

- Hr. Want, Chem.-Ing. Darey van der, Vereenigte Oliefabrieken, Zuyndrecht (Holland) (durch J. Böeseken und Chr. v. Loon);
- » Steiger, A. von, Karlstr. 30, } München } (durch R. Willstätter und L. Vanino);
- » Waldschmidt-Leitz, E., Isabellastr. 26, }
- » Herbst, Richard, Reichs-Stickstoffwerke, Piesteritz, Bez. Halle a. S. (durch A. Hantzsch und K. Schäfer);
- » Voß, Dr. Alfred, Schweizerische Viscose-Gesellschaft, Emmenbrücke bei Luzern (durch C. Egli und R. Huber);
- » Zetzsche, Dr. Fritz, Freisinger Str. 10, Berlin-Schöneberg (durch H. Thoms und K. Rosenmund);
- » Böhm, Dipl.-Ing. Hans, Werftstr. 10, Berlin NW. 52 (durch J. Meyer und F. Mylius);
- » Jensen, A. Langseth, Blaagaardsstr. 6, Roskilde (Dänemark) (durch B. Lepsius und F. Mylius).

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche: Über die Darstellung von Aldehyden durch katalytische Reduktion von Säurechloriden. — Vorgetragen von Hrn. K. W. Rosenmund.

Der Vorsitzende:
B. Lepsius.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

16. Hans Rupe und Alfred Blechschmidt: *d*-Benzyliden-campholsäure.

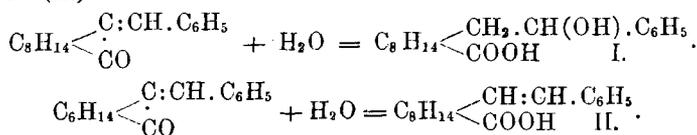
(Eingegangen am 18. Oktober 1917.)

Nachdem schon in der ersten, weit zurückliegenden Zeit der wissenschaftlichen Erforschung des Camphers gefunden worden war, daß Campher durch konzentriertes Alkali unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser sich zu Campholsäure aufspalten läßt, haben Haller und Minguin¹⁾ 1900 gezeigt, daß Benzal-campher durch Erhitzen mit

¹⁾ Haller und Minguin, C. r. 130, 1362[1900].

Bromwasserstoff in analoger Weise, wenigstens zum Teil, in Benzyliden-campholsäure übergeführt werden kann. Da wir gegenwärtig mit Untersuchungen über Campholsäure beschäftigt sind, im Zusammenhang mit Arbeiten über den Einfluß der Konstitution auf das optische Drehungsvermögen organischer Verbindungen, schien uns diese Benzal-campholsäure ein sehr geeignetes Objekt zu sein zum Studium gewisser Fragen, die uns auf jenem Gebiete zur Zeit besonders beschäftigen.

Nach Haller und Minguin entstehen bei der Einwirkung von Essig-Bromwasserstoff auf Benzal-campher in der Wärme zwei Säuren, Phenyl-oxy-homocampholsäure (I.) und Benzyliden-campholsäure (II.):

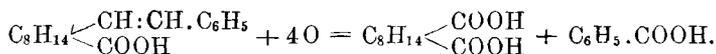


Die Trennung der beiden Säuren erfolgt nach jenen Autoren durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkohol; die Oxysäure ist eine gut krystallisierende Substanz, die zweite aber wird als eine nicht krystallisierende, glasige Masse beschrieben (*«acide vitreux»*), unscharf unter 100° schmelzend. Ihr Methylester, der aus der Oxysäure durch Erhitzen mit Methylalkohol und Salzsäure entstehen soll, zeigt die Drehung von $\alpha_D = +20^\circ$ (in Toluol).

Die von Haller und Minguin über die Benzyliden-campholsäure mitgeteilten Eigenschaften schienen uns aber unvereinbar zu sein mit der Konstitution eines solchen Körpers. Bei der Wiederholung der Arbeit der beiden Forscher (genaue Arbeitsbedingungen werden nicht angegeben und mußten von uns erst ausprobiert werden) erhielten wir ein Säuregemisch, das tatsächlich aus der Phenyl-oxy-homocampholsäure und jener »glasigen Säure« bestand, gerade so, wie es beschrieben wurde. Mit Hilfe der Magnesiumsalze gelang es aber schließlich, ein wirklich brauchbares Trennungsverfahren zu finden, und nun zeigte es sich, daß die »glasige«, für Benzyliden-campholsäure angesprochene Verbindung zum größten Teile aus Phenyl-oxy-homocampholsäure bestand, außerdem steckte darin noch eine kleine Menge einer wachsartigen Substanz (keine Säure) von unbekannter Zusammensetzung und eine minimale Menge einer Säure, welche ihren Eigenschaften nach unmöglich Benzal-campholsäure sein könnte. Demnach muß gesagt werden, daß Benzyliden-campholsäure bisher noch nicht dargestellt und bekannt war.

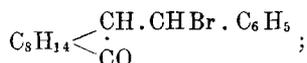
Aus der nach dem neuen Verfahren jetzt leicht in größerer Menge zugänglichen Phenyl-oxy-homocampholsäure läßt sich die ge-

suchte *d*-Benzyliden-campholsäure unschwer durch Kochen mit technischer Ameisensäure unter Wasserabspaltung gewinnen. Es ist eine schön krystallisierende Substanz vom Schmp. 124–125°, unter vermindertem Drucke ohne Zersetzung destillierbar. Ihre Konstitution wird dadurch bewiesen, daß sie bei der Oxydation mit Permanganat Benzoesäure und *d*-Camphersäure liefert:

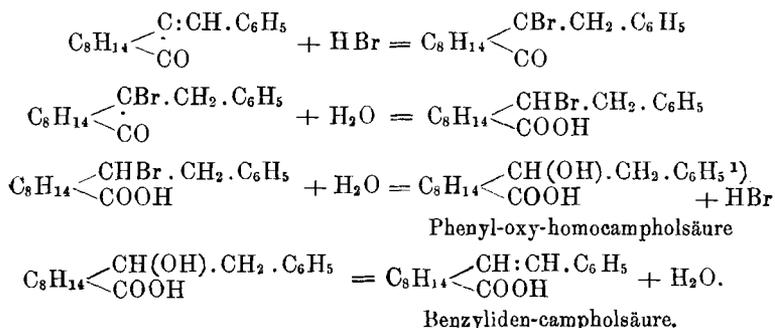


Die ungesättigte Säure, wie die Oxyssäure, die Dihydrosäure und die Campholsäure selbst, sind sehr schwache Säuren, welche ziemlich schwer lösliche Alkalisalze geben.

d-Benzyliden-campholsäure addiert 2 Atome Brom und 1 Mol. Bromwasserstoff. Haller und Minguin teilen mit, daß Benzalcampher bei 4–6-wöchentlichem Stehen mit Eisessig-Bromwasserstoff Brombenzyl-campher vom Schmp. 146° liefert:



es gelang uns nicht, diesen Körper zu erhalten, dafür aber entstand bei diesem Versuche nach viermonatlichem Stehen fast quantitativ dasselbe Hydrobromid, das wir aus der Benzyliden-campholsäure mit Bromwasserstoff gewonnen hatten. Der Mechanismus der Aufspaltung des Benzal-camphers dürfte deshalb der folgende sein:



Versuche, die ungesättigte Säure mit Natriumamalgam zu reduzieren, stießen auf große Schwierigkeiten; überraschend leicht aber erfolgt die Bildung der Dihydrosäure direkt mit Wasserstoff in

1) Bei diesen Arbeiten wurde immer feuchter Bromwasserstoff verwendet. Wir ziehen die Formel einer Oxyssäure vor, in welcher die .OH-Gruppe in der β -Stellung zum Phenylreste steht, wegen der leichten Wasserabspaltung mit Ameisensäure. Haller und Minguin benutzen die Formel einer zum Phenyl in α -Stellung hydroxylierten Säure.

Gegenwart von Nickel oder kolloidalem Palladium. Man erhält eine gut kristallisierende *d*-Benzyl-campholsäure.

Alle in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen wurden in genau 10-prozentiger Benzollösung polarisiert, und zwar wurde die Rotationsdispersion für 4 Wellenlängen bestimmt. Das wertvolle Ergebnis dieser optischen Untersuchung hoffen wir, sobald es die Umstände erlauben, im Zusammenhang mit anderen Messungen auf diesem Gebiete veröffentlichen zu können.

Benzal-campher. Wir haben die Vorschrift von Haller¹⁾ zur Darstellung dieses Körpers etwas verändert, indem wir nach der Einwirkung des Natriums auf die Lösung des Camphers in Toluol das Lösungsmittel nicht abgossen und den Natriumcampher auch nicht mit Benzol wuschen, sondern den Benzaldehyd ohne weiteres dazu fügten und unter gutem Schütteln im Wasserstoffströme eine halbe Stunde zum Sieden erwärmten. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Wir verbesserten auf diese Weise die Ausbeute um 15%, 150 g Campher lieferten 95 g Benzal-campher.

d-Phenyl-oxy-homocampholsäure (Oxybenzyl-campholsäure).

Versuche, Benzal-campher durch Erhitzen mit wäßriger oder alkoholischer Lauge unter verschiedenen Bedingungen aufzuspalten, verliefen im ganzen ergebnislos, jedenfalls konnten nur sehr kleine Mengen von Säuren erhalten werden. Dasselbe war der Fall, als mit Chlorwasserstoff-Eisessig gearbeitet wurde. Wir benutzten dann schließlich, wie seinerzeit Haller und Minguin, Bromwasserstoff-Eisessig; nach einer größeren Reihe von Versuchen kamen wir zu folgender Arbeitsmethode:

Je 37.5 g fein gepulverter Benzal-campher werden in einer Limonadenflasche von 250 ccm Inhalt mit dem bekannten »Patent«-Verschluß (Dichtung mittelst eines Gummiringes) mit 195 g bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff und 15 g gesättigtem, wäßrigem Bromwasserstoff²⁾, während 2½ Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Flascheninhalt, der sich in zwei Schichten geteilt hat, unter gutem Rühren auf Eis gegossen, der ausgefällte Harzklumpen mit Eiswasser durchgeknetet und in Eis stehen gelassen, bis er erhärtet ist. Dann kocht man ihn mit einer Mischung von 400 ccm 10-prozentiger und 20 ccm 30-prozentiger Natronlauge, bis alles eine etwas milchig getrübe Lösung geworden ist, fügt Tierkohle hinzu, kocht wieder und filtriert kalt. Das Filtrat wird mit

¹⁾ Haller, C. r. 113, 24 [1891].

²⁾ Durch diese Beimischung von wäßrigem Bromwasserstoff konnten die Ausbeuten sehr verbessert werden, so daß zum Schlusse nur unbedeutende Mengen Benzalcampher übrig blieben.

verdünnter Salzsäure angesäuert, die ausgefällte, voluminöse, schwammige Masse wird abgenutscht, gut ausgetrocknet und gewaschen. Vorversuche zeigten, daß das auf solche Weise gewonnene Substanzgemisch durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel nicht vollkommen getrennt werden konnte. Es handelte sich hauptsächlich um eine Abscheidung der Phenyl-oxy-homocampholsäure von der »glasigen Säure« Hallers und Minguins, dies schien zunächst mit Hilfe der Calciumsalze sich erreichen zu lassen, da das Calciumsalz der Oxysäure in Wasser bedeutend schwerer löslich ist, als das der zweiten Komponente.

Das Säuregemisch wurde durch Kochen mit der eben genügenden Menge 40-prozentiger Natronlauge¹ (mit Phenol-phthalein als Indicator) in Lösung gebracht, dann wurde heiß mit Chlorcalcium-Lösung ausgefällt. Da Trennungsversuche mit Alkohol es wahrscheinlich gemacht hatten, daß das Gemenge aus etwa $\frac{2}{3}$ der Oxysäure bestand, so wurde das getrocknete und fein zerriebene Salzgemisch mit soviel kaltem Wasser längere Zeit geschüttelt, als der vorher festgestellten Löslichkeit des Calciumsalzes jener Säure entsprach. Vom Ungelösten wurde abgesogen und der Rückstand noch einmal mit weniger Wasser geschüttelt. Die vereinigten Filtrate wurden nach dem Konzentrieren mit Salzsäure versetzt, dabei fiel die Phenyl-oxy-homocampholsäure aus, sie enthielt aber immer noch gewisse Mengen des anderen Körpers, von dem sie nur unter Verlusten zu trennen war. Die zweite Komponente des bei der Aufspaltung des Benzal-camphers entstandenen Gemenges, konnte aus dem in kaltem Wasser unlöslichen Calciumsalz durch Ansäuern gewonnen werden, sie hatte durchaus die von Haller und Minguin angegebenen Eigenschaften der »glasigen Säure«, ihrer Benzyliden-campholsäure, eine amorphe, braune, glasige Masse, die bei ca. 98° schmolz. Als sie aber genauer untersucht werden konnte, ergab es sich, daß sie offenbar noch viel Oxysäure enthielt.

Folgendes Trennungsverfahren erwies sich schließlich als zweckmäßig: 30 g des rohen Säuregemisches wurden mit 10 g Magnesiumoxyd und 500 ccm Wasser innig zerrieben und in einer Schale längere Zeit gekocht, es wurde abdekantiert und das Auskochen mit Wasser noch drei Mal wiederholt. Die gesammelte wäßrige Lösung wurde filtriert, das Filtrat bis zur Salzhaut eingedampft und nach dem Erkalten angesäuert, wobei die Oxysäure in schon recht reiner Form und guter Ausbeute (23 g reine Säure) ausfiel.

Der in heißem Wasser unlösliche Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure zerrieben und mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers blieben 4 g einer harzartigen Masse zurück, sie wurde zunächst mit verdünnter Natronlauge ausgekocht; aus dem Filtrate fällte Salzsäure eine sehr kleine Menge einer amorphen Substanz aus, welche sich als eine sehr schwache Säure erwies. Es gelang

uns nicht, sie umzukrystallisieren; bei einem Versuche, sie unter vermindertem Drucke zu destillieren, spaltete sie Kohlensäure ab; mit Eisessig-Bromwasserstoff konnte kein Additionsprodukt erhalten werden. Es fehlten der Säure also alle Eigenschaften einer Benzyliden-campholsäure. Die Hauptmenge dieser »glasigen Säure« indessen war eine indifferente, nicht saure, weiche, knetbare Masse von der Konsistenz des Bienenwaxes. Sie wurde von uns nicht weiter untersucht.

d-Phenyl-oxy-homocampholsäure wird bequem umkrystallisiert aus einem Gemenge von 3 Tln. Eisessig und 2 Tln. Wasser. Man erhält derbe, dicht mit einander verwobene Nadeln vom Schmp. 206°. Krystallisiert man aus verdünntem Alkohol um, so bekommt man zuerst feine, wasserklare Nadeln vom Schmp. 196°, sie enthalten offenbar Krystallwasser, denn sie verwitterten an der Luft und zeigen nach dem Trocknen im Exsiccator den Schmp. 206°¹⁾.

Äthylester der [α -Oxy-benzyl]-campholsäure.

Von Haller und Minguin wird angegeben, daß beim Behandeln von Oxybenzyl-campholsäure mit Methylalkohol und Salzsäure der Ester der Benzyliden-campholsäure sich bildet. Bei der Wiederholung dieses Versuches mit Äthylalkohol konnten wir bloß unveresterte Säure zurückgewinnen. Deswegen lösten wir 5 g der Säure vorsichtig, da eine ziemlich heftige Reaktion stattfindet, in 10 ccm Thionylchlorid, destillierten, unter Evakuieren, nach mehrstündigem Stehen bei 40° das überschüssige Thionylchlorid ab und gossen den Rückstand in Äthylalkohol. Da keine sichtbare Reaktion stattfand, wurde noch etwas gekocht, in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Soda gewaschen usw. Der feste, rohe, noch Spuren von Chlor enthaltende Ester der Oxysäure kann leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol, unter Zusatz von etwas Wasser, gereinigt werden. Lange Nadeln vom Schmp. 104°.

0.1423 g Sbst.: 0.3874 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₁₉H₂₈O₃. Ber. C 74.48, H 9.24.

Gef. » 74.27, » 9.17.

d-Benzyliden-campholsäure.

Je 5 g Phenyl-oxy-homocampholsäure und 10—12 g technische Ameisensäure von 85—87 % werden während 2½ Stunden am Rückflußkühler gekocht, die Lösung trübt sich bald unter Ausscheidung von Öltropfen. Man gießt heiß in eine Porzellanschale und kühlt rasch durch Einstellen in Eis ab.

¹⁾ Haller und Minguin geben den Schmp. 217°, wir fanden nie einen höheren Schmelzpunkt als 206°.

Die neue Säure erstarrt an der Oberfläche zu einer weißen, harten Krystallmasse, man trennt von der Ameisensäure durch Filtration und entfernt diese vollständig durch Zerreiben mit Alkohol und Erwärmen auf dem Wasserbade. Es machte anfangs Schwierigkeiten, die rohe Säure durch Umkrystallisieren zu reinigen, die Ursache lag an einer kleinen Menge einer harzigen Substanz, welche der rohen Säure hartnäckig anhaftete, doch ließ sich die Säure durch Destillation unter vermindertem Drucke leicht vollkommen reinigen. Aus einem Anschütz-Kolben destilliert, ging sie konstant unter 11 mm Druck bei 228° über, wobei sie in der Vorlage sogleich zu einer weißen, harten, porzellanartigen Masse erstarrte; im Kolben blieb eine ganz geringe kohlige Substanz zurück. 10 g rohe Säure lieferten 9.5 g destillierte Säure. Sie läßt sich jetzt leicht aus einem Gemisch von 4 Tln. Eisessig und 1 Tl. Wasser umkrystallisieren; man erhält asbestartige, weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 124—125° schmelzen.

0.1056 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.0888 g Sbst.: 0.2566 g CO₂, 0.0679 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₂. Ber. C 79.01, H 8.59.
Gef. » 79.29, 79.16, » 8.60, 8.59.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper meist leicht löslich, ausgenommen in Wasser, deshalb schwieriger löslich in verdünntem Eisessig und Weingeist. Er löst sich in kochender Sodalösung sowie Natronlauge zunächst klar auf, doch trübt sich die Lösung bald infolge Ausscheidung des schwer löslichen Natriumsalzes.

Einwirkung von Kaliumpermanganat.

4 g fein gepulverte Benzyliden-campholsäure brachten wir mit 1.5 g Kaliumcarbonat und 2.5 l Wasser in Lösung, kühlten gut mit Eis und ließen allmählich 4-prozentige Permanganatlösung hinzutropfen, bis die rote Farbe eine halbe Stunde bestehen blieb, wozu 150 ccm nötig waren. Nach Zugabe von 9 ccm Bisulfitlösung und verdünnter Schwefelsäure destillierten wir mit Wasserdampf, bis nichts mehr überging, neutralisierten das Destillat und dampften zur Trockne ein. Nach dem Ansäuern wurde 4-mal mit Äther extrahiert. Wir erhielten 1.1 g Benzoesäure (durch Schmelzpunkt und Reaktionen nachgewiesen; berechnet 1.8 g). Der Rückstand im Destillierkolben wurde erschöpfend mit Äther ausgezogen; wir gewannen eine etwas schmierige Masse, die zunächst mit Wasser ausgekocht wurde. Dabei schied sich noch ein kleiner Rest von Benzoesäure als gelbes Öl ab, das leicht entfernt werden konnte. Nach dem Eindampfen der wäßrigen Lösung krystallisierten 2.7 g Camphersäure aus (ber. 3.1 g);

nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigte sie den richtigen Schmelzpunkt der *d*-Camphersäure (187°) und alle deren Eigenschaften, der Mischschmelzpunkt mit reiner *d*-Camphersäure zeigte keine Erniedrigung.

Methylester. Die Säure ließ sich weder durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure noch durch Behandeln ihres Natriumsalzes mit Dimethylsulfat in den Ester verwandeln. Deshalb löste man 10 g der Substanz in 20 g Thionylchlorid, wobei nach einer halben Stunde das Einsetzen einer schwachen Reaktion beobachtet werden konnte. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade destillierte man das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum bei 40° ab, das Chlorid schied sich in fester Form ab. Man behandelte es in üblicher Weise mit Methylalkohol usw.; den rohen, etwas schmierigen Ester destillierte man unter vermindertem Druck, er ging unter 11 mm Druck bei 189° konstant über und erstarrte sogleich in der Vorlage, Ausbeute 6 g. Zum Umkrystallisieren löste man in heißem Alkohol und setzte vorsichtig Wasser dazu, sofort begann die Ausscheidung schöner, größer, sternförmig gruppierter Nadeln, welche anfänglich mosaikartig auf der Oberfläche schwammen. Schmp. 97.5—98°.

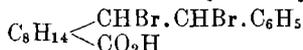
0.1054 g Sbst.: 0.3069 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

C₁₃H₂₄O₂. Ber. C 79.38, H 8.88.

Gef. » 79.41, » 8.89.

Auf dieselbe Weise wurde auch der Äthylester dargestellt. Durchsichtige, kleine, glänzende Prismen vom Schmp. 95—97°.

Dibromid (Dibrom-benzyl-campholsäure),



Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 10 g der Säure in 50 ccm Chloroform ließ man unter gutem Rühren im direkten Sonnenlichte 6.2 g Brom (2 Atomgew.) in 25 ccm Chloroform langsam hinzutropfen. Die Farbe des Halogens verschwand rasch, eine nennenswerte Bildung von Bromwasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bei Zimmertemperatur blieb eine wachsartige Masse zurück, sie wurde auf Ton gestrichen und in einem mit Paraffin beschickten Exsiccator getrocknet. Nach mehrfachem Umkrystallisieren, zuerst aus Petroläther, dann aus verdünntem Alkohol, erhielten wir den Körper in langen Nadeln, welche zu eckigen, raphidartigen Gebilden sich vereinigt hatten. Schmp. 161°.

0.1208 g Sbst.: 0.1082 g AgBr. — 0.1828 g Sbst.: 0.1646 g AgBr.

C₁₇H₂₂O₂Br₂. Ber. Br 38.23. Gef. Br 38.11, 38.32.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Dibromid.

5 g Dibromid, in der nötigen Menge Sprit gelöst, kochte man während 2 Stunden unter Rückfluß mit 10 ccm methylalkoholischem

Kali (1:2). Bromkalium schied sich nur wenig ab. Dann wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, der Alkohol zum größten Teil verjagt und stark angesäuert. Ein weißer, fester Körper fiel aus (getrocknet 4.8 g), der aus verdünntem Alkohol in langen, sternförmig gruppierten Nadeln auskrystallisierte und bei 139° schmolz. Er löste sich nur schwierig, erst beim Kochen, in kalter, verdünnter Natronlauge, beim Erkalten entstand ein gelatinöses Natriumsalz. Die Analyse ergab 29.6 % Brom, so daß weder eine Monobrom-benzyliden-campholsäure noch ein gebromtes Lacton vorliegen kann. Diese interessante Reaktion wird jetzt weiter untersucht. Bemerkte sei noch, daß der Methyl-ester der Benzyliden-campholsäure sich unter den oben angegebenen Bedingungen nicht bromieren ließ.

Monobrom-benzyl-campholsäure (Hydrobromid der Benzyliden-campholsäure), $C_8H_{14}(CO_2H).CHBr.CH_2.C_6H_5$.

Man löst unter Schütteln 2 g Benzyliden-campholsäure in 6 ccm Eisessig auf, fügt 20 ccm gesättigten Eisessig-Bromwasserstoff dazu und läßt bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln 48 Stunden stehen. Man gießt auf Eis, saugt ab, wäscht und trocknet. Ausbeute 2.5 g. Zum Umkrystallisieren löst man in Alkohol und gibt Wasser bis zur schwachen Trübung hinzu, der Körper scheidet sich dann in spießigen Nadeln, sternförmig gruppiert, aus; sie schmelzen bei 139°.

0.1792 g Sbst.: 0.1114 g AgBr. — 0.1256 g Sbst.: 0.0693 g AgBr.

$C_{17}H_{23}O_2Br$. Ber. Br 23.56. Gef. Br 23.75, 23.48.

Das gleiche Monobromderivat wurde in beinahe quantitativer Ausbeute erhalten, als eine Lösung von Benzal-campher in Eisessig-Bromwasserstoff 4 Monate lang stehen blieb.

d-Benzyl-campholsäure (Dihydro-benzyliden-campholsäure),
 $C_8H_{14}(CO_2H).CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Reduktion mit Wasserstoff und Nickel. 5 g Benzyliden-campholsäure lösten wir in 50 ccm Alkohol, vermischten mit 10 ccm Wasser (die Lösung soll eben noch klar bleiben), fügten in einer Kohlensäure-Atmosphäre 20 g Nickelkatalysator¹⁾ dazu, verdrängten in einer geeigneten Schüttelflasche das Kohlendioxyd durch Wasserstoff und schüttelten sodann unter Einleiten von Wasserstoff (unter einem kleinen Überdruck von ca. 1 m Wassersäule), bis etwas mehr als die berechnete Menge des Gases absorbiert war.

¹⁾ Verhandlg. d. Naturforsch. Ges. in Basel, 28 [2], 500 [1017].

Zeit in Minuten	5	8	18	24	27	60	120
Verbrauchter H_2 in ccm	75	114	166	266	356	414	459

Ber. 450 ccm H_2 .

Nach beendigter Reduktion filtrierten wir vom Nickel ab, wuschen den Rückstand einige Male mit Alkohol nach, und verdunsteten das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen. Nach dem Erkalten krystallisierte die neue Säure aus. Um sie sicher ganz frei von reduzierter Säure zu erhalten, lösten wir 4 g heiß in 450 ccm Wasser und 25 ccm kalt gesättigter Sodalösung, ließen in Eis erkalten und fügten Permanganatlösung hinzu, bis die rote Farbe längere Zeit bestehen blieb (dazu nötig 5 Tropfen der 4-prozentigen Lösung). Nun erwärmten wir mit einigen Tropfen Alkohol, filtrierten vom Brauestein ab, säuerten an und extrahierten mit Äther. Nach dem Verjagen des Äthers lösten wir den festen Rückstand in Alkohol und gaben Wasser bis zur Trübung dazu. Die hydrierte Säure krystallisierte beim Stehen in feinen, weißen Nadeln aus; ihr Schmelzpunkt liegt bei 119—119,5°. (Das Gemisch mit Benzyliden-campholsäure, deren Schmp. 124,5° beträgt, schmilzt bei ca. 110°.)

0.1284 g Sbst.: 0.3690 g CO_2 , 0.1050 g H_2O . — 0.1554 g Sbst.: 0.4470 g CO_2 , 0.1287 g H_2O .

$C_{17}H_{24}O_2$. Ber. C 78.40, H 9.29.

Gef. » 78.38, 78.43, » 9.15, 9.26.

Reduktion mit kolloidalem Palladium. Eine Lösung von 10 g Benzyliden-campholsäure in 100 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser versetzte man mit 15 ccm 1-prozentiger kolloidaler Palladiumlösung (nach Skita dargestellt) und schüttelte unter Einleiten von Wasserstoff. Obgleich der größte Teil des Palladiums sogleich ausgeflockt worden war, verlief die Reduktion doch sehr rasch und vollständig.

Zeit in Minuten	10	15	20	25
Verbrauchter H_2 in ccm	285	680	910	930.

Ber. 900 ccm H_2 .

Die Aufarbeitung und Reinigung des Reduktionsproduktes geschah wie oben angegeben; aus 10 g der ungesättigten Säure wurden 9.6 g Dihydrosäure erhalten.

Benzyl-campholsäure-Methylester.

6 g der reduzierten Säure löste man in 15 ccm Thionylchlorid, wobei nur eine sehr schwache Reaktion zu beobachten war. Nach dem Stehen über Nacht erwärmte man noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade. Das wie üblich erhaltene Säurechlorid wurde mit Methylalkohol umgesetzt. Der rohe Ester konnte durch Destillation unter vermindertem Druck leicht gereinigt werden; er destillierte unter 13 mm Druck konstant bei 196—197° über; das flüssige

Destillat erstarrte beim Abkühlen bald zu rosettenartig gruppierten Nadelbüscheln. Ausbeute 5.2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zugabe von etwas Wasser bildet der Ester lange, flache, weiße, spiegelnde Nadeln vom Schmp. 44°.

0.0996 g Subst.: 0.2874 g CO₂. — 0.1425 g Subst.: 0.1227 g H₂O.

C₁₅H₂₆O₂. Ber. C 78.77, H 9.55.

Gef. » 78.68, » 9.46.

Basel, im August 1917.

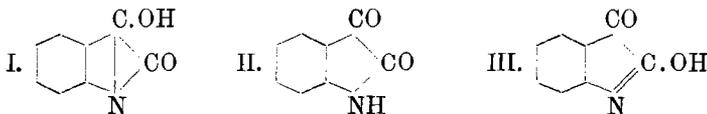
17. Gustav Heller: Neue Isomerien in der Isatin-Reihe.

[Mitteil. aus d. Labor. für angew. Chemie und Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 3. November 1917.)

Mit der Auffindung des Isatols¹⁾ (I.) war beim Isatin der eigenartige Fall in die Erscheinung getreten, daß das Wasserstoffatom des Indolringes in dreierlei Weise fungieren kann, wovon zwei Formen selbständige Bedeutung haben, nämlich außer dem Isatol das Isatin (II.), während das dritte Symbol (Lactimformel III) nur in Gestalt seiner Salze und Derivate isolierbar ist²⁾.

Wegen der Neuartigkeit der Tatsachen sollten die gewonnenen Erfahrungen noch an einem anderen Beispiele studiert werden, nämlich beim 2.4-Dimethyl-isatin (IV.), welches nach meiner Beobachtung³⁾



aus Dichlor-essigsäure und *m*-Xylidin-1.2.4 ziemlich bequem erhältlich ist, und dessen *N*-Silbersalz, wie bei der früheren Isatol-Darstellung, in Benzol-Suspension mit Benzoylchlorid behandelt wurde. Überraschenderweise konnte hier nicht nur eine zweite selbständige Form isoliert werden, sondern aus dieser noch zwei weitere Formen erhalten werden, so daß im ganzen vier 2.4-Dimethyl-isatine existieren. Sie sind alle monomolekular, geben unter einander in allen Kombinationen Schmelzpunktsdepressionen, bilden eigene Derivate und sind also selbständige Individuen. Sie werden ihrer Entstehung entsprechend mit römischen Ziffern bezeichnet. Worauf diese neuen Verhältnisse

¹⁾ B. 49, 2759, 2771 [1916].

²⁾ Die weiteren Verhältnisse siehe unter 1). ³⁾ A. 358, 363 [1908].