

In beiden Flüssigkeiten löst sie sich in der Wärme leicht auf. Beim Erkalten aber scheidet sich die Natriumverbindung als pikratgelber, krystallinischer Niederschlag wieder aus. Nach dem Filtrieren und Trocknen kann das Salz aus 70-prozentigem Alkohol umkrystallisiert werden. Es fällt beim Erkalten in konzentrisch gruppierten, schlanken, gelben Nadeln aus.

0.1366 g Sbst.: 0.0290 g Na_2SO_4 .

Ber. Na 6.88. Gef. Na 7.07.

Als experimentell wichtiges Ergebnis erscheint das Mitgeteilte auch in sofern, als daraus hervorgeht, daß im Bilirubin ein Komplex enthalten ist, der einer gelinden Oxydation widersteht. Wegen der Ähnlichkeit der Bilinsäure und der Hämatopyrrolidinsäure kann man annehmen, daß das Gleiche auch für das Hämin und seine nächsten Derivate zutrifft. Mit dem Verfolg dieser Reaktion in der angegebenen Richtung sind wir beschäftigt.

301. Ossian Aschan: Zur Kenntnis des Pinen-hydrojodids (3-Jod-camphans) und Camphans.

[Aus dem Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 13. Juli 1912.)

Infolge wiederholter Anfragen über die Darstellung von Pinenhydrojodid und Camphan, dem Stammkohlenwasserstoff der Campher-Verbindungen, teile ich einige neuere Erfahrungen hierüber mit, durch welche die beiden Körper zugänglicher geworden sind, und schließe hieran einiges über ihr Verhalten.

Pinen-hydrojodid.

Die Darstellung des Körpers nach dem älteren Verfahren von Wagner und Brickner¹⁾ ist umständlich und gibt besonders dann schlechte Ausbeute, wenn das vollständige Trocknen des in das Pinen eingeleiteten Jodwasserstoffs nicht gelingt. Man arbeitet viel sicherer, indem man wasserfreies Magnesiumjodid auf das Pinenhydrochlorid einwirken läßt.

10 Tle. reines Magnesiumpulver werden in einem mit Eis gekühlten Kolben mit 150 Tln. absolutem Äther übergossen, 100 Tle. Jod allmählich zugefügt und nach beendeter Reaktion 136 Tle. reines, bei 125–126° schmelzendes Pinenhydrochlorid eingetragen. Dann wird 2 Stunden unter Rück-

¹⁾ B. 32, 2311 [1899].

fluß gekocht, der Äther abdestilliert und der Rückstand weitere 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Darauf wird der feste Rückstand mit Eisstückchen versetzt, das resultierende, gegebenenfalls mittels etwas Äther isolierte, dunkle Öl mit verdünnter Bisulfidlösung entfärbt, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf übergetrieben. Das übergehende, farblose Öl (170 Tle.) wurde nachher mit 400 Tln. 15-proz. alkoholischer Kalilauge 12 Stunden im Wasserbade erhitzt und mit Wasserdampf destilliert. Zuerst geht ein leichtes Öl über, welches aus Camphan und etwas Bornylen besteht. Die Vorlage wird gewechselt, sobald die übergehenden Öltropfen unterzusinken beginnen. Aus dem abgetrennten Öl (90 Tle.) erhält man, beim Destillieren im Vakuum bei 6 mm, nach einem hauptsächlich bis 75° übergehenden Vorlauf (8 Tle.), eine bei 96–102° und größtenteils bei 99–100° siedende Flüssigkeit (81 Tle.); $d_4^{20} = 1.4553$.

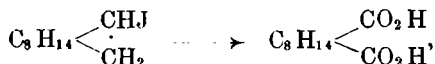
Diese Konstanten sowie die Analyse zeigen, daß Pinen-hydrojodid vorliegt:

0.2062 g Sbst.: 0.1836 g AgJ. — 0.3954 g Sbst.: 0.3506 g AgJ.

$C_{10}H_{17}J$. Ber. J 47.91. Gef. J 47.94, 47.73.

Wenn man von stark drehendem Pinen-hydrochlorid ausgeht, erstarrt das Pinen-hydrojodid bei -3° bis -5° (Wagner und Brickner geben -3° an); bei mehr oder weniger inaktivem Rohmaterial erhält man Schmelzpunkte, die niedriger (sogar bei -12°) liegen.

Es wurde vergebens versucht, Pinen-hydrojodid durch einfache Reaktionen in andere Derivate der Campher-Gruppe überzuführen. Bei der Oxydation mit Chromsäure bezw. Salpetersäure wurde keine Camphersäure, die doch leicht entstehen müßte:



erhalten, wohl wegen des in Gegenwart von Säuren leicht eintretenden Übergangs in Camphen. Letzteres entsteht in Substanz beim Erhitzen des Jodids mit Kaliumacetat und Eisessig im Rohr.

Wie schon Wagner und Brickner gefunden haben, wirkt alkoholisches Kali bei Temperaturen unterhalb 100° auf Pinen-hydrojodid fast gar nicht ein. Dies wurde mit dem in obiger Weise dargestellten Präparat bestätigt.

Dagegen gelang es, mittels Silberhydroxyd bei etwa 50° einen anscheinend neuen Terpenalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, der gegen Permanganat und Brom ungesättigt ist, in folgender Weise zu erhalten.

28 g Pinen-hydrojodid wurden mit dem aus 30 g Silbernitrat ausgefällten und an der Pumpe abgesaugten Silberhydroxyd, sowie 70 ccm 95-proz. Alkohol zunächst 24 Stunden, dann nach Zugabe von neuem, aus 10 g Silbernitrat erhaltenen Silberhydroxyd weitere 24 Stunden bei etwa 50° kräftig umgerührt, filtriert und der Alkohol aus dem

Filtrate abdestilliert. Das aus dem Rückstande mit Äther abgeschiedene Produkt (7 g) blieb auch im Vakuum ölig und teilte sich beim Destillieren in zwei bei 200—207° und 207—211° siedende, etwa gleich große Fraktionen, die halogenfrei waren. Über 211° gingen nur ein Paar Tropfen mit acetalartigem Geruch über, ein Zeichen, daß kein Terpeneol vorhanden ist. Auch Camphenhydrat liegt nicht vor, da das Produkt flüssig ist. Aus dem abdestillierten Alkohol wurde mit Wasser und Kochsalz ein Öl abgeschieden, das nach dem Trocknen durch Destillation in mehrere Fraktionen geteilt wurde, von denen, die bei 150—165° bezw. 165—170° übergehenden Camphenhaltig waren und erstarrten. Die über 200° siedende halogenfreie Fraktion sott, von neuem destilliert, hauptsächlich bei 208—211° und hielt sich auch flüssig. Die Fraktion 207—211° (I.) bezw. 208—211° (II.) wurden analysiert:

I. 0.1777 g Sbst.: 0.5072 g CO₂, 0.1891 g H₂O. — II. 0.1823 g Sbst.: 0.5195 g CO₂, 0.1934 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.69.
Gef. » 77.84, 77.72, » 11.82, 11.79.

Der Körper reagiert nicht mit Semicarbazid und ist folglich kein Keton. Da er ungesättigt ist, so dürfte er monocyclisch sein.

Camphan.

Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs aus dem Pinenehydrojodid, die ich früher mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub bewirkte, läßt sich ebenso leicht mit Chlorwasserstoff-Eisessig in folgender Weise durchführen:

Auf 40 g Jodid und 20 g Zinkwolle läßt man allmählich unter Eiskühlung 150 g bei 0° dargestellten 12-proz. Chlorwasserstoff-Eisessig fließen und erhitzt nachher einige Stunden unter Rückfluß. Dabei bedecken sich die Oberfläche der Flüssigkeit, das Ende des Kühlers, sowie die Wände des Reaktionsgefäßes mit den schnee-ähnlichen Krystallgebilden des leicht flüchtigen Camphans. Man neutralisiert mit Natron zu schwach alkalischer Reaktion und destilliert mit Dampf, wobei das Camphan in dem Rohr des Kühlers bleibt. Die feuchte Masse wird zwischen Papier getrocknet und aus möglichst wenig heißem Methylalkohol zweimal umkrystallisiert. Dabei kamen die früher beschriebenen, großen, sechsseitigen Blätter vom Schmp. 152° zum Vorschein. Wegen der eminenten Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs erhält man an Reinsubstanz selten mehr als 15 g (statt 21 g Theorie).

Das Camphan ist früher in Derivate der Camphergruppe nicht zurückverwandelt worden. Dies ist erst neulich dem Assistenten an unserm Laboratorium, Hrn. Dr. med. Juhon Hämäläinen, und zwar durch Verfütterung des in obiger Weise dargestellten Materials an Kaninchen gelungen; die Details finden sich in der ausführlichen Ar-

beit des Genannten: »Über das Verhalten der alicyclischen Verbindungen bei der Glykuronsäure-Paarung im Organismus¹⁾. Aus Camphan wurde krystallisierte Borneol-glykuronsäure, $C_{16}H_{26}O_7$, erhalten, die hydrolytisch zu einem Borneol, $C_{10}H_{17}OH$, vom Schmp. 199—201° aufgespalten wird. Letzteres gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Campher (Schmp. 176—177°), der analysiert und als Oxim vom Schmp. 114—115° identifiziert wurde. Eigentümlich ist, daß die Hydroxylierung im Organismus an der sekundären Stelle 3 des Camphan-Moleküls stattfindet. Theoretisch ist die Feststellung obiger Tatsachen aus dem Grunde wichtig, weil erst dadurch sicher erwiesen wurde, daß Camphan tatsächlich den Stammkohlenwasserstoff der Campher-Verbindungen darstellt.

Nachdem dies bewiesen und das Camphan leichter zugänglich geworden ist, gewinnt sein weiteres Studium besonderes Interesse. Über eine von mir begonnene Untersuchung über die Substitutionsprodukte des Camphans soll später berichtet werden.

302. Johannes Scheiber: Zur Kenntnis der *o*-Cyanbenzoesäure.

[Mitteilung aus dem Labor. f. ang. Chemie der Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 20. Juli 1912.)

Die *o*-Cyanbenzoesäure ist auf verschiedenen Wegen erhalten worden. So entsteht sie außer durch Umsetzung von Phthalylchlorid mit wäßrigem Ammoniak²⁾ auch aus Anthranilsäure nach der Reaktion von Sandmeyer³⁾. Weiterhin gewann sie Allendorff⁴⁾ durch vorsichtiges Erhitzen von Benzaldoxim-*o*-carbonsäure-anhydrid. Nach Hoogewerff und van Dorp⁵⁾ bildet sich die Säure ferner bei Behandlung von Phthalaminsäure mit Acetylchlorid oder Phosphorox-

¹⁾ Skandin. Arch. f. Physiologie **27**, 197 [1912].

²⁾ Kuhara, Am. **3**, 26 [1881]; Auger, Bl. [2] **49**, 345 [1888]; A. ch. [6] **22**, 303 [1891]; Allendorff, B. **24**, 2347 [1891]; Hoogewerff und van Dorp, R. **11**, 84 [1892]. Als Zwischenprodukt ist Isophthalimid anzunehmen.

³⁾ B. **18**, 1499 [1885]. Die Firma Th. Schuchardt, Görlitz, hat eine nach Sandmeyer bereitete Säure im Handel, die mit einem Produkt aus Phthalylchlorid und Ammoniak durchaus übereinstimmt. Der Mißerfolg von Tiemann und Müller (B. **19**, 1478 [1886]) ist sehr wahrscheinlich durch Wahl wenig günstiger Arbeitsbedingungen zu erklären.

⁴⁾ B. **24**, 2347 [1891]. ⁵⁾ R. **12**, 21 [1893].