

184. H. B. Hill: Zur Darstellung und Reduction der Dehydroschleimsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. April.)

Die Dehydroschleimsäure lässt sich nur schwierig nach den von Heinzelmann¹⁾, Seelig²⁾ oder Klinkhardt³⁾ beschriebenen Methoden in irgend welchen grösseren Mengen erhalten. Im Jahre 1888 hat Schrötter⁴⁾ das Verfahren zu vereinfachen versucht, indem er die Zersetzung mit kochender Salzsäure bei gewöhnlichem Druck vor sich gehen liess und zugleich vom sauren zuckersauren Kalium ausging, welches, wie Sohst und Tollens schon früher gefunden hatten, Dehydroschleimsäure beim Erhitzen mit Salzsäure liefert. In zugeschmolzenen Röhren konnten die letzteren Forscher etwa 27.5 pCt. des angewandten Kaliumsalzes an reiner Dehydroschleimsäure gewinnen, während Schrötter nur 16—18 pCt. derselben erhielt und das Kochen 9 Tage lang fortsetzen musste, um die Reaction zu Ende zu führen. Dr. I. K. Phelps, der die Dehydroschleimsäure auf meine Veranlassung etwas eingehender studiren wollte, hat nun gefunden, dass die Reaction sich leicht in kurzer Zeit vollenden lässt, wenn man concentrirte Bromwasserstoffsäure statt verdünnter Chlorwasserstoffsäure in Anwendung bringt, und dass die Ausbeute an reiner Säure derjenigen, die Sohst und Tollens erhielten, fast gleich kommt. Das Kaliumsalz wird mit etwa dem vierfachen Gewicht Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) am Rückflusskühler gekocht und die gebildete Dehydroschleimsäure aus dem schwarzen Reactionsprodukt als Calciumsalz ausgezogen. Auf diese Weise erhält man nach 8-stündigem Kochen etwa 20 pCt. und nach 16-stündigem Erhitzen 26 pCt. des angewandten Kaliumsalzes an reiner Säure. Statt einer destillirte Bromwasserstoffsäure zu benutzen, kann man mit Vortheil die durch die Einwirkung von rothem Phosphor auf wässriges Brom erhaltene phosphorsäurehaltige Lösung direct anwenden.

Schrötter hat die Einwirkung von Natriumamalgam auf die Dehydroschleimsäure ebenfalls studirt und die Angabe von Seelig, dass zwei isomere, bei 146° und 173° schmelzende Säuren bei der Reduction gebildet werden, nicht bestätigen können, indem er nur eine bei 148—149° schmelzende Säure erhielt. Hr. A. S. Wheeler hat die beiden Säuren von Seelig ohne alle Schwierigkeit dargestellt und gefunden, wie auch zu erwarten war, dass die niedriger schmel-

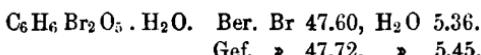
¹⁾ Diese Berichte 9, 1198; Ann. d. Chem. 193, 187.

²⁾ Diese Berichte 12, 1082.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 25, 43.

⁴⁾ Monatsh. für Chem. 9, 442.

zende Säure direct durch die Anlagerung von Wasserstoff entsteht, während das höher schmelzende Isomere aus derselben durch die Einwirkung von Natriumhydrat, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen gebildet wird. Die beiden Säuren liefern mit Brom schön krystallisirende Additionsprodukte, die bei 145° resp. 207° schmelzen und sich ohne bemerkbare Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Die erste Verbindung enthält alsdann ein, die zweite dagegen zwei Moleküle Wasser.



Die Einzelheiten der weiter fortgesetzten Untersuchungen werden an anderer Stelle erscheinen.

Harvard University, 13. April 1899.

185. J. W. Brühl: Physikalische Eigenschaften einiger Campherarten und verwandter Körper.

(Eingegangen am 13. April.)

Die im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen sind bereits vor mehreren Jahren gesammelt worden. Sie verdanken ihre Entstehung einer Anregung des Hrn. Ad. v. Baeyer, welcher das physikalische Verhalten des von ihm entdeckten Carons und Dihydroeucarvons kennen zu lernen und mit demjenigen des Dihydrocarvons und Carvenons (Carveols) verglichen zu sehen wünschte. Ihm verdanke ich auch die genannten, für die Zwecke physikalischer Untersuchung rein dargestellten Präparate. Die Ergebnisse meiner Beobachtungen liessen es wünschenswerth erscheinen, noch zwei andere Isomere des Camphers zum Vergleich heranzuziehen, nämlich das dem Caron an die Seite zu stellende Tanaceton und das dem Carvenon ähnliche Carvotanaceton. Diese beiden Verbindungen wurden mir von dem Entdecker derselben, Hrn. F. W. Semmler, freundlichst zur Verfügung gestellt. Ausser den erwähnten sechs Isomeren des Camphers kamen noch das um zwei Wasserstoffatome ärmere Carvon und sein Umlagerungsproduct, das Carvacrol, zur Untersuchung. Die beiden Substanzen war Hr. Dr. J. Bertram von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig so gefällig, für mich frisch darzustellen. Da man neuerdings gewisse Campher-