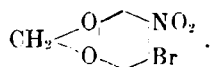


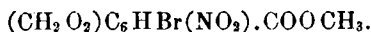
die Nitrogruppe an die Stelle des Carboxyls eintritt, so daß dem erhaltenen Produkte folgende Konstitutionsformel zukommt:



Der Körper krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Nadelchen, die bei 87° schmelzen. Er ist in Alkalien und Sodalösung unlöslich, etwas löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig.

Nitrierung des Brompiperonylsäure-methylesters.

Unter denselben Nitrierungsbedingungen erhält man aus dem Brompiperonylsäure-methylester eine Mononitroverbindung,



Gelbe Nadelchen (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 131°. Etwas löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol und in Äther.

0.1676 g Sbst.: 6.7 ccm N (16°, 736 mm).

$\text{C}_9\text{H}_5\text{BrNO}_6$. Ber. N 4.61. Gef. N 4.51.

Durch Reduktion dieser Verbindung mittels Schwefelammonium in alkoholischer Lösung entsteht der entsprechende Amino-brompiperonylsäure-methylester, $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{HBr}(\text{NH}_2).\text{COOCH}_3$.

0.1731 g Sbst.: 0.2494 g CO_2 , 0.0490 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_5\text{BrNO}_4$. Ber. C 39.42, H 2.92.

Gef. > 39.29, > 3.15.

Der Körper krystallisiert aus heißem Wasser in grauweißen Nadeln, die bei 92° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und kochendem Wasser.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

216. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XVII.

(Eingegangen am 22. April 1910.)

In unserer 13ten Mitteilung¹⁾ deuteten wir zum Schluß an, daß wir beschäftigt wären, die Einwirkung des Lichts auf Campher und Fenchon zu untersuchen; in der vorliegenden Mitteilung veröffentlichen wir nun unsere bis jetzt erhaltenen Resultate, die wir indessen als noch nicht völlig beendet betrachten.

¹⁾ Diese Berichte 41, 1928 [1908].

Campher.

Der Versuch wurde ausgeführt im zugeschmolzenen Kolben und in verdünnt-alkoholischer Lösung. Jeder Kolben enthielt 125 g Campher, 625 ccm Alkohol und 460 ccm Wasser, in der Art, daß eine völlig klare Lösung zur Anwendung kam. Die Dauer der Belichtung währte von Mai bis November. Nach dieser Zeit hatte die Lösung das Aussehen nicht geändert, ebenso war auch die Reaktion neutral geblieben.

Der Inhalt jedes Kolbens wurde nun bei der Verarbeitung zunächst in 2 L eiskalten Wassers gegossen und das Ganze dann einige Zeitlang heftig geschüttelt; wenn man unter scharfem Absaugen filtriert, geht gleichzeitig mit der wäßrig-alkoholischen Lösung ein Öl durchs Filter; auf dem Filter hingegen bleibt der größte Teil des unveränderten Camphers zurück. Der ölige Anteil des Filtrats, der sich von der wäßrig-alkoholischen Lösung durch Filtrieren durch ein nasses Filter leicht trennen läßt, enthält nun die Reaktionsprodukte, natürlich gemengt mit dem Campher, den das Öl gelöst enthält. Die wäßrig-alkoholischen klaren Filtrate enthalten keine bemerkenswerten Mengen des letzteren mehr, so daß ihre Verarbeitung sich nicht weiter lohnt; destilliert man sie indessen, so beobachtet man im Vorlauf die Gegenwart von Acetaldehyd. Behufs möglicher Trennung des Camphers von seinen Umwandlungsprodukten haben wir das oben erwähnte Öl mit Wasserdampf, und zwar fraktioniert, destilliert. Der zuerst übergehende Anteil ist flüssig und enthält ebenfalls etwas Aldehyd, die Hauptmenge des Destillats scheidet schon im Kühlrohr Campher ab; zum Schluß kommt wieder ein öliges Destillat, das im ganzen vom Hauptprodukt verschieden ist. Nachdem wir aus der Hauptmenge den festen Anteil durch Absaugen getrennt hatten, wurde das Filtrat, mit den beiden anderen Fraktionen vereint, mit Äther ausgezogen. Der mit wasserfreiem schwefelsaurem Natrium getrocknete Auszug hinterläßt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein Öl, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Der zwischen 200—214° übergehende Anteil enthält noch Campher gelöst; durch Ausfrierenlassen und Absaugen läßt sich dieser entfernen.

Die unter 200° und zwischen 214—225° übergehenden Destillate bleiben beim Abkühlen flüssig. Man versteht indessen leicht, daß auf dem eben angedeuteten Wege, d. h. der fraktionierten Destillation, es unmöglich gelingen konnte, den Campher völlig von seinen Reaktionsprodukten zu befreien. Wir haben daher immer, nachdem wir den Campher durch Abkühlen und scharfes Absaugen so viel wie möglich abgetrennt hatten, das so erhaltene Rohöl direkt zu unseren

weiteren Versuchen angewandt. Aus 250 g Campher erhielten wir im Durchschnitt immer 45 g Rohöl. Dieses Öl enthält nun, wie wir unten zeigen werden, neben unverändertem Campher einen Aldehyd und ein ungesättigtes Keton von derselben empirischen Formel $C_{10}H_{16}O$.

Die Gegenwart des Aldehyds konnten wir nachweisen mit Hilfe der Angelischen Reaktion; der Aldehyd verbindet sich ferner leicht mit Bisulfit, und auf diese Weise gelingt es leicht, ihn völlig von den anderen Produkten der Reaktion zu trennen.

Schüttelt man nämlich das obenerwähnte Öl mit einer 33-prozentigen Bisulfitlösung, so geht der Aldehyd in Lösung, und der der Menge nach überwiegende Anteil, der sich nicht verbindet, läßt sich leicht, in Äther gelöst, trennen. Wendet man eine konzentriertere Bisulfitlösung an, so scheidet sich die Bisulfitverbindung in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Die zur Trockne gebrachte Bisulfitlösung liefert einen Rückstand, der sich zum Teil in absolutem Alkohol löst. Das in Alkohol gelöste Produkt stellt eine amorphe, nicht zerfließliche Masse dar, die bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung » $C_{10}H_{18}O_7S_2Na_2$ «

$C_{10}H_{18}O_7S_2Na_2$. Ber. Na 12.78. Gef. Na 12.33, 13.15.

besitzt, d. h. eine Verbindung des Aldehyds, $C_{10}H_{16}O$, mit zwei Molekülen Bisulfit darstellt. Da aller Wahrscheinlichkeit nach der Aldehyd aus dem Campher durch Öffnung eines Ringes entsteht, muß er olefinischer Natur sein, und man versteht, daß er sich so mit zwei Molekülen Bisulfit vereinigen kann. Aus diesem Grunde ist es auch unmöglich, ihn aus der Bisulfitverbindung wieder in Freiheit zu setzen.

Um nun diesen Aldehyd, der übrigens nur in geringerer Menge auftritt, besser zu charakterisieren, haben wir uns wieder, wie schon früher in ähnlichen Fällen, der Angelischen Reaktion bedient. Das Rohöl wurde in gewohnter Weise mit dem Pilotyschen Reagens (z. B. 10 g des ersteren gelöst in 10 ccm Alkohol, auf 5 g Pilotysäure und 6 g Kali in 50 ccm Alkohol) behandelt, und nachdem das ganze Gemisch in Wasser gegossen war, mit Äther ausgezogen. Der nicht verbundene Anteil geht in letzteren; die wäßrige Lösung hingegen enthält die Hydroxamsäure an Kali gebunden. Beim Abstumpfen mit Essigsäure unter Zugabe von essigsauerm Kupfer erhält man eine zeisiggrüne Fällung vom Kupfersalz der Hydroxamsäure, aus welchem sich durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die freie Säure nach dem Ausziehen mit Äther und Krystallisieren aus Benzol, in großen, farblosen, fettglänzenden, bei 118° schmelzenden Blättchen darstellen läßt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{17}O_2N = C_9H_{15}.C(OH):N.OH$.

$C_{10}H_{17}O_2N$. Ber. C 65.57, H 9.29, N 7.65.
Gef. » 65.89, » 9.87, » 7.67.

und bestätigt die Formel » $C_{10}H_{16}O$ « für den Aldehyd.

Durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure gibt nun diese Hydroxamsäure ein Lacton und eine Säure von gleicher Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$. Wir kochten die Hydroxamsäure mit 10-prozentiger Schwefelsäure während 10 Stunden am Rückflußkühler; beim darauffolgenden Destillieren des Kolbeninhalts mit Wasserdampf bleibt nur ein geringer Harzrückstand. Das übergegangene Destillat, das ölige Tropfen enthält, wird mit kohlenurem Natrium neutralisiert und mit Äther behandelt. Der letztere nimmt das Lacton auf, das, in der Ätherlösung mit wasserfreiem schwefelsaurem Natrium getrocknet und dann destilliert, bei 262—266° übergeht und sehr bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es schmilzt bei 27°, und siedet, rein, bei 263° (unter 13 mm Druck bei 126°). Es besitzt, wie wir schon erwähnten, die Zusammensetzung:

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.
Gef. » 70.99, 71.10, » 9.62, 9.63.

und ist gegen Permanganat beständig.

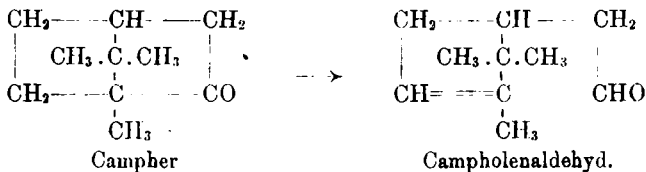
Aus der alkalischen, vom Lacton befreiten Lösung erhält man beim Ansäuern und wiederholtem Ausziehen mit Äther die Säure. Diese geht nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Destillation des Rückstandes im Vakuum, unter 13 mm Druck bei 140° über. Sie ist ebenfalls fest, schmilzt aber schon bei niederer Temperatur, und ist in alkalischer Lösung nicht permanganatbeständig. Die Zusammensetzung:

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.
Gef. » 71.03, » 9.65.

wurde noch weiter bestätigt durch die Analyse des Silbersalzes:

$C_{10}H_{15}O_2Ag$. Ber. Ag 39.27. Gef. Ag 39.12.

Der Campher unterliegt also unter dem Einfluß des Lichts zu einem kleinen Teil der Aldehydspaltung, analog einigen Cycloketonen der Cyclohexanon-Gruppe; nach dieser Analogie könnte man annehmen, daß die Öffnung des Ringes folgendermaßen verlaufe:



Denn wir fanden früher, daß die Aldehydspaltung zwischen dem Carbonyl und dem Kohlenstoffatom des Ringes statt hat, welches die

Seitenkette trägt; so geschieht dies beim *o*-Methylcyclohexanon und dem Menthon.

Wenn nun wirklich der Campher sich in analoger Weise verhält, so mußte der entstandene Aldehyd Campholen-aldehyd sein, und die von uns durch Hydrolyse der entsprechenden Hydroxamsäure erhaltenen Verbindungen Campholensäure und Dihydro-campholenolacton. Wie man weiß, verwandelt sich das Campheroxim leicht in α -Campholennitril, und die entsprechende Säure geht beim Behandeln mit Mineralsäuren infolge einer eigentümlichen Umwandlung in die β -Campholensäure und das gesättigte Dihydro-campholenolacton über.

Das oben erwähnte Lacton, dargestellt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus der Hydroxamsäure, schmilzt, wie wir schon angaben, bei 28—29°, während der Schmelzpunkt des Dihydro-campholenolactons bei 30° angegeben wird. Wir haben nun diese Verbindung nach den Angaben von Tiemann¹⁾ dargestellt; sie besaß den Schmp. 32°. Als wir die beiden Präparate zu gleichen Teilen mischten, ergab uns dieses Gemisch den Schmp. 30°. Um noch weiter die Übereinstimmung unseres Produkts mit dem in Rede stehenden Lacton zu bestätigen, haben wir beide ebenfalls nach den Angaben von Tiemann in die entsprechende Oxy-dihydro-campholensäure übergeführt, und hierbei das gleiche Produkt, bei 103—104° bzw. 104° schmelzend, erhalten. Tiemann gibt für diese ungemein unbeständige Säure den Schmp. 105° an.

Die Säure, die neben dem Lacton bei der Hydrolyse der Hydroxamsäure entsteht, ist augenscheinlich ein Gemisch der beiden Campholensäuren.

Wie wir oben schon andeuteten, enthält das Rohöl, das man bei der Belichtung von Campher in alkoholischer Lösung bekommt, neben dem Aldehyd, von dem eben die Rede war, auch noch ein Keton von derselben empirischen Zusammensetzung. Um nun diese Verbindung vom Campher, mit dem sie sich in dem ursprünglichen Produkt gemischt vorfindet, zu trennen, bedienten wir uns mit gutem Erfolg der Semicarbazone. Vor allem wurde das oben erwähnte Rohöl zunächst durch ein längere Zeit fortgesetztes Schütteln mittels Bisulfit völlig vom Aldehyd getrennt. Auf 250 g belichtet gewesenen Campher erhielten wir so nach dieser Behandlung in der Regel 40 g Öl; dies ist gegen Permanganat unbeständig. In 150 ccm Eisessig gelöst, wurde es dann in eine Lösung von 45 g essigsäurem Natrium in 25 ccm Wasser, der vorher 36 g salzsaures Semicarbazid zugegeben worden waren,

¹⁾ Diese Berichte 28, 2170 [1895].

eingetragen. Diese Mischung, die während einiger Tage sich selbst überlassen bleibt, erstarrt nach und nach zu einem Krystallbrei. Dieser wird dann in Wasser eingetragen, die krystallinische Masse aufs Filter gebracht und mit Wasser weiter ausgewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt enthält außer dem Semicarbazon des Camphers vom Schmp. 236—238° noch eine andere, in Alkohol sehr leicht lösliche, isomere Verbindung. Da das erstere Semicarbazon in Alkohol sehr schwer löslich ist, gelingt die Trennung ohne größere Schwierigkeiten, indem man das betreffende Rohprodukt in heißem Alkohol löst und nach und nach durch Einengen der Mutterlaugen die bei 236° schmelzenden Krystalle so viel wie möglich entfernt. Die schließlich erhaltenen, stark konzentrierten Mutterlaugen hinterlassen bei weiterem Eindampfen zur Trockne einen nach einiger Zeit krystallisierenden, dick sirupösen Rückstand. Bei Verarbeitung von 40 g Rohöl erhielten wir so 18.5 g Rückstand. Dieser wurde nun weiter zuerst aus Benzol umkrystallisiert. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine aus feinen, weißen, voluminösen Wärcchen bestehende Masse ab, die, von der Mutterlauge getrennt, ihrerseits dann noch weiter aus verdünntem Methylalkohol einige Male umkrystallisiert wurde.

So erhielten wir schließlich die Verbindung in Gestalt von feinen, weißen, bei 151—152° schmelzenden Nadeln, die bei der Analyse die Zusammensetzung:

$C_{10}H_{16}.CO.N_3H_3.$	Ber. C 63.16,	H 9.09,	N 20.09,
	Gef. » 62.92, 63.11,	» 9.48, 9.62,	» 20.45,

bewiesen.

Nach der Methode von F. Tiemann und Schmidt¹⁾ gelang es uns dann leicht, von der obigen Verbindung das freie Keton abzuscheiden. Wir unterwerfen zu diesem Zweck immer ein Gemisch von 2 g unseres Semicarbazons mit ebenso viel Phthalsäureanhydrid einer Destillation mit Wasserdampf. Es geht ein Öl über, das, getrennt und in gewohnter Weise getrocknet, zwischen 200—210° destillierte. Als wirklichen Siedepunkt beobachteten wir 203—204°. Die Analyse bestätigte die vorausgesehene Formel:

$C_{10}H_{16}O.$	Ber. C 78.95, H 10.53.
	Gef. » 78.72, » 10.99.

Es ist ebenfalls mit dem Campher, aus dem es entstanden ist, isomer, aber zum Unterschiede von ihm gegen Permanganat unbeständig. 19 g des bei 151—152° schmelzenden Semicarbazons ergaben nur 9 g Keton.

Um die Konstitution dieses Körpers zu bestimmen, der, wie wir glauben, bisher noch nicht beschrieben ist, haben wir ihn zu-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3721 [1900].

nächst einer Oxydation mit Permanganat und dann mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure unterworfen.

6 g, in einem halben Liter eiskalten Wassers suspendiert, wurden mit einer 2-proz. Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der roten Farbe versetzt. Bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf gingen geringe Spuren von Campher, die noch im ursprünglichen Produkt enthalten waren, über. Die vom Manganschlamm abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbad etwas eingeeengt (200 cem) und mit einer Lösung von 12 g chromsaurem Kalium und 30 g konzentrierter Schwefelsäure in 100 cem Wasser am Rückflußkühler weiter oxydiert. Beim wiederholten Ausziehen mit Äther erhielten wir einen öligen Rückstand, der zum Teil nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte.

Indem wir den krystallisierenden Anteil anfangs aus Benzol, dann aus Wasser oder Essigäther reinigten, erhielten wir schließlich farblose, völlig homogene, bei 133—134° schmelzende Prismen.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel »C₁₀H₁₆O₅«:

C ₁₀ H ₁₆ O ₅ .	Ber. C 55.55,	H 7.40.
	Gef. » 55.34, 50.29,	» 7.73, 7.94.

Die Analyse des Silbersalzes:

C ₁₀ H ₁₄ O ₅ Ag ₂ .	Ber. C 27.91, H 3.26, Ag 50.23,
	Gef. » 27.35, » 3.66, » 49.85,

bestätigte ferner, daß die Säure zweibasisch war.

Von zweibasischen Säuren dieser Zusammensetzung finden wir in der Literatur zwei, die in ihren Eigenschaften sich der unsrigen etwas nähern: es sind dies die bei 129—130.5° schmelzende Isoketocampfersäure von F. Tiemann¹⁾ und die β-Acetyltrimethylglutarsäure von R. Fittig²⁾, die unter Zersetzung zwischen 125—140° schmilzt. Um aber diese Fragen mit Sicherheit zu entscheiden, wären noch weitere Versuche, mit einer größeren Menge von Ausgangsmaterial angestellt, nötig.

Fenchon.

Das Verhalten des Fenchons gegenüber dem Licht ist ein sehr bemerkenswertes. Denn obwohl das Fenchon von einigen Autoren bezüglich der Konstitution als dem Campher sehr nahe verwandt aufgefaßt wird, verhält es sich in vorliegendem Fall durchaus verschieden. Einerseits verändert es sich in ungleich geringerer Menge als der Campher, und dann bildet sich hierbei ein Gas, das der weitaus größten Mengenachaus Kohlenoxyd besteht. Welches die Zwischenverbindung ist, die der Bildung des Kohlenoxyds entspricht, haben wir noch nicht mit Sicherheit nachweisen können; unabhängig von dieser

¹⁾ Diese Berichte 29, 3024 [1896].

²⁾ Ann. d. Chem. 314, 92.

Reaktion vollzieht sich gleichzeitig eine andere, indem sich geringe Mengen eines Hydrates des Fenchons von der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ bilden.

Die entsprechenden Versuche wurden teils im zugeschmolzenen Kolben, teils in langen Röhren ausgeführt. Die Belichtung dauerte von Mai bis Januar. Wir verwandten ein Gemisch von 150 g Fenchon, 450 g Alkohol und 300 g Wasser. Während der Belichtung trennten sich in dem anfangs völlig klaren Gemisch zwei Schichten, und beim Öffnen der Röhren konnten wir auf 150 g Fenchon ungefähr 1 l Gas auffangen. Dies erwies sich bei der Analyse als hauptsächlich aus Kohlenoxyd bestehend, kenntlich an der Absorption durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, am Absorptionsspektrum des Kohlenoxyd-Hämoglobins und an der blauen Flamme, mit der es verbrannte. Gleichzeitig mit dem Kohlenoxyd entstehen kleine Mengen anderer gasförmiger Stoffe, deren Identifizierung uns indessen nicht gelang.

Der Röhreninhalt, der schwach saure Reaktion infolge von Spuren von Ameisensäure, die wir in der Folge nicht weiter beachtet haben, aufweist, wurde zunächst mit ungefähr 2 l Wasser heftig geschüttelt. Das Öl, das sich aus der entstandenen Emulsion nur langsam abscheidet, wurde teils direkt, teils durch Filtrieren durch ein massives Filter getrennt. Da das oben erwähnte Hydrat $C_{10}H_{18}O_2$ in Wasser löslich ist, wurde das abgeschiedene Öl wiederholt mit Wasser behandelt. Die wäßrig-alkoholische Lösung, die von dem Öl befreit war, gab nach der Destillation des Alkohols, ebenso wie die schwach erwärmten Waschwässer, das Hydrat $C_{10}H_{18}O_2$; die ganze Menge des Öls, das bei den verschiedenen Operationen erhalten worden war, wurde seinerseits mit Wasserdampf destilliert. Das bei der Destillation übergehende Öl besteht vorwiegend aus unverändertem Fenchon, enthält aber nebenbei noch einen anderen Körper, von dem gleich die Rede sein wird. In dem Rückstand von der Destillation findet sich ein Harz (20 g auf 365 g Fenchon) und daneben noch eine gewisse Menge des schon erwähnten Hydrats $C_{10}H_{18}O_2$. Die verschiedenen, so erhaltenen Flüssigkeiten werden nun behufs Isolierung des letzteren nach genügender Konzentration mit Äther behandelt. Der letztere hinterläßt beim Eindunsten einen festen und krystallinischen Rückstand, auf den wir weiter unten zurückkommen werden.

Das bei der oben erwähnten Destillation erhaltene Öl wurde nach der völligen Trennung vom Wasser in Eis längere Zeit stehen gelassen. So friert hauptsächlich das reine Fenchon aus, während die begleitenden Körper in dem nicht fest gewordenen, inneren Kern sich vorfinden. Bei der Destillation dieses letzteren Anteils siedet eine gewisse Menge unter 194° , dem Siedepunkt des Fenchons, und

zwar hauptsächlich zwischen 175—180°. Sie stellt eine Flüssigkeit von terpeninölarartigem Geruch dar, die an der Luft leicht der Autoxydation unterliegt und gegen Permanganat unbeständig ist. Wird sie mit Mercuriacetat nach *Balbiano*¹⁾ behandelt, so tritt Oxydation ein, und es scheidet sich Mercuroacetat ab. Es war uns indessen bisher noch nicht möglich, diese Verbindung vom Fenchon, mit dem sie noch gemischt ist, völlig zu trennen.

Leichter hingegen gelang uns die Trennung des in Wasser löslichen Körpers. Der beim Eindunsten der Ätherauszüge zurückbleibende, krystallinische Rückstand (6 g auf 365 g Fenchon) krystallisierte aus Benzol in bei 138—139° schmelzenden Blättern. Die neue Verbindung hat die Formel $C_{10}H_{18}O_2$,

Ber. C 70.59, H 10.59.

Gef. » 70.48, » 11.20.

ist löslich in Wasser, hauptsächlich in der Wärme, und in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln; sie ist geruchlos, läßt sich sublimieren und ist gegen Permanganat beständig.

Ihrer chemischen Natur nach ist sie ein Glykol, denn sie verbindet sich mit 2 Molekülen Phenylisocyanat und liefert einen Dibenzoyläther.

Den Dicarbaniläther, $C_{10}H_{16}O_2(CO.NH.C_6H_5)_2$, erhält man beim Erhitzen der Verbindung mit Phenylisocyanat im Rohr auf 140—150°. Nach Entfernen des überschüssigen Phenylisocyanats durch Destillation im Vakuum auf dem Wasserbade wurde der hinterbliebene Rückstand zunächst aus Benzol und später aus Petroläther umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Warzen schmelzen bei 206° unter Zersetzung.

$C_{24}H_{28}O_4N_2$. Ber. C 70.59, H 6.86, N 6.86.

Gef. » 70.57, » 7.35, » 6.92.

Den Dibenzoyläther, $C_{10}H_{16}O_2(CO.C_6H_5)_2$, erhielten wir, indem wir das betreffende Glykol mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 150—160° während 6 Stunden in einem im Ölbad befindlichen Kölbchen erhitzen. Das längere Zeit mit 1-prozentiger Sodalösung in Berührung gelassene Produkt gab mit Äther behandelt einen Rückstand, der, aus Essigsäure umgelöst, Krystalle vom Schmp. 99° lieferte.

$C_{24}H_{26}O_4$. Ber. C 76.19, H 6.88.

Gef. » 76.03, » 7.09.

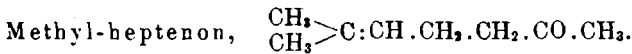
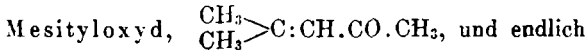
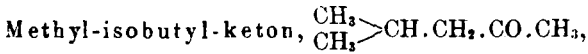
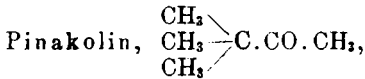
Verhalten einiger höherer Ketone mit verzweigter Kette.

Das eigentümliche Verhalten des Fenchons ließ in uns den Wunsch aufkommen, das einiger anderer Ketone mit verzweigter Kette kennen zu lernen und zu sehen, ob auch hier vielleicht das Licht eine Zer-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **36**, I, 301.

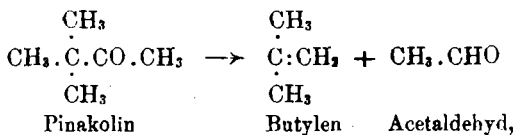
setzung unter Abspaltung von Kohlenoxyd bewirkt. Die Versuche gaben uns in dieser Hinsicht ein negatives Resultat, lehrten uns aber eine andere bemerkenswerte Lichtreaktion kennen.

Wir haben unter den gewohnten Bedingungen die folgenden Ketone untersucht:



Das Ergebnis war das folgende: Die drei letzteren bleiben fast vollständig unverändert; beim zweiten und dritten macht sich nur eine ganz unbedeutende, schwach saure Reaktion in dem belichteten Produkt bemerkbar, die beim vierten gänzlich fehlt.

Das Pinakolin hingegen gab uns ein sehr bemerkenswertes Resultat. Der Versuch war mit einem Gemisch von 98 g Pinakolin, 100 ccm Alkohol und 70 ccm Wasser in mit Kohlensäure sorgfältig gefüllten Röhren ausgeführt werden. Während der Belichtung bildeten sich in der ursprünglich homogenen Flüssigkeit zwei Schichten, und beim vorsichtigen Öffnen der Röhren entwickelte sich in reichlichem Maße ein Gas, das mit intensiv leuchtender Flamme brannte. Dieses Gas, aufgefangen und analysiert, erwies sich vorzugsweise bestehend aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff, der durch rauchende Schwefelsäure absorbiert wurde. Die Analysen ergaben keine ganz genauen Zahlen, machen jedoch die Gegenwart eines Butylen sehr wahrscheinlich. Der flüssige Anteil enthielt sehr viel Acetaldehyd, war etwas verharzt und reagierte stark sauer. Der Versuch verdient wieder aufgenommen zu werden; es hat aber den Anschein, als ob das Pinakolin sich in vorwiegender Weise folgender Gleichung gemäß zersetzt:



eine Zersetzung, die der Aldehydspaltung der Cycloketone entsprechen würde.

Bei dieser Untersuchung hatten wir nach einander uns der Hilfe der HHrn. Dr. Forni, v. Pestalozzi und v. Vecchiotti zu erfreuen, denen wir auch hier unseren besten Dank aussprechen.

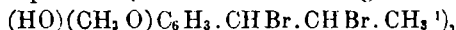
Bologna, 10. April 1910.

217. J. v. Braun: Über die leichte Bildung von Benzyläthern.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. April 1910.)

Bei einer Reihe von Verbindungen teils mehr, teils weniger komplizierter Natur, die der allgemeinen Formel $\text{Ar} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{X}$ resp. $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{X}$ entsprechen (z. B. bei dem Isoeugenoldibromid,



dessen Äthyläther²⁾, dem *o*-Methyl-cumarsäuredibromid, *o*- $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ³⁾, dem *p*-Methoxychlorbenzyl-dibenzylketon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ ⁴⁾ usw.) ist in den letzten Jahren festgestellt worden, daß sie das Halogen in relativ lockerer Bindung enthalten und u. a. leicht gegen Reste von Alkoholen (OCH_3 , OC_2H_5 usw.) austauschen; an diese Beobachtungen sind auch gelegentlich Spekulationen angeknüpft worden über die Abhängigkeit dieser lockeren Bindung von der Natur des Restes X, sowie auch von der Substitution des aromatischen Kerns Ar. Daß sowohl die Natur von X als auch die Substitution in Ar auf die Haftfestigkeit des Halogens einen gewissen Einfluß ausüben müssen, ist ja zu erwarten; es scheint aber, als sei für die ausgesprochen lockere Bindung des Halogens vor allem ein bis jetzt noch nicht mit genügendem Nachdruck hervorgehobener Faktor maßgebend, nämlich die α -Stellung zum Benzolkern. Dies ergibt sich klar aus dem nachfolgend beschriebenen Verhalten des Benzylbromids und ähnlich einfach gebauter Verbindungen gegen Äthylalkohol und seine Homologen.

¹⁾ Auwers und Müller, diese Berichte **35**, 114 [1902].

²⁾ Hell und Bauer, diese Berichte **37**, 1128 [1904]; vergl. ferner analoge Fälle bei Pound, Amer. Chem. Soc. **24**, 327 [1902]; Zincke, Ann. d. Chem. **329**, 1 [1903]; Höring, diese Berichte **38**, 3464 [1905].

³⁾ Werner, diese Berichte **39**, 27 [1906].

⁴⁾ Hertzka, Monatsh. f. Chem. **26**, 227 [1905]; daselbst und auch Monatsh. f. Chem. **27**, 1 finden sich andere Beispiele zusammengestellt.