

glucin zugrunde liegt¹⁾, das Zusammenschweißen der Kerne ausbleiben würde, besonders wenn man bedenkt, daß zur Oxydation von Katellagsäure aus Protocatechusäure konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel in Verwendung kam. (A. G. Perkin und Nierenstein.)

1 g Quebrachogerbstoff (nach Trimble), in 30 ccm Eisessig und 1 g Kaliumpersulfat in 10 ccm Eisessig gelöst, wurden unter lebhaftem Kochen mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt und das Reaktionsprodukt in viel Wasser gegossen. Das sich hierbei abscheidende Produkt wurde mit Alkohol digeriert und der Zinkstaubdestillation unterworfen. Das übergehende Öl erstarrte und ergab nach einigem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne fluoreszierende Schuppen. Schmp. 211° (Anthracen 213°). Mit Pikrinsäure in Benzollösung versetzt: Schmp. 169°.

$C_{14}H_{10}$. Ber. C 94.38, H 5.62.

Gef. » 94.81, » 6.01.

Um auf den eventuell genetischen Zusammenhang mit Rufigallussäure hinzuweisen, wird für das Oxydationsprodukt einstweilen der Name Rufiquebrachosäure vorgeschlagen. Auch das Phlophaphen des Quebracho gab bei der Zinkstaubdestillation allem Anschein nach Anthracen, Schuppen Schmp. 208°.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

The Biochemical Department, The University of Liverpool.

663. J. Houben und Hans Doescher: Über den Hydro-pinen-carbonsäurealdehyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. November 1907.)

Die von dem einen von uns vor längerer Zeit begonnene vergleichende Untersuchung von Abkömmlingen des Pinenhydrochlorids und Bornylchlorids einerseits und des Isobornylchlorids andererseits ging davon aus, die genannten Chloride in ihre Magnesiumverbindungen und diese mittels Kohlensäure und Sauerstoff in die entsprechenden Carbonsäuren bzw. Alkohole zu verwandeln²⁾. Da sich diese Reaktionen alle bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschluß von Wasser und stark wirkenden Reagenzien vollziehen lassen, schienen die so zu gewinnenden Derivate zu einer Vergleichung mit einander behufs Rückschluß auf die Konstitution der Ausgangsprodukte beson-

¹⁾ M. Nierenstein, Chem. Zentralblatt 1906, I, 1893, II, 1221.

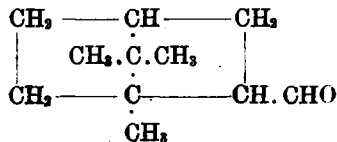
²⁾ J. Houben und L. Kesselkaul, diese Berichte 35, 3696 [1902]. -- J. Houben, diese Berichte 38, 3800 [1905]; 39, 1700 [1906].

sonders geeignet. Ausführliche Mitteilungen über diese Untersuchungen hoffen wir in nächster Zeit zu machen. Im folgenden soll zur **Wahrung** unserer Priorität, da verschiedene Forscher ebenfalls über **Derivate** der genannten Magnesiumverbindungen zu arbeiten begonnen haben¹⁾, über die Darstellung eines interessanten Aldehyds berichtet werden, den wir auf einfache Weise aus Pinenchlorhydrat gewonnen und dessen Abkömmlinge zur Vergleichung mit den entsprechenden Verbindungen aus Bornyl- und Isobornylchlorid noch besser geeignet erscheinen, als die verschiedenen, inzwischen von uns dargestellten Derivate der zugehörigen Carbonsäuren.

Schon vor einigen Jahren hat der eine von uns²⁾ kurz Untersuchungen berührt, die — unabhängig von Böis³⁾ und Bouveault⁴⁾ unternommen — bezweckten, den Metallhalogenrest der Organomagnesiumverbindungen durch die Aldehydgruppe CHO zu ersetzen. Es gelang dabei auch, durch Einwirkung von Methylformanilid auf Hydropinenmagnesiumchloridlösung in kleiner Menge eine Substanz von aldehydartigen Eigenschaften zu gewinnen⁵⁾. Wir haben inzwischen das Verfahren soweit verbessern können, daß der Aldehyd eine leicht und schnell zugängliche Verbindung geworden ist. Methylformanilid, das zu diesen und ähnlichen Reaktionen ganz allgemein mit Vorteil zu benutzen ist, stellten wir uns durch 6-stündiges Kochen von Methylanilin und wasserfreier Ameisensäure her. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck destilliert. So erhält man es als schwach gelbliches Öl vom Sdp. 263° bei gewöhnlichem, 121° bei vermindertem Druck (11 mm) in nahezu theoretischer Ausbeute.

Zur Darstellung von

Hydropinen-carbonsäurealdehyd,



stellt man in bekannter Weise⁶⁾ aus 50 g Pinenchlorhydrat, 7 g Magnesiumspänen und 50—60 ccm absolutem Äther unter Anregung

¹⁾ Barbier und Grignard, Bull. [3] 31, 840 [1904]. — A. Hesse, diese Berichte 39, 1127 [1906]. — W. Borsche und W. Lange, diese Berichte 39, 2346 [1906].

²⁾ J. Houben, diese Berichte 37, 490 [1904].

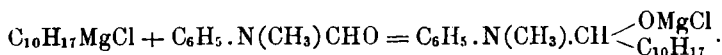
³⁾ Compt. rend. 137, 573.

⁴⁾ Compt. rend. 137, 987.

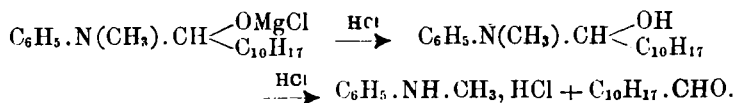
⁵⁾ Hrn. Bouveault bereits Ende 1903 brieflich mitgeteilt. J. H.

⁶⁾ J. Houben, diese Berichte 38, 3800 [1905].

der Reaktion mit geringen Mengen einer fertigen Lösung von Hydropinenmagnesiumchlorid oder Ähnlichem eine Hydropinenmagnesiumchloridlösung her und kocht dieselbe 8 Stunden lang am Rückflußkühler mit der äquimolekularen Menge Methylformanilid. Zutritt von Feuchtigkeit und Sauerstoff zur Reaktionsflüssigkeit ist nach Möglichkeit zu verhindern. Es vollzieht sich langsam folgende Reaktion:



Die gebildete Magnesiumverbindung geht mit Salzsäure in Methyl-anilinchlorhydrat und Hydropinencarbonsäurealdehyd über:



Man zersetzt daher die Reaktionsflüssigkeit zunächst mit Eis, dann mit verdünnter Mineralsäure, hebt die den Aldehyd enthaltende obere Schicht ab und schüttelt sie im Scheidetrichter mit Bisulfitlauge. Sehr bald beginnt die Abscheidung großer Krystallblätter, die in einer Menge von 23—24 g aus 50 g Pinenchlorhydrat gewonnen werden können. Zur vollständigen Abscheidung läßt man zweckmäßig unter Erneuerung der Bisulfitlauge (nach 24 Stunden) 2 Tage stehen. Die

Bisulfitverbindung

stellt in reinem Zustande fettartig anzufühlende gelbliche Blättchen dar, die sich beim Erhitzen zersetzen, in Äther nicht, in Alkohol sehr wenig löslich sind. Wasser löst sie sofort auf unter Abscheidung dicker, weißer Klumpen freien Aldehyds. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung wird die Zersetzung vollständig. Der

freie Aldehyd

ist eine weiße, intensiv nach Campher riechende, krümlige Masse, die außerordentlich oxydabel und mit Wasserdampf sehr flüchtig ist. Der Schmelzpunkt liegt jedenfalls über 120°, konnte aber bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden, da die Einwirkung der Luft denselben sofort bedeutend zu erniedrigen scheint. Das ist auch der Grund, weshalb wir bis jetzt bei den Analysen der Verbindung noch keine gut stimmenden Werte erhielten. Die Ausbeute betrug ca. 16 g.

Zur Charakterisierung des Aldehyds haben wir verschiedene Derivate dargestellt, zunächst das

Oxim, $C_{10}H_{17}.CH:NOH$,

das sich bequem direkt aus der Bisulfidverbindung gewinnen läßt, wodurch eine Oxydation des Aldehyds, die bei einer Isolierung desselben kaum vermieden werden kann, verhindert wird.

10 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 12 g gepulverte Bisulfidverbindung, sodann unter Eiskühlung eine Lösung von 16 g Ätznatron in 20 ccm Wasser gegeben, 50 ccm Alkohol zugesetzt und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Alsdann wurde der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und unter Kühlung mit Eis 50 ccm verdünnte Salzsäure zugegeben, ausgeäthert und die mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung konzentriert, der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es wurden so 5 g Oxim vom Sdp. 143° bei 13 mm Druck und dem Schmp. $60-61^{\circ}$ erhalten. Die Verbindung krystallisiert aus Petroläther in Nadelchen und ist in den meisten organischen Flüssigkeiten sehr leicht löslich. Ihr Geruch erinnert etwas an den des Campheroxims.

0.1394 g Sbst.: 0.3717 g CO_2 , 0.1305 g H_2O . — 0.1241 g Sbst.: 0.3310 g CO_2 , 0.1178 g H_2O . — 0.1627 g Sbst.: 11.2 ccm N (22° , 752 mm).

$C_{11}H_{19}NO$. Ber. C 72.86, H 10.57, N 7.75.

Gef. » 72.72, 72.74, » 10.48, 10.62, » 7.72.

Das Oxim liefert bei 3-stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid einen aus Alkohol sowie Eisessig krystallisierenden Körper, in dem wir das Cyanid der Hydropinencarbonsäure oder die Acetylverbindung des Oxims vermuten. Diese Verbindung wird noch näher untersucht.

Das

Semicarbazon, $C_{10}H_{17}.CH:N.NH.CO.NH_2$,

läßt sich ebenfalls sehr leicht direkt aus der Bisulfidverbindung des Aldehyds gewinnen.

5 g gepulverte Bisulfidverbindung und 1.4 g Semicarbazidchlorhydrat wurden in Wasser gelöst und die Lösung bis zum Sieden erwärmt. Das Semicarbazon schied sich sofort in einer Menge von 2 g aus, während sich ca. 2.5 g berechnen. Es ist sehr schwer löslich in Petroläther und Ligroin und krystallisiert aus 60-prozentigem Weingeist oder aus Benzol in Nadelchen. Sein Schmelzpunkt wurde zu 220° gefunden (Erhitzen im Capillarröhrchen).

0.1530 g Sbst.: 0.3614 g CO_2 , 0.1298 g H_2O . — 0.1457 g Sbst.: 23.8 ccm N (18° , 761 mm).

$C_{12}H_{21}N_3O$. Ber. C 64.49, H 9.48, N 18.86.

Gef. » 64.42, » 9.49, » 18.89.

Über die entsprechenden Verbindungen aus Isobornylchlorid, die auf ganz analoge Weise entstehen, berichten wir demnächst.