

o-Amino-diphenylmethan.

8.5 g salzsaures *o*-Amino-benzylchlorid²¹⁾ werden in 220 ccm absol. Benzol suspendiert und in einer Portion mit 15 g wasser-freiem Aluminiumchlorid versetzt. Man läßt die braune Flüssigkeit 1 Stde. am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr sieden. Nach dem Abkühlen wird sie mit Wasser durchgeschüttelt, dann die Benzol-Lösung abgetrennt, diese nochmals mit wenig Wasser gewaschen und sorgfältig über Chlorcalcium getrocknet. Das trockne Filtrat sättigt man mit Chlorwasserstoff und erhält daraus das farblose salzsaure *o*-Amino-diphenylmethan: 5.8 g; Schmp. 170—180°. Jene 5.8 g Amin werden zur weiteren Reinigung in 20 ccm absol. Äthylalkohol aufgenommen und mit 200 ccm absol. Äther wieder gefällt: 4.7 g, Nadelchen vom Schmp. 180°. Ein nach der Vorschrift von O. Fischer¹²⁾ hergestelltes Präparat ergibt mit dem obigen keine Schmelzpunkts-Differenz.

0.1451 g Sbst.: 0.3752 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 721 mm). — 0.1435 g Sbst.: 0.0919 g AgCl.

C₁₃H₁₄NCl (219.58). Ber. C 71.04, H 6.42, N 6.38, Cl 16.15.
Gef. „ 70.55, „ 6.61, „ 6.58, „ 15.84.

o-Jod-diphenylmethan.

4.5 g salzsaures *o*-Amino-diphenylmethan werden in Gegenwart von 100 ccm konz. Salzsäure mit 2.2 g Natriumnitrit — in 20 ccm Wasser — diazotiert. Man fügt zu der Diazolösung 5.0 g Jodkalium (in 20 ccm Wasser) und läßt die Flüssigkeit 12 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Dann wird noch kurz erwärmt, ausgeäthert, die Äther-Lösung mit Soda und Natrium-thiosulfat gewaschen, getrocknet und schließlich im Vakuum fraktioniert. Das *o*-Jod-diphenylmethan destilliert zwischen 175—180° bei 14—17 mm, es ist vollkommen farb- und geruchlos.

0.2583 g Sbst.: 0.5060 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.4001 g Sbst.: 0.3211 g AgJ.

C₁₃H₁₁J (294.01). Ber. C 53.06, H 3.77, J 43.17. Gef. C 53.44, H 3.85, J 43.18.

352. Julius v. Braun und Albrecht Heymons: Konstitution der Isocampholsäure (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. September 1928.)

In der I. Mitteilung¹⁾ hatten wir mitgeteilt, daß wir von den drei für die Isocampholsäure bisher vorgeschlagenen Formeln I, II und III, die älteste, später verlassene Formel III deshalb für richtig halten, weil die Anwendung der von dem einen von uns in letzter Zeit ausgearbeiteten PCl₅-Methode mit Sicherheit die Nachbarschaft einer CH₂-Gruppe zum Carboxyl anzeigte. Gewisse Schwierigkeiten bereitete aber im Sinne dieser Formel die Tatsache, daß Rupe und Briellmann²⁾ bei der Oxydation der Säure

²¹⁾ S. Gabriel und Th. Posner, B. 27, 3513 [1894].

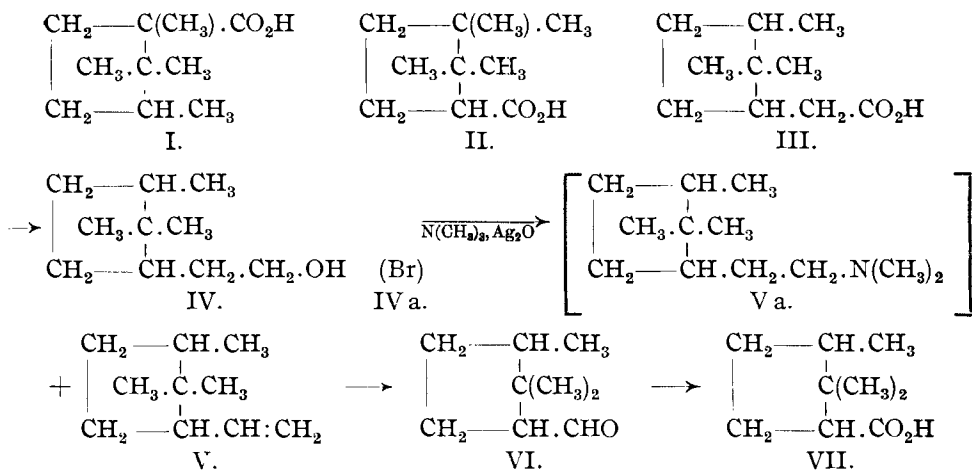
¹⁾ B. 61, 1089 [1928].

²⁾ Helv. chim. Acta 5, 767 [1922].

kleine Mengen Camphersäure hatten fassen können, und daß zwischen Derivaten der α -Campholansäure, der bestimmt Formel III zuzuschreiben ist, und der Isocampholsäure (in den inaktiven Formen) Lipp³⁾ kleine Unterschiede in den Schmelzpunkten beobachtet hatte.

Es schien uns daher wichtig, noch auf einem zweiten, unabhängigen Wege die von uns befürwortete Konstitutionsformel der Isocampholsäure zu beweisen, und einen solchen bot uns eine Reaktionsfolge, die wir in letzter Zeit im Gebiete der von uns in Angriff genommenen Naphthensäuren durchgearbeitet haben, und die in glatter Weise zum Abbau einer Säure benutzt werden kann. Die Methode besteht darin, daß man, von einer Säure $R.CO_2H$ ausgehend, über den Ester zum Alkohol $R.CH_2.OH$ gelangt, das ihm entsprechende Bromid mit Trimethylamin zum quartären Salz $R.CH_2.N(CH_3)_3.Br$ kombiniert und die zugehörige quartäre Base der Hofmannschen Spaltung unterwirft: Das resultierende Olefin besitzt, wenn in R benachbart zu CO_2H sich die Gruppe CH_2 befindet, die Formel $R'.CH:CH_2$ und liefert — und zwar nur in diesem Fall — beim oxydativen Abbau einen Aldehyd und weiterhin die nächst niedere homologe Säure, so daß die Abwandlung nach dem Schema: $R.CH_2.CO_2H \rightarrow R.CH_2.CH_2.OH \rightarrow R.CH:CH_2 \rightarrow R.CHO \rightarrow R.CO_2H$ verläuft⁴⁾.

Wir wandten nun diese Methode auf die Isocampholsäure an und konnten mit Leichtigkeit die Schlüsse, zu denen wir in der I. Abhandlung gekommen waren, bekräftigen: die Isocampholsäure liefert, wenn man ihren Äthylester reduziert, den primären Alkohol IV, dessen Bromid (IVa) sich glatt mit Trimethylamin vereinigt; das quartäre Bromid ergibt nach der Umsetzung mit Ag_2O und Destillation der quartären Base ein Gemisch der durch $CH_3.OH$ -Abspaltung resultierenden tertiären Base Va und des durch H_2O - und $N(CH_3)_3$ -Austritt gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffs V, und dessen Behandlung mit Ozon endlich führt zum Aldehyd VI, bzw. bei weitergehender Oxydation zur Nor-isocampholsäure (VII):



³⁾ B. 55, 1585 [1922].

⁴⁾ Einen in der Idee an unsere Methode erinnernden Weg haben vor 15 Jahren Barbier und Locquin (Compt. rend. Acad. Sciences 156, 1443 [1913]) eingeschlagen,

Wir glauben, daß dieser Abbau, der voraussichtlich noch vielfache Anwendungen im Gebiete der organischen Säuren zulassen wird, jeden Zweifel bezüglich der Konstitutionsformel III der Isocampholsäure beseitigt, so daß die eingangs erwähnten Feststellungen von Rupe und Lipp wohl nur durch eine kleine Verunreinigung ihres Materials erklärt werden können.

Beschreibung der Versuche.

Die von uns verwandte Isocampholsäure wurde genau so wie bei unseren früheren Versuchen durch mehrfache partielle Veresterung und Verseifung gereinigt, bis sie völlig frei von hartnäckig anhaftender Campholsäure war.

β -[2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-äthylalkohol (IV).

Die Reduktion des Isocampholsäure-äthylesters mit Natrium und Alkohol führt mit etwas über 50% Ausbeute zu der in der Überschrift genannten Verbindung. Das Reduktionsprodukt liefert beim Destillieren von 106–109° (13 mm) einen kleinen Vorlauf, die Hauptmenge geht bei 109–112° analysenrein als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit über.

0.1497 g Sbst.: 0.4212 g CO₂, 0.1736 g H₂O.

C₁₀H₂₀O. Ber. C 76.85, H 12.91. Gef. C 76.78, H 12.98.

$d_4^{20} = 0.9046$, $n_D^{22} = 1.4591$; Mol.-Refrakt. ber. 47.70, gef. 47.39.

β -[2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-äthylbromid (IVA).

entsteht aus dem Alkohol mit 66-proz. Bromwasserstoffsäure bei 3-stdg. Erhitzen auf 125° mit rund 90% Ausbeute, siedet fast der ganzen Menge nach bei 102° (12 mm), ist schwach gelb gefärbt und zeigt nur schwachen Geruch.

0.1292 g Sbst.: 0.1117 g AgBr. — C₁₀H₁₉Br. Ber. Br 36.48. Gef. Br 36.79.

[β -(2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl)-äthyl]-trimethyl-ammonium-bromid und -hydroxyd.

Mit benzolischem Trimethylamin bei 100° setzt sich das Bromid nicht allzu schnell um: die Menge des nach 8 Stdn. gebildeten quartären Bromids, das sich als farblose Masse abscheidet, mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol-Äther umgelöst wird, beträgt etwas über 60%, nach 14 Stdn. erreicht sie 83%. Das Salz stellte weiße, glänzende Blättchen vom Zers.-Pkt. 277° dar, ist etwas hygroskopisch und in Alkohol sehr leicht löslich.

0.1753 g Sbst.: 0.1201 g AgBr. — C₁₃H₂₈NBr. Ber. Br 28.74. Gef. Br 29.14.

Es liefert nach der Umsetzung mit AgCl ein gut charakterisiertes, orange-farbiges Platinsalz, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Zers.-Pkt. 244° zeigt.

0.1027 g Sbst.: 0.0249 g Pt. — C₂₆H₅₆N₂PtCl₆. Ber. Pt 24.27. Gef. Pt 24.25.

indem sie einen Säure-ester R.CH₂.CO₂CH₃ mit Hilfe von CH₃.MgJ in den tertiären Alkohol R.CH₂.C(OH)(CH₃)₂ verwandelten, und diesen oder auch den aus ihm durch Wasser-Entziehung resultierenden Kohlenwasserstoff R.CH:C(CH₃)₂ zur Säure R.CO₂H oxydierten. Die Methode scheint in der Chemie keine größere Anwendung gefunden zu haben; nur Wieland und Mitarbeiter (H. 161, 80 [1926]) haben sich ihrer in der Gallensäure-Reihe und Skraup und Schwanberger (A. 462, 135 [1928]) bei einigen höheren Fettsäuren bedient.

Wenn man das Salz mit Silberoxyd umsetzt, die wäßrige Lösung der Ammoniumbase auf dem Wasserbade eindampft und den halb festen, halb sirup-artigen Rückstand, der durch etwas Carbonat verunreinigtes quartäres Ammoniumhydroxyd darstellt, destilliert, so findet, entsprechend den früheren Feststellungen des einen von uns im Gebiete der Verbindungen $R.N(CH_3)_3.OH$ mit höhermolekularen Resten R^5) vorwiegend die Bildung der Base Va und nur untergeordnet die Bildung des Olefins V statt. Man kann den Zerfall zugunsten von V durch einen Kunstgriff verschieben, dessen theoretische Begründung wir in einer demnächst erscheinenden Arbeit geben werden: er besteht darin, daß man dem wäßrigen Eindampfrückstand der Ammoniumbase eine konz. Lösung von 3—4 Mol. KOH zufügt (das Hydroxyd fällt dabei zum Teil in dicköliger Form wieder aus) und dann erst destilliert. Unter diesen Umständen steigt die Ausbeute an V auf etwa 40%, während Va mit über 50% gefaßt werden kann. Das stark nach Trimethylamin riechende, aus zwei Schichten bestehende, wasserhelle Destillat wird ausgeäthert und V und Va mit Hilfe von verd. Schwefelsäure getrennt.

[β -(2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl)-äthyl]-dimethyl-amin (Va) stellt eine farblose, unter 14 mm bei 94—95° siedende Flüssigkeit von basischem Geruch dar.

0.1060 g Sbst.: 7.5 ccm N (24°, 755 mm). — $C_{12}H_{25}N$. Ber. N 7.64. Gef. N 8.08.

Das Pikrat scheidet sich in ätherischer Lösung langsam in rotgelben Krystallen vom Schmp. 100—111° ab, das leicht in Wasser lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 226°.

[2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-äthylen (V)

siedet nach gutem Trocknen bei 155—156°, besitzt ziemlich starken, aber an Terpene wenig erinnernden Geruch und scheint keine Neigung zur Polymerisation zu besitzen.

1.855 mg Sbst.: 5.880 mg CO_2 , 2.155 mg H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 86.56, H 13.00.

$d_4^{24} = 0.8024$, $n_D^{25} = 1.4439$; Mol.-Refrakt. ber. für $C_{10}H_{18}$ 45.71, gef. 45.73.

2.2.3-Trimethyl-cyclopentan-aldehyd-(I) (VI).

Beim Ozonisieren in 10-proz. Eisessig-Lösung findet ein recht glatter Abbau des Kohlenwasserstoffs statt. Nach der üblichen Zersetzung des Ozonids mit Wasser und Zinkstaub wurde ausgeäthert und die Äther-Lösung mit Soda ausgeschüttelt. Beim Destillieren des Äther-Inhalts geht unter 13 mm die Hauptmenge bei 75—77° über (A), dann beginnt die Temperatur zu steigen, und es folgt — im wesentlichen um 130° — ein kleiner Nachlauf (B).

B stellt im wesentlichen die im Folgenden beschriebene Nor-isocampholsäure dar, die ihre Entstehung der sehr leichten Oxydierbarkeit des Aldehyds verdankt; A besteht aus dem Aldehyd, der aber ein ganz klein wenig durch die Säure verunreinigt ist, so daß wir keine völlig stimmenden Analysen und physikalischen Daten erhalten konnten.

⁵⁾ A. 382, I [1911].

$d_4^{19} = 0.9158$, $n_D^{20} = 1.4486$; Mol.-Refrakt. ber. für $C_9H_{16}O$ 41.57, gef. 41.00.

Zur Analyse verwandten wir daher das Semicarbazon, das sich sehr leicht bildet und aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 188° kristallisiert.

0.1019 g Sbst.: 0.2273 g CO_2 , 0.0902 g H_2O . — 0.1006 g Sbst.: 18.75 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{10}H_{18}ON_3$. Ber. C 60.86, H 9.75, N 21.32. Gef. C 60.86, H 9.90, N 21.41.

Der Geruch des Aldehyds ist angenehm und besitzt auffallenderweise eine ausgesprochene Campher-Nuance; das Oxim ist dickölig; fuchsin-schweflige Säure wird schnell rot gefärbt.

2.2.3-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Nor-isocamphol-säure) (VII),

die sich zum Teil schon bei der Aufarbeitung des Aldehyds bildet, kann aus ihm durch Behandlung mit Perhydrol in soda-alkalischer Lösung gewonnen werden. Sie ist ebenso flüssig wie die Isocampholsäure und siedet unter 12 mm um 130°.

0.1344 g Sbst.: 0.3388 g CO_2 , 0.1220 g H_2O .

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.17, H 10.33. Gef. C 68.75, H 10.16.

$d_4^{18} = 0.9995$, $n_D^{19} = 1.4587$; Mol.-Refrakt. ber. für $C_9H_{16}O'O''$ 43.09, gef. 42.69.

Zum Vergleich mit der Isocampholsäure stellten wir aus der Säure das Chlorid (Sdp.₁₃ um 85°) und mit Äthylamin das Äthylamid dar. Dieses kristallisiert recht leicht und kommt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in gut ausgebildeten Kryställchen vom Schmp. 68—69° (Isocamphol-säure-äthylamid: 42°) heraus.

0.1187 g Sbst. 0.3140 g CO_2 , 0.1215 g H_2O .

$C_{11}H_{21}ON$. Ber. C 72.06, H 11.56. Gef. C 72.17, H 11.46.

353. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Karl Lobinger: Über die einfachsten Kieselsäuren; mit Bemerkungen über Aluminiumhydroxyde (XI. Mitteilung¹⁾ über Hydrate und Hydrogele).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 13. September 1928.)

Durch Hydrolyse von Siliciumchlorid mit Wasser entsteht nach den Beobachtungen unserer vorigen Mitteilung und nach den der Vergessenheit entrissenen älteren Befunden von F. Mylius und E. Groschuff²⁾ molekular gelöste Kieselsäure. Sie konnte durch Entfernung des entbundenen Chlorwasserstoffs mit Silberoxyd zum ersten Mal rein dargestellt werden. Wenn die Operationen vorsichtig und rasch ausgeführt werden, danu finden wir an zahlreichen Beispielen durch Molekulargewichts-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode Werte von etwa 120, auf SiO_2 bezogen. Sie entsprechen also der Dikieselsäure (ber. 120), und es läßt sich

¹⁾ Fortsetzung der IX. Mitteilung, B. 58, 2462 [1925].

²⁾ B. 39, 116 [1906].