlauge bis zur folgenden Röthung einfließen gelassen. Alsdann giebt man die entsprechende Menge ( $\frac{1}{2}$  Mol) Chlorcalciumlösung hinzu, lässt den sich nur allmählich bildenden Nieder-

schlag des Calciumsalzes absitzen und giesst die Mutterlauge ab. Aus dem ausgewaschenen Salz wird durch Umsetzung mit der berechneten Menge reiner Salzsäure der Rest des Oxymethylenamphers gewonnen, welcher ebenfalls rein ist.

Aus Alkohol in der angegebenen Weise krystallisirter Oxymethylenampher bildet hübsche Schüppchen, welche, wenn nicht ganz eisenfreies Wasser zur Fällung benutzt wurde, einen schwachen Stich in's Röthliche besitzen. Das auf diesem Wege krystallisirte und gut getrocknete Präparat zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus; es hält sich in gut schliessenden Glasflaschen Jahre lang unverändert.

Die Identität des so erhaltenen, mit dem von Claisen<sup>1)</sup> aus Natriumcampher und Ameisensäureester dargestellten Oxymethylenampher ist in Anbetracht der Merkwürdigkeit der neuen Bildungsweise selbstverständlich auf das genaueste geprüft und mit voller Sicherheit festgestellt worden, was in Folge der klassischen Charakterisirung des Körpers durch Claisen eine leichte Aufgabe war.

Ich möchte erwähnen, dass auch der nach den neuen Methoden gewonnene Oxymethylenampher keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt und sich also in dieser Beziehung ebenfalls genau so wie der nach dem älteren Verfahren dargestellte verhält. Eine mir zum Vergleiche von meinem Freunde Claisen mit gewohnter Gefälligkeit übersandte Probe, frisch umkrystallisirt, sinterte wie meine Präparate schon um ca. 80<sup>o</sup> und war erst bei ca. 85<sup>o</sup> völlig geschmolzen. Auch zeigten alle Präparate das merkwürdige Verhalten, dass sie, ein Mal in der Capillare geschmolzen, dann immer bleibend um ca. 10<sup>o</sup> niedriger schmolzen.

Das vorher erwähnte, von mir analysirte Calciumsalz krystallisirt in mikroskopisch feinen Nadeln und besitzt die normale Zusammensetzung  $(C_{11}H_{15}O_2)_2Ca$ . Auch das normale, nadelförmige Natriumsalz krystallisirt wasserfrei und ebenso das neutrale, in dunkel olivengrünen Nadelchen<sup>2)</sup> vom Schmp. 166—167<sup>o</sup> anschliessende Kupfersalz.

### III. Einwirkung von activirtem Natriummethylat auf *o*-Brom- und *o*-Chlor-Campher.

Bei Anwendung von *Camphora monobromata officin.* (Schmp. 76<sup>o</sup>) werden auf 1 Mol dieses Körpers 2 Mol Natriummethylat genommen und im Uebrigen so wie vorher beschrieben verfahren. Die Reaction erfolgt nicht ganz so rasch und stürmisch, aber

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. math.-phys. Kl. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. 20, 445 [1890]; Ann. d. Chem. 281, 314 [1894].

<sup>2)</sup> Nicht Blättern, wie diese Berichte 37, 764 [1904] irrthümlich angegeben ist.

ebenfalls fast plötzlich. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle nur gegen 50 pCt. der Theorie an lufttrocknem Rohproduct. Es ist wichtig hervorzuheben, dass die Reaction schon beim Siedepunkte des Benzols glatt von statten geht, nicht nur in Toluol oder Xylol. Niedriger als Benzol siedende Medien sind dagegen nicht anwendbar, weil alsdann die erforderliche Reactionstemperatur nicht erreicht wird.

Der durch Einleiten von Chlor in alkoholische Campherlösung erhältliche, sogenannte  $\beta$ -Chlorcampher, welcher bei  $93^{\circ}$  schmilzt, kann ebenfalls in Oxymethylencampher übergeführt werden. Während sich die Reaction im Schoosse von siedendem Xylol glatt und unter den oben geschilderten Erscheinungen vollzieht, erreicht die Ausbeute doch nur 30 pCt. der Theorie. Im Schoosse von Benzol dagegen erfolgt keine Breibildung, die Ausbeute ist minimal, ca. 3 pCt., und die Qualität schlecht.

#### IV. Ueber das Verhalten von Natriummethylat verschiedener Beschaffenheit.

In der Einleitung wurde schon erwähnt, dass in gewöhnlicher Weise, aus methylalkoholischem Natrium durch Abtreiben des Alkohols im Wasserstoffstrome bei  $200^{\circ}$ , dargestelltes Natriummethylat auf *o*-Bromcampher im Schoosse von Benzol garnicht reagirt. In siedendem Xylol erfolgt dagegen Einwirkung; dieselbe verläuft aber sehr langsam und unvollständig. Der gebildete Oxymethylencampher wird in schlechter Qualität erhalten und in einer Ausbeute, welche nur etwa ein Drittel der mittels activirtem Natriummethylat erzielten erreicht. Das bei hoher Temperatur gebildete alkoholfreie Natriummethylat ist also ein viel weniger actives Agens, als das nach meinem Verfahren bei gelinder Temperatur dargestellte. — Man wird an das einigermassen ähnliche Verhalten des wasserfreien Gypses erinnert, welcher durch hohe Temperatur ebenfalls inactivirt wird.

Lässt man anstatt alkoholfreien, das im Schoosse von Benzol dargestellte, krystallisirte Alkoholat  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $2\text{CH}_4\text{O}$  auf *o*-Bromcampher einwirken, so erfolgt weder eine heftige und plötzliche Reaction, noch eine Breibildung. Nach 5-stündigem Kochen besteht der Kolbeninhalt aus einer klaren, hellgelben Lösung, unter welcher sich krystallisirtes Bromnatrium in fast theoretischer Menge abgesetzt hat. Das vom Bromnatrium abfiltrirte Benzol enthält die übrigen Reactionsproducte in Lösung. Auf Zusatz von wenig Wasser geseht alles zu einer Gallerte (wohl Campher und Borneol), welche durch Schütteln wieder gelöst wird. Die wässrige Lösung liefert beim Aussäuern und Aussalzen ein nahezu weisses Krystallmehl von Oxymethylencampher, jedoch in einer Rohausbeute von nur ca. 17 pCt. — Die Reactionsgeschwindigkeit wächst mit der Siedetemperatur des ange-

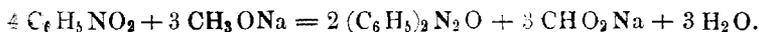
wandten Mediums, und damit auch die Ausbeute. Unter sonst gleichen Umständen beträgt die Rohausbeute, wenn im Schoosse von Toluol, 23. wenn in Xylol gearbeitet wird 26 pCt. der Theorie. — Die Ausbeute an Oxymethylencampher erreicht also bei Anwendung des Krystallalkoholates selbst im günstigsten Falle nur die Hälfte derjenigen, welche mit dem alkoholfreien, activirten Methylat erhalten wird — während die Menge der Reductionsproducte des Bromcamphers steigt.

Eingangs dieser Abhandlung wurde auch schon erörtert, dass man aus *o*-Bromcampher mittels 15-procentiger, methylalkoholischer Lösung von Natriummethylat den Oxymethylencampher nur in theilweis verharzter, syrupöser Form und schwer krystallisirend erhält. Die Rohausbeute an fester Verbindung beträgt nur ca. 5 pCt. der Theorie. Bei Anwendung von 8-procentiger Natriumäthylatlösung sinkt die Rohausbeute sogar auf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  pCt. — In methylalkoholischer Lösung wirkt das Natriummethylat auf den *o*-Bromcampher hauptsächlich als Reductionsmittel, indem Campher etc. gebildet wird.

Die reducirenden Eigenschaften alkoholischer Lösungen von Natriummethylat sind längst bekannt und den analogen Wirkungen des alkoholischen Kalis an die Seite zu stellen; sie finden ihre Erklärung in der Tendenz zur Bildung von ameisensaurem Salz. Aehnlich habe ich auch die Wirkungsweise des alkoholfreien, und speciell des activirten Natriummethylats auf die orthohalogenirten Ketone aufgefasst und dieser Auffassung durch die in der Einleitung formulirten Bildungsgleichungen Ausdruck gegeben. Das Merkwürdige und Interessante im Falle des alkoholfreien und insbesondere des activirten Natriummethylats ist aber der Umstand, dass der Rest  $>CH.ONa$  sich nicht in ameisensaures Salz umwandelt, sondern fast vollkommen dem dehalogenisirten Radical einverleibt wird, die Oxymethylengruppe bildend.

Zur Prüfung dieser Annahme: der Reductionswirkungen des alkoholfreien, activirten Natriummethylats, habe ich noch einige Versuche ad hoc angestellt.

Erhitzt man  $\frac{1}{10}$  Mol Nitrobenzol mit einem Ueberschuss ( $\frac{2}{10}$  Mol) in Xylol suspendirtem, activirtem Natriummethylat 7 Stunden zum Sieden, schüttelt hierauf mit Wasser und verdampft das Xylol im Vacuum, so hinterbleibt in quantitativer Ausbeute Azoxybenzol, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol den richtigen Schmp.  $35^{\circ}$  zeigte. Die Reduction erfolgt also in der That glatt nach der Gleichung:



Dagegen wird  $\alpha$ -Nitrocampher, Schmp. 100—101°, welchen ich der Güte meines verehrten Freundes W. H. Perkin sen. verdanke, durch Kochen mit activirtem Natriummethylat in Xylol durchaus nicht reducirt, überhaupt nicht verändert. Die Erklärung liegt in dem Umstande, dass der Nitrocampher, als starke Säure, wahrscheinlich dem Oxymethylenecampher analog constituirte:

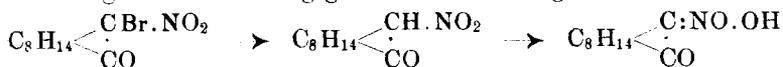


sich mit dem Natriummethylat sofort in xylolunlösliches Natriumsalz umsetzt, welches sehr beständig ist.

Auch Pinenhydrochlorid, Schmp. 125°, in Xylollösung wird durch anhaltendes Kochen mit activirtem Natriummethylat weder reducirt, noch sonstwie verändert.

Sehr leicht erfolgt dagegen die Reduction des aus *o*-Bromcampher, Schmp. 76°, mittels Salpetersäure erhaltlichen, sogenannten  $\alpha$ -Bromnitrocamphers. Ein schönes Präparat dieses Körpers, bei 105—106° schmelzend, hatte wieder Hr. Perkin die Freundlichkeit mir zur Verfügung zu stellen. 6 g dieser Verbindung, in Xylol gelöst, wurden mit 4.8 g activirtem Natriummethylat aufgeköcht, wobei sich fast momentan ein schwerer, weisser Niederschlag abschied, der sich bei weiterem Sieden noch vermehrte. Nach 7-stündiger Digestion wurde in Wasser gegossen, die klare, wässrig-alkalische Lösung vom Xylol getrennt und angesäuert. Es schied sich ein schwach gelblicher Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen 4 g wog und nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther schöne Krystallaggregate bildete, welche sich durch Schmp. (100.5—101.5°) und durch Mischprobe als  $\alpha$ - oder *o*-Nitrocampher herausstellten. Der  $\alpha$ -Bromnitrocampher, Schmp. 105—106°, ist durch diese Reaction, welche quantitativ verläuft, sich aber nicht zuverlässig formuliren lässt, als *o, o*-Verbindung charakterisirt.

Im vorliegenden Falle werden also nicht die Radicale Brom und Nitro durch den Oxymethylenrest  $>\text{CH.OH}$  ersetzt, sondern nur das lockerer gebundene Brom gegen Wasserstoff ausgetauscht:

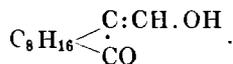


Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass in der That auch das alkoholfreie und speciell das activirte Natriummethylat in erstem Stadium als Reducionsmittel wirkt, jedoch milder als alkoholische Lösungen, und ohne die in diesem Falle stattfindenden Verharzungen (Aldehydharz etc.). Das activirte Natriummethylat wird daher wohl noch zu manchen anderen Zwecken als gelindes Reducionsmittel Anwendung finden können.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei noch erwähnt, dass auch im Schoosse von Benzol oder Xylol dargestelltes alkoholfreies Kaliummethylat sich in diesen Medien gegen Halogenecampher als activ und oxymethylenirend erwiesen hat. In Gegenwart von *o*-Bromcampher färbt sich die Mischung schon auf dem Wasserbade gelb, dann braun und roth, und Bromkalium scheidet sich fast momentan aus. Ebenso reagirt auch *o*-Chlorcampher. Die Robausbeuten an Oxymethylenecampher erreichen aber nur 20—25 pCt. der Theorie, und auch die Qualität ist weniger befriedigend als bei Anwendung von activirtem Natriummethylat.

### V. Einwirkung von activirtem Natriummethylat auf *o*-Brommenthon.

Das bisher unbekannte *o*-Brommenthon, dessen Darstellung in der Einleitung kurz erwähnt wurde und worüber ich in einer folgenden Abhandlung Näheres mittheilen werde, bildet ein auch unter vermindertem Druck (15—16 mm) nicht ganz unzersetzt zwischen 102—108° siedendes, farbloses Oel von der controllirten Zusammensetzung  $C_{10}H_{17}BrO$ . Mit Wasserdämpfen geht es fast unverändert über, ist aber ein wenig haltbarer, leicht Bromwasserstoff abgebender Körper. Die Umsetzung mit activirtem Natriummethylat in Xylol ist deshalb auch keine glatte, die Masse färbt sich beim Kochen sofort tief braun, und die durch Behandeln mit Wasser erhaltene, alkalische Lösung liefert beim Ansäuern und Ausäthern nur in geringer Ausbeute das flüssige, durch die Eisenchloridreaction (blauviolett, auf Zusatz von Natriumacetat rubinroth) charakterisirte Oxymethylenmenthon,



### VI. Einwirkung von activirtem Natriummethylat auf $\beta$ -Dibromcampher.

Den  $\beta$ -Dibromcampher habe ich mir nach dem von Kachler und Spitzer<sup>1)</sup> modificirten Verfahren von Swarts aus *o*-Bromcampher, Schmp. 76°, durch Erhitzen mit Brom in Druckröhren bei ca. 120° dargestellt. Man erhält auf diese Weise stets ein Gemenge des bei 61° schmelzenden  $\alpha$ - und des bei ca. 114° schmelzenden  $\beta$ -Dibromcamphers. Durch Krystallisation aus Alkohol oder durch

<sup>1)</sup> J. Kachler und F. V. Spitzer, Monatsh. 3, 205 [1882]; 4, 470 [1883]; diese Berichte 15, 1343 [1882]; 16, 2311 [1883].

Wasserdampfdestillation sind die beiden Isomeren trennbar, da die  $\alpha$ -Verbindung in Alkohol leichter löslich und mit Wasserdampf flüchtiger ist. Aus 50 g  $\alpha$ -Bromcampher erhielt ich 18 g bei 112–114° schmelzender, briefcouvertförmiger, rhombischer Tafeln, der Rest bestand aus  $\alpha$ -Dibromcampher. Den von Swarts angegebenen Schmp. 114.5° für den  $\beta$ -Dibromcampher habe ich nicht erreichen können. Auch ein anderes, mir von Hrn. W. H. Perkin sen. freundlichst überlassenes Präparat besass den von mir beobachteten Schmp. 112–114°, und bei derselben Temperatur schmolz die Mischprobe beider Präparate.

Der von mir, wie oben erwähnt, dargestellte  $\beta$ -Dibromcampher wurde mit activirtem Natriummethylat im Verhältniss 1 Mol. : 3 Mol. im Schoosse von Xylol erhitzt. Das Reactionsgemisch färbte sich nach kurzer Zeit dunkel, aber es trat auch nach 3-stündigem Kochen keine plötzliche Reaction oder Breibildung ein. Beim Erkalten setzte sich über dem am Boden abgeschiedenen Bromnatrium ein schleimiger, chocoladenbrauner Niederschlag ab. Die Reaction war also ganz anders verlaufen, als bei allen orthohalogenisirten Camphern.

Beim Versetzen mit Wasser schied sich eine beträchtliche Menge eines weder darin, noch in Xylol oder Aether löslichen, dunkelbraunen Harzes aus. Die geklärte wässrige Lösung lieferte beim Ansäuern eine braune Emulsion, die vollends ausgesalzen und in Aether aufgenommen werde. Beim Verdunsten desselben hinterblieb ein dunkles Oel, welches mit Wasserdampf destillirt wurde. Nur eine geringe Menge gelblichen und nicht erstarrenden Oeles ging über, während im Kolben ein dunkles Harz zurückblieb. Das dampfflüchtige Oel ist in Natronlauge löslich, mit Alkohol und Eisenchlorid liefert es nur eine schwache Rosafärbung und enthält noch Halogen. Jedenfalls liegt also eine Oxymethylenverbindung nicht oder nur in minimaler Menge vor, und die Umsetzung zwischen  $\beta$ -Dibromcampher und activirtem Natriummethylat verläuft nicht in einfacher Weise. Vielleicht enthält das erwähnte dampfflüchtige und alkalilösliche Oel, dessen Menge zur näheren Untersuchung nicht hinreichte, den von Kachler und Spitzer<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Dibromcampher durch Einwirkung von Alkalien gewonnenen sauren Körper, welchen sie als Oxycampher,  $C_{10}H_{16}O_2$ , ansprechen. Die nämlichen Resultate lieferte auch ein wiederholter Versuch mit dem von Hrn. Perkin herstammenden  $\beta$ -Dibromcampher.

<sup>1)</sup> loc. cit.; ferner diese Berichte 15, 2336 [1882]; 16, 2524 [1883]; Monatsh. 4, 643 [1883].

Bei den hier mitgetheilten Arbeiten wurde ich von den HHrn. Dr. G. van Oordt und Dr. M. Rüdiger vortrefflich unterstützt, und möchte denselben auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch bin ich wieder der Firma E. Merck in Darmstadt für ihre werthvolle Hülfe zu grossem Danke verpflichtet.

Heidelberg, April 1904.

### 308. A. Angeli: Neue Untersuchungen über Diazofettsäuren.

(Eingegangen am 2. Mai 1904.)

Die unter diesem Titel im letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> erschienene interessante Abhandlung von Th. Curtius und R. Müller veranlasst mich, zu bemerken, dass Betrachtungen, welche der von diesen Autoren (auf Seite 1264) aufgestellten Regel ähnlich sind, von mir schon vor 11 Jahren<sup>2)</sup> publicirt wurden. Dieselben beziehen sich ebenfalls auf den Einfluss, welchen die Gruppen CO und COOR auf die Beständigkeit der Diazoverbindungen ausüben, die durch Behandlung der primären Amine mit salpetriger Säure entstehen<sup>3)</sup>.

Ich will hinzufügen, dass meine Regel, die noch allgemeiner gehalten ist, seitdem durch die Untersuchungen von Curtius selber über das Aminoacetonitril<sup>4)</sup> und von v. Pechmann über die Aminomethandisulfosäure bestätigt wurde<sup>5)</sup>. Ich selbst habe neuerdings<sup>6)</sup> durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1261 [1904].

<sup>2)</sup> Das Diazoacetophenon ist von mir und nicht von Curtius und Thun zum ersten Male dargestellt worden, wie dies nach oben genannter Abhandlung scheinen könnte, in welcher — jedenfalls durch ein Versehen — auf S. 1264, Zeile 9 von oben, hinter »Diazoacetophenon« der Citatenhinweis <sup>6)</sup> statt <sup>7)</sup> sich findet. Bei dieser Gelegenheit möchte ich für die Geschichte der fetten Diazoverbindungen hervorheben, dass der Diazocampher, den ich aus dem Aminocampher von Claisen und Manasse durch Einwirkung von salpetriger Säure bereitet habe, sicher wohl mit dem Diazocampher, den R. Schiff und Meissen aus dem sogenannten Camphimid erhielten, identisch ist. Dieser Körper besitzt, wie ich und Rimini gezeigt haben, alle Eigenschaften der Diazoester und giebt wie diese Hydrazin. Die erste aliphatische Diazoverbindung wäre daher von R. Schiff und P. Meissen im Jahre 1881 in Modena dargestellt worden (Gazzetta chimica 11, 171).

<sup>3)</sup> Gazzetta chimica 23, II, 345.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 2489 [1898].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 2374 u. f. [1895].

<sup>6)</sup> Rendiconti Accademia Lincei, Vol. 13, S. 258 [1904].