

10. Weiterhin analysirten wir das β -Jodanthrachinon. Ueber die Analyse dieses Körpers sagt Kaufler¹⁾: »Das Jod ist äusserst fest gebunden, und da sich bei der Einwirkung von Salpetersäure sehr beständige Jodnitrokörper bilden, wurden zuerst bei der Analyse zu niedrige Resultate erhalten; erst bei Steigerung der Temperatur auf 400° tritt vollständige Zersetzung ein. Da der Körper unzersetzlich flüchtig ist, wurden auch bei der Halogenbestimmung durch Glühen mit Kalk unbefriedigende Resultate erhalten. Für das β -Bromanthrachinon gilt die gleiche Bemerkung.«

Auch diesen Körper konnten wir nach der Natriumsuperoxydmethode mit derselben Leichtigkeit, wie die vorher angeführten analysiren.

Zwei Analysen des übersandten Körpers gaben nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol übereinstimmende Resultate.

0.2013 g Sbst.: 0.1361 g AgJ. Gef. J 34.89. — 0.1095 g Sbst.: 0.0556 g AgJ. Gef. J 35.17.

Nach weiterer dreimaliger Krystallisation aus Alkohol wurden mit der Theorie übereinstimmende Resultate erhalten.

0.2034 g Sbst.: 0.1428 g AgJ. Gef. J 37.94. — 0.1074 g Sbst.: 0.0749 g AgJ. Ber. J 37.99. Gef. J 37.69.

Für die Uebersendung von Substanzen, die sich nach der Carius'schen Methode nur mit Schwierigkeit analysiren lassen, wären wir den HHrn. Fachgenossen²⁾ zu Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., U. S. A., Juni 1905.

429. St. Moycho und Fr. Zienkowski: Ueber das Methylcamphenilol.

(Eingegangen am 23. Juni 1905.)

Der durch die Grignard'sche Reaction aus Camphenilon entstehende Alkohol, welchem der Name Methylcamphenilol beigelegt worden ist, erwies sich bei der Untersuchung, deren Ergebnisse wir schon früher publicirt haben, als eine Verbindung, die dem Isoborneol sehr nahe steht und doch von diesem Alkohol verschieden ist. Zu diesem Schlusse sind wir nicht nur auf Grund der Verschiedenheit der physikalischen Con-

¹⁾ Felix Kaufler, diese Berichte 37, 59 [1904]. Hrn. Kaufler möchten wir auch an dieser Stelle bestens für die Uebersendung des β -Jodanthrachinons danken.

²⁾ Die Firma F. Köhler, Leipzig, Josephinenstr. 35, hat auf meinen Wunsch die Anfertigung der zur Analyse nöthigen vernickelten Eisentiegel übernommen, und versendet sie zum Preise von 2,50 Mk. In Amerika versendet sie Mr. Gibson, Case School of Applied Science, Cleveland, Ohio.

stanten der beiden Körper gelangt, sondern vor allem auf Grund eines ganz verschiedenen Verhaltens bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung. Während Isoborneol der Oxydation unter diesen Bedingungen schon in der Kälte spielend leicht unterliegt, findet die Oxydation des Methylcamphenilols in der Kälte fast garnicht statt, und erst beim Erwärmen wird der Alkohol angegriffen. In Folge der geringen Menge des Methylcamphenilols, die uns zur Verfügung stand, konnten wir damals den Verlauf der Oxydation nur äusserlich beobachten, weil es unmöglich war, Oxydationsproducte zu isoliren und zu untersuchen¹⁾. Deshalb haben wir jetzt unternommen den Alkohol der Oxydation mit CrO_3 zu unterwerfen. 10 g Methylcamphenilol, welches wir vorher mit Hydroxylaminchlorhydrat 6 Stunden erwärmten, um jede Spur von Camphenilon zu entfernen, wurden in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung eine concentrirte wässrige Lösung von 20 g CrO_3 (4 At. O) tropfenweise zugefügt. Die Reaction verlief nicht besonders schnell, obwohl das Reactionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Natürlich geht sie unter diesen Umständen zu weit, und während der eine Theil des Alkohols unangegriffen bleibt, wird der angegriffene Theil zu niedrigeren Oxydationsstufen aboxydirt. Nachdem der Kolbeninhalt neutralisirt worden war, wurden davon neutrale Oxydationsproducte mit Wasserdampf abgeblasen und mit Semicarbazidchlorhydrat in Eisessiglösung nach üblicher Methode auf Semicarbazon verarbeitet. Bei der Krystallisation des entstandenen Niederschlages (ca. 3.8 g) aus Essigäther erwies sich sofort, dass wir hier mit zwei Semicarbazonen zu thun haben. Das eine krystallisirte in feinen Nadelchen, die ganz dem Camphersemicarbazon ähnlich waren, und schmolz bei 231° . Durch Erwärmen mit H_2SO_4 wurde aus diesem Semicarbazon Campher von dem Schmp. 173° regenerirt. Das Oxim dieses Ketons schmolz bei 117.5° und besass die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOH}$.

0.1951 g Sbst.: 0.5112 g CO_2 , 0.1809 g H_2O .

Ber. C 71.86, H 10.18.

Gef. » 71.46, » 10.30.

Neben diesem Carbazon wurde noch ein anderes beobachtet, das in schönen glänzenden Blättchen aus Essigäther ausfiel und ganz dem Semicarbazon des Camphenilons ähnlich war. Es schmolz jedoch bei $215\text{--}216^\circ$, also etwas niedriger, als das reine Semicarbazon des Camphenilons, für welches Jagelki den Schmp. $222\text{--}223^\circ$ und Bouveault und Blanc²⁾ sogar 243° angeben. Das aus diesem

¹⁾ Mit Semicarbazid lieferten die mit Wasser-Dampf abgeblasenen Producte keinen Niederschlag.

²⁾ Compt. rend. 140, 94.

Semicarbazon regenerirte Keton besass einen campherartigen Geruch, war aber kein Campher, weil es bei 113—115^o schmolz. Da das aus diesem Keton bereitete Oxim von einem anhaftenden Oel nicht gereinigt werden konnte, so gelang es uns weder den Schmelzpunkt zu nehmen noch die Zusammensetzung zu bestimmen. Es lässt sich also nicht entscheiden, ob wir hier mit einem einheitlichen Keton (Fenchocamphoron?), oder mit einem Gemisch von Campher und Camphenilon zu thun haben. Für eine weitere Untersuchung reichte die Substanz nicht aus, weil die Trennung der beiden Semicarbazone mit grossem Verluste verbunden war. Jedenfalls ist es merkwürdig, dass unter den Oxydationsproducten des Methylcamphenilols kein Camphenilon gefunden ist, obwohl nach dem Schema der Oxydation tertiärer Alkohole lediglich dieses Keton zu erwarten war.

Die Ergebnisse dieser Oxydation sind insofern wichtig, als es uns gelungen ist den ersten thatsächlichen Beweis zu erbringen, dass ein tertiärer Terpenalkohol sich unter Umlagerung zu einem Keton mit derselben Anzahl der Kohlenwasserstoffatome oxydiren lässt. Bekanntlich hat schon Wagner diese Vermuthung gelegentlich der Oxydation des Isoborneols ausgesprochen. Da die tertiäre Natur des Isoborneols endgültig noch nicht bewiesen ist und da dem Methylcamphenilol die Wagner'sche Isoborneolformel wahrscheinlich zukommt, so ist auch für die Erklärung der Oxydation des Methylcamphenilols zum Campher die Wagner'sche Interpretation anwendbar. Saure Producte, welche bei der Oxydation des Methylcamphenilols entstanden, waren ölig, und wegen ihrer unerquicklichen Consistenz musste man auf ihre nähere Untersuchung verzichten.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die Oxydation des Methylcamphenilols etwas anders verläuft, wie die Oxydation des Isoborneols haben wir es unternommen die beiden Camphene, welche durch Dehydration aus diesen Alkoholen entstehen, in derselben Hinsicht zu vergleichen. Im Gegensatz zu dem »Camphen aus Isoborneol«, welches aus isomeren Kohlenwasserstoffen entsteht und verschiedene den beiden ungesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechende Oxydationsproducte liefert, sollte von vornherein das Camphen aus Methylcamphenilol einheitlich sein und sich nur zu Camphenglykol, Camphenylsäure und Camphenilon oxydiren lassen. Die Vermuthung entspricht der Wirklichkeit jedoch nicht vollkommen, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist.

Methylcamphenilol wurde mit 30-procentiger Schwefelsäure dehydratirt und das daraus entstandene Camphen über Natrium destillirt. Der Siedepunkt lag bei 157—158^o, also etwas tiefer, als der des Camphens aus Isoborneol. Die Oxydation wurde mit Kaliumper-

manganat (3 At. O) in wässriger Lösung ausgeführt. Aus 10 g Camphen wurde neben dem Camphenilol, welches mit dem unangegriffenen Camphen abgeblasen und mit Hilfe des Semicarbazids nachgewiesen wurde, ca. 2 g Camphenilsäure erhalten, die bei 172° schmolz und die richtige Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ besass.

0.1605 g Sbst.: 0.3826 g CO_2 , 0.1257 g H_2O .

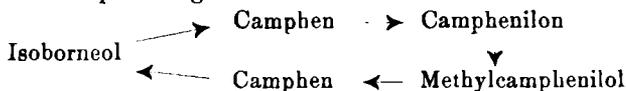
$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.22, H 8.69.

Gef. » 65.01, » 8.70.

Nach der Isolirung der Camphenylsäure blieb eine nicht erhebliche Menge von einem Oel zurück, das nach einigen Tagen zum Theil erstarrte. Die vom Oele getrennten Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt und schmolzen zwischen 110—120°. Der Schmelzpunkt einer kleinen Portion, die mit Salpetersäure erwärmt und dann umkrystallisirt wurde, war der der Camphencamphersäure (136°); die Krystalle waren auch den Krystallen der genannten Säure ähnlich. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes auch die Camphencamphersäure entsteht, obwohl das aus der nicht mit Salpetersäure gereinigten Portion der Säure bereitete Silber-Salz einen etwas zu niedrigen Silbergehalt zeigte (51.43 pCt. statt 52.17 pCt.). Die Menge der Camphencamphersäure tritt also gegen die der Camphenylsäure sehr zurück, während bei der Oxydation des Camphens aus Isoborneol das Verhältniss gerade umgekehrt ist. Daraus schliessen wir, dass die quantitative Zusammensetzung der beiden Camphene aus Isoborneol und Methylcamphenilol verschieden ist, obwohl die Componenten dieselben zu sein scheinen.

Die Entstehung der beiden Säuren aus dem Camphen aus Methylcamphenilol ist in Anbetracht der oben angeführten Umlagerung des Methylcamphenilols bei der Oxydation nicht befremdend.

Ferner haben wir beobachtet, dass Camphen aus Methylcamphenilol sich leicht nach der Walbaum'schen Reaction in Isobornylacetat umwandeln lässt. 1 g Camphen wurde mit 3 g Eisessig und etwas Schwefelsäure bei 60° erwärmt. Das isolirte Acetat lieferte nach dem Verseifen das wahre Isoborneol (Schmp. 212°). Damit ist also ein Kreisprocess geschlossen:



Warschau, 16. Juni 1905.