

rigkeiten, bei der Analyse richtige Resultate zu erhalten, wie bei der entsprechenden Methylenverbindung (l. c.), und die genauere Untersuchung zeigte jetzt, daß dieser Umstand nur auf der Schwerverbrennlichkeit des Körpers beruht; denn die Verbrennung in einem Bleichromat-Asbest-Rohr¹⁾ und im Sauerstoffstrom gab befriedigende Werte auch für den Kohlenstoffgehalt:

0.1129 g Sbst.: 0.2485 g CO₂, 0.0664 g H₂O. — 0.0961 g Sbst.: 0.2123 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₆. Ber. C 60.40, H 7.38.
Gef. » 60.03, 60.25, » 7.51, 7.67.

Die interessanten Resultate, welche bei der genaueren Untersuchung dieser und anderer analoger Verbindungen erhalten worden sind, werden später mitgeteilt.

115. Gust. Komppa: Beitrag zur Kenntnis der Oxydation des Camphens.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule in Finnland.]
(Eingegangen am 27. März 1911)

Bei der Darstellung von Apocamphersäure in größeren Mengen durch Oxydation des Camphens mit Salpetersäure²⁾ erhielt ich schon vor mehreren Jahren aus den Mutterlaugen eine in Wasser leichter lösliche, mit Acetylchlorid nicht anhydrierbare Säure, die ich für *trans*-Apocamphersäure hielt und bei Seite stellte. Als ich dann zufällig die letztgenannte Säure für meine Untersuchungen brauchte, nahm ich mir vor, dieselbe weiter zu reinigen. Es zeigte sich nun, daß sie gar keine Apocamphersäure war, sondern eine Säure, die den Schmelzpunkt von 233.5—234.5° besaß und auch in Petroleumäther löslich war. Die Analysen gaben zuerst keine brauchbaren Werte; erst als ich die Verbrennung in einem Bleichromat-Asbest-Rohr und im Sauerstoffstrom vornahm, erhielt ich Resultate, die mit der Formel C₁₀H₁₄O₃ übereinstimmten:

0.0922 g Sbst.: 0.2201 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.0965 g Sbst.: 0.2319 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₃. Ber. C 65.93, H 7.39.
Gef. » 65.11, 65.54, » 7.64, 7.79.

¹⁾ Warren, Chem. N. 71, 143.

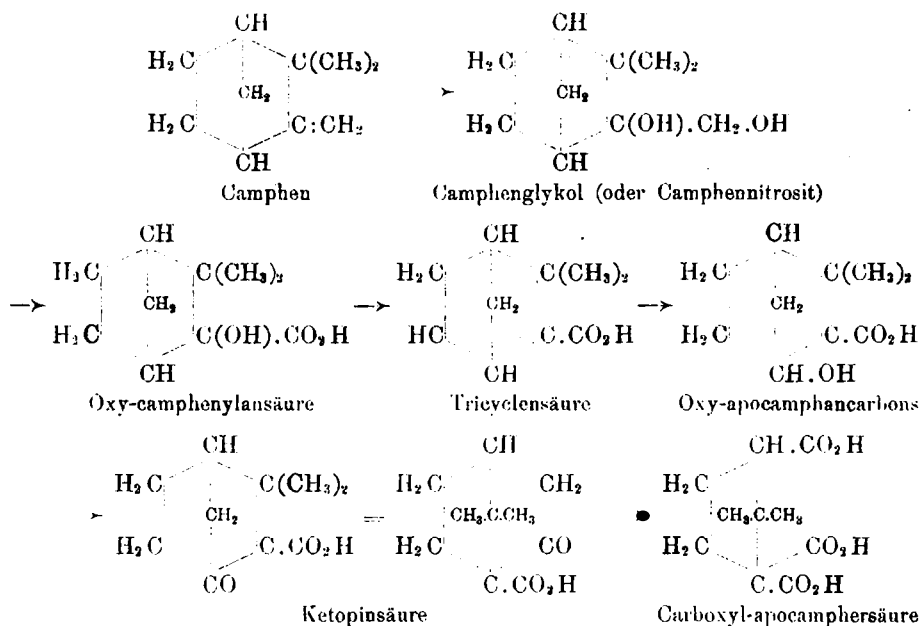
²⁾ G. Komppa u. S. V. Hintikka, B. 41, 2747 [1908] und G. Komppa, A. 366, 71 [1909]. Ich werde über die von mir angewandten Oxydationsbedingungen eingehend an anderer Stelle berichten.

Titrierung: 0.0881 g Subst. verbrauchten 4.70 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH; ber. 4.83 ccm.

Eine kleine Menge gab, mit Phenylhydrazin behandelt, ein bei 146° schmelzendes Hydrazon.

Aus allem diesen ging hervor, daß die fragliche Säure mit größter Wahrscheinlichkeit mit der von Armstrong¹⁾ entdeckten, von Gilles und Renwick²⁾, sowie Bredt und May³⁾ näher untersuchten Ketopinsäure identisch war, und eine von Hrn. Geh. Rat J. Bredt mir gütigst zugesandte Probe der von R. May⁴⁾ dargestellten Ketopinsäure, für welche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche, rief, mit meiner Säure gemischt, kein Sinken des Schmelzpunktes hervor.

Hierdurch ist also die faktische Bildung eines der wichtigsten Übergangsstadien von Camphen zur Apocamphersäure bewiesen, dessen Präexistenz schon von Semmler⁵⁾ angenommen worden ist. Die Oxydation des Camphens bis zur Carboxyl-apocamphersäure geht also, mit größter Wahrscheinlichkeit, nach folgender Reaktionsweise vonstatten:



¹⁾ Soc. 69, 1397 [1896].

²⁾ C. 1897, I, 816, II, 550.

³⁾ Ch. Z. 1910, 65.

⁴⁾ Dissert.: Beziehungen des Camphens zur Apocamphersäure, 1910.

⁵⁾ Ätherische Öle, Bd. II, 116.

Und von diesen direkten Oxydationsprodukten sind jetzt aus der Oxydationsmischung alle übrigen Zwischenprodukte wirklich isoliert worden, nur die Anwesenheit der von Bredt und May (loc. cit.) synthetisch dargestellte Oxy-apocamphancarbonsäure ist in derselben noch nicht bewiesen worden.

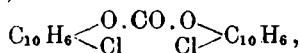
116. Arnold Reissert: Zur Chlorierung des α -Naphthols

[Aus dem Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. März 1911.)

Die Einführung nur eines Chloratoms in die Naphthole begegnet, wenn man mit freiem Chlor arbeitet, erheblichen Schwierigkeiten, da die Reaktion sich nicht leicht bei dieser Substitutionsstufe festhalten läßt. So konnten Cleve¹⁾, sowie Zincke und Kegel²⁾ ein Monochlornaphthol nicht aus dem α -Naphthol durch direkte Chlorierung gewinnen, da hierbei sogleich als Hauptprodukt das 2,4-Dichlornaphthol entsteht. Daneben glaubte Cleve ein Monochlorderivat gefunden zu haben, ohne jedoch diese Verbindung in reiner Form darstellen zu können. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse beim β -Naphthol; hier läßt sich durch direkte Chlorierung wenigstens teilweise das 1,2-Monochlorprodukt gewinnen³⁾.

Die glattere Darstellung eines Monochlor- α -naphthols, und zwar der 1,4-Verbindung, erreichten Reverdin und Kauffmann⁴⁾ dadurch, daß sie den Umweg über das α -Naphtholcarbonat einschlugen. Diese Verbindung liefert, unter gewissen Bedingungen chloriert, das Carbonat des 1,4-Chlornaphthols,



durch dessen Verseifung sich das 1,4-Chlornaphthol erhalten läßt.

Einen neuen Weg zur Gewinnung von Monochlor- α -naphthol schlägt das Verfahren eines Patents der Firma Kalle & Co.⁵⁾ ein, welche zeigte, daß bei der Einwirkung von einem Molekulargewicht Natriumhypochlorit auf eine alkalische α -Naphthollösung eine Monochlorverbindung erhalten wird. Diese ist jedoch von dem 1,4-Chlornaphthol verschieden und identisch mit dem zuerst von Claus und Öhler⁶⁾ auf anderem Wege in unreinem Zustande gewonnenen 2-Chlor-

¹⁾ B. 21, 891 [1888]. ²⁾ B. 21, 1030 [1888].

³⁾ Cleve, B. 21, 895 [1888]; Zincke und Kegel, B. 21, 3378 [1888].

⁴⁾ B. 28, 3049 [1895]. ⁵⁾ Pat. 167458. ⁶⁾ B. 15, 314 [1882].