

welches von Zincke und Breuer durch Oxydation ihres Kohlenwasserstoffes aus Phenylglycol und Phenylacetaldehyd gewonnen worden ist. Da diese Forscher nun gezeigt haben, dass jenes Chinon durch verdünnte Natronlauge in das Oxychinon $C_{10}H_9(OH)O_2$, und letzteres bei der Oxydation in alkalischer Lösung mittels Permanganat in die Phenylglyoxyl- α -carbonsäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$, übergeht, da ferner bei dem gleichartigen Verhalten über die Identität unserer Kohlenwasserstoffe kein Zweifel obwalten kann, so sind dieselben nichts anderes als β -Phenylnaphtalin, und es hat sich somit Zincke's Ansicht über die Constitution seines Kohlenwasserstoffes als vollständig richtig erwiesen.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Dresden.

236. Hans Rupe und Carl Maull: Ueber einige Derivate der Camphersäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die Einwirkung von Brom auf Camphersäure ist seit Wreden's bekannter Arbeit¹⁾ nicht näher studirt worden.

Dieser Forscher erhielt durch Erhitzen von Camphersäure mit Brom im geschlossenen Rohr Bromcamphersäureanhydrid; allerdings, wie auch später von Fittig und Woringer²⁾ hervorgehoben wurde, in stets unbefriedigender Ausbeute, überdies konnten immer nur kleine Mengen Camphersäure auf einmal verarbeitet werden.

Wir versuchten deshalb, ob die vortreffliche Volhard'sche Methode³⁾, nach welcher die α -Monobromsubstitutionsproducte der aliphatischen Säuren leicht und in guter Ausbeute dargestellt werden können, nicht auch hier zum Ziele führen werde.

Dies ist in der That der Fall:

Als wir auf Camphersäureanhydrid⁴⁾ Brom und Phosphor unter ziemlich genauer Befolgung der von Volhard für die Darstellung der Monobrombernsteinsäure ausgearbeiteten Vorschrift einwirken liessen, erhielten wir in befriedigender Ausbeute Bromcamphersäureanhydrid, welches sowohl gemäss der Analyse als nach allen seinen

¹⁾ Ann. d. Chem. 163, 323. ²⁾ Ann. d. Chem. 227, 1.

³⁾ Ann. d. Chem. 242, 144.

⁴⁾ Dasselbe wurde zuerst nach der Methode von Maissen Fittica, Jahrb. 1880, 881; später, mit besserer Ausbeute, nach der sehr zu empfehlenden Methode von Königs (diese Berichte 26, 817) dargestellt.

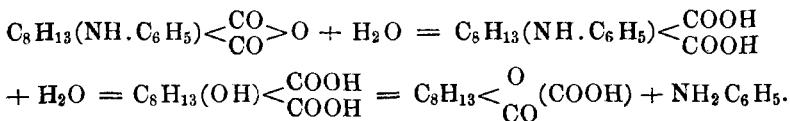
Eigenschaften mit dem von Wreden zuerst erhaltenen vollkommen identisch war. Diese Methode hat vor allen den Vortheil, dass beliebig grosse Mengen Camphersäureanhydrid auf einmal bromirt werden können, und somit ist auch die zuerst von Wreden aus dem Bromcamphersäureanhydrid gewonnene Camphansäure¹⁾), sowie deren Derivate ein leichter zugängliches Material geworden.

Das Brom im Bromcamphersäureanhydrid zeigt eine bemerkenswerthe Beweglichkeit, es setzt sich äusserst leicht, theilweise unter heftiger Reaction, mit gewissen Basen um. So wurden bisher mit Anilin, Paratoluidin, Phenylhydrazin, Piperidin prachtvoll krystallisirende Verbindungen erhalten; die Analyse derselben ergab, dass die Reaction nach folgendem Schema verläuft:



Kocht man das Anilidoanhydrid vom Schmelzpunkt 123° mit verdünnter Natronlauge, so löst es sich und man erhält beim Ansäuern die ebenfalls sehr schön krystallisirende Säure (Schmelzpunkt 154°).

Ganz anders ist das Resultat, wenn man das Anhydrid mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, denn es wird hierbei die Camphansäure gebildet; nach Fittig's grundlegender Untersuchung²⁾ ist diese Verbindung das Lacton einer Oxycampbersäure. Wir können deshalb vorläufig annehmen, dass diese Reaction in folgenden Phasen verläuft:



Wreden ist es nicht gelungen, das Brom bei Behandlung des Bromcamphersäureanhydrides mit Natriumamalgam durch Wasserstoff zu ersetzen; man gelangt jedoch leicht zu diesem Ziele, wenn man eine heisse Eisessiglösung dieser Verbindung mit Zinkstaub versetzt, und erhält auf diese Weise Camphersäure zurück. Dagegen gelang es uns bisher nicht, aus dem Bromcamphersäureanhydrid Bromwasserstoff abzuspalten; diese Versuche werden noch fortgesetzt.

Bekanntlich hat Wreden³⁾, von der Camphensäure ausgehend, mehrere Methoden zur Darstellung des Tetrahydroxylols angegeben. Da uns jene Säure jetzt in grösserer Menge zu Gebote stand, so haben wir uns mit zweien dieser Methoden näher befasst.

Er erhielt den Kohlenwasserstoff beim Erhitzen der Camphansäure mit Wasser im geschlossenen Rohr bei 180°. Wir haben diesen Versuch mehrere Male unter den verschiedensten Bedingungen wieder-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

holt, konnten jedoch niemals die geringste Spur eines Kohlenwasserstoffes nachweisen; in den Röhren war stets nur sehr geringer Druck. Treibt man den Inhalt derselben mit Wasserdampf über, so reagiert das Destillat stark sauer und man erhält beim Ausschütteln des ätherischen Auszuges mit Sodalösung eine eigenthümlich riechende, ölige Säure, welche in Sodalösung Kaliumpermanganat momentan entfärbt; der Aether lässt beim Verdunsten ein penetrant nach Campher riechendes Oel zurück; beim Destilliren desselben stieg das Thermometer sofort auf 210° und es ging bei dieser Temperatur ein braunes Oel über. Eine grössere Menge Camphansäure fand sich jedesmal unverändert vor. Wir haben es hier wahrscheinlich mit den von Fittig und Woringer¹⁾ beim Erhitzen des camphansauren Baryts mit Wasser im geschlossenen Rohr als Spaltungsproducte der Camphansäure aufgefundenen Körpern: Lauronolsäure und Campholacton zu thun; auch diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Dagegen erhielten wir bei der Destillation des camphansauren Kalkes nach Wreden's Angabe eine nicht unbeträchtliche Menge eines dunklen Oeles. Dieses liefert nach zweimaligem Fractioniren über metallischem Natrium eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem terpentinölartigen Geruch, Sdp. $118-122^{\circ}$. Wreden's Kohlenwasserstoff siedet bei 119° . Wenn derselbe, wie schon Wreden annimmt, der folgenden Reaction seinen Ursprung verdankt: $C_8H_{14}C_2O_4 = C_8H_{14} + 2CO_2$, so musste er vollständig den Charakter der partiell hydrierten ringförmigen Kohlenwasserstoffe haben. Er wird nun auch durch Kaliumpermanganatlösung sofort oxydiert. Die Dämpfe desselben bräunen schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Augenblicken einen mit einem Tropfen Permanganat getränkten Papierstreifen, der darüber gehalten wird. Eine verdünnte Bromlösung, damit zusammengebracht, wird sofort entfärbt. Dieser Kohlenwasserstoff ist also ganz verschieden von demjenigen, den Wreden²⁾ durch Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoff auf 200° erhalten hat. Auch ist dieser letztere neuerdings von Wallach³⁾ einer genaueren Untersuchung unterzogen worden; Wallach wies überzeugend nach, dass derselbe Hexahydroxylol, C_8H_{16} , ist.

Das nähere Studium des Tetrahydroxylols aus der Camphansäure möchten wir uns vorbehalten.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ann. d. Chem. 187, 156, 168; diese Berichte 5, 608; 6, 1379.

³⁾ Diese Berichte 25, 921.
