

0.1666 g Sbst.: 13.6 ccm N (14°, 757 mm).

$C_8H_5O_2N$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.57.

Seine Menge betrug 97 pCt. der Theorie.

N-Oxyisatinphenylhydrazon.

1 g Acetoxyisatin wird mit 20 g Alkohol übergossen; auf Zusatz von Phenylhydrazin erfolgt klare Lösung und beim Stehen nach einiger Zeit Krystallisation von gelbgrünen Blättern, welche von den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen werden. Die Substanz wurde deshalb noch mit Alkohol ausgekocht und erwies sich als Hydrazon, aus dem die Acetylgruppe abgespalten war, wofür auch die Löslichkeit in verdünntem Alkali spricht. Schmp. 220°.

0.165 g Sbst.: 0.3974 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 0.1294 g Sbst.: 18.7 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 66.40, H 4.35, N 16.6.

Gef. » 65.70, » 4.47, » 16.6.

Wird Acetoxyisatin mit der zwanzigfachen Menge Alkohol und überschüssigem Phenylhydrazin eine Stunde erhitzt, so bleibt die Lösung klar und nach dem Erkalten krystallisiren langsam feine gelbe Nadeln aus. Sie sind durchgängig leicht löslich und krystallisiren aus Chloroform auf Zusatz von Ligroin. Schmp. 169°.

0.1026 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{20}H_{17}ON_5$. Ber. N 20.41. Gef. 20.03.

Weitere Versuche in dieser Richtung bleiben vorbehalten.

371. W. Borsche und W. Lange: Ueber Thioborneol und einige andere schwefelhaltige Derivate des Camphans.

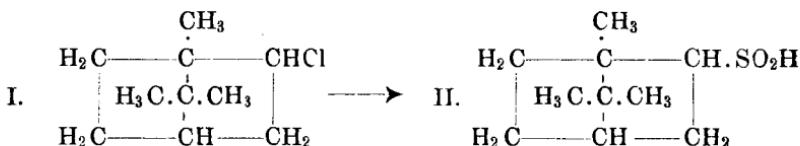
[Aus dem allgemeinen chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 25. Juni 1906.)

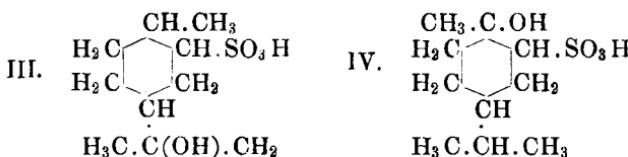
Vor einiger Zeit haben wir gemeinsam an dieser Stelle über Gewinnung und Eigenschaften der Hexahydrobenzolsulfosäure und des Hexahydrothiophenols berichtet und weitere Veröffentlichungen über alicyclische Schwefelverbindungen in Aussicht gestellt. Wir haben unsere Versuche inzwischen in der früher angedeuteten Richtung weitergeführt und mit Hilfe des von uns ausgearbeiteten Verfahrens zunächst eine Anzahl schwefelhaltiger Verbindungen der Camphangruppe dargestellt, die wir im Folgenden beschreiben wollen.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente uns wieder, wie bei der Darstellung der Cyclohexanderivate, der chlorsubstituierte

Kohlenwasserstoff, aus französischem Terpentinöl gewonnenes »Pinenhydrochlorid« (I), das sich, wie Houben¹⁾ gezeigt und Hesse²⁾ neuerdings bestätigt hat, unter geeigneten Bedingungen leicht in die entsprechende Organomagnesiumverbindung verwandeln lässt. Aus dieser haben wir durch Schwefeldioxyd die Camphan-2-sulfinsäure³⁾ (II)



ohne Schwierigkeit erhalten. Aber anders wie bei der Hexahydrobenzolsulfinsäure ist es uns bisher nicht gegückt, von ihr weiter zur Camphan-2-sulfosäure zu gelangen, weder, indem wir sie in der früher angegebenen Weise mit Permanganat oxydierten, noch durch Verseifung des Camphan-2-sulfobromids, das in glatter Reaction aus dem Natriumsalz der Sulfinsäure durch Brom entsteht. In beiden Fällen wird nämlich nicht nur Sauerstoff, sondern gleichzeitig auch ein Molekül Wasser aufgenommen; an Stelle der erwarteten Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ resultiert eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Vermuthlich ist sie unter Sprengung der Kohlenstoffbrücke zwischen C_1 und C_8 gebildet worden und besitzt eine der beiden folgenden Formeln [III, IV]:



Wir haben jedoch diese Vermuthung bisher noch nicht experimentell beweisen können und möchten den fraglichen Körper deshalb bis auf weiteres einfach als »Camphanhydratsulfosäure« bezeichnen.

Camphan-2-sulfobromid lässt sich mit Zinn und Salzsäure ziemlich glatt zu dem Mercaptan $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{SH}$ [Camphan-2-sulphydrat, Thioborneol] reduciren. Bequemer noch erhält man letzteres direct aus Camphylmagnesiumchlorid und Schwefel auf dem von Wuyts und

¹⁾ Diese Berichte 35, 3695 [1902]; 38, 3799 [1905].

²⁾ Diese Berichte 39, 1127 [1906].

³⁾ Ueber die Numerirung der Kohlenstoffatome cf. Aschan, Constitution des Camphers, S. 80 [1903].

Cosyns aufgefundenen Wege zur Darstellung von Mercaptanen¹⁾. Es ist fest und wohlkrystallisiert, aber sehr veränderlich und darum nur schwierig rein zu erhalten, und liefert durch Alkylierung und darauf folgende Addition von Jodalkyl prächtig krystallisirende Dialkyl-camphylsulfoniumjodide.

Experimentelles.

Camphyl-sulfinsäure, $C_{10}H_{17}\cdot SO_2H$.

Bei der Darstellung der Camphylmagnesiumchloridlösung verfahren wir genau so, wie früher bei der Bereitung der R-Hexylverbindung. Wir lösten 172 g durch Vacuumdestillation gereinigtes Pinenhydrochlorid in 100 ccm Aether und liessen sie bei der Temperatur des siedenden Wasserbades auf 24 g mit Bromäthyl frisch angeätzter Magnesiumspähne wirken. Die Reaction zwischen beiden verlief so ohne jegliche Schwierigkeit, und nach einigem Kochen war das Magnesium bis auf einen ganz geringen Rest in Lösung gegangen.

Die Camphylmagnesiumchloridlösung wurde sorgfältig mit Eis gekühlt und unter gutem Umschütteln mit trocknem Schwefligsäure-anhydrid gesättigt, etwas kleingestossenes Eis hinzugefügt und mit 400 ccm eiskalter 25-prozentiger Schwefelsäure zerlegt. Aetherische und wässrige Schicht wurden dann im Scheidetrichter von einander getrennt und erstere, die die Sulfinsäure enthält, so oft mit je 200 ccm 10-prozentiger Kalilauge durchgeschüttelt, bis die alkalische Reaction der Lauge bestehen blieb²⁾. Die ersten fünf Auszüge waren fast frei von Sulfinsäure und wurden nicht weiter berücksichtigt. Aus den Folgenden wurde die Sulfinsäure durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und mit Aether aufgenommen. Beim Eindunsten des über Chlorcalcium getrockneten Auszuges hinterblieben etwa 100 g Camphylsulfinsäure. Eine Probe davon wurde durch nochmaliges Lösen in Alkali und Wiederausfällen gereinigt und zeigte dann den von der Theorie geforderten Schwefelgehalt:

0.1201 g Sbst.: 0.1358 g SO_4Ba .

$C_{10}H_{18}O_2S$. Ber. S 15.86. Gef. S 15.53.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1903 [II], 564.

²⁾ Die neutralen Nebenproducte, die bei der Einwirkung des Magnesiums auf Chlorcamphan entstehen, bleiben bei dieser Operation im Aether zurück. Sie wurden nach dem Verdampfen desselben der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und ergaben einen mit Wasserdampf leichtflüchtigen Anteil [unverändertes Chlorcamphan, Borneol], schwerer flüchtiges Dicamphyl [farblose, gefiederte Kräställchen, deren Schmelzpunkt wir bei 83° fanden,] und einen nicht flüchtigen, nicht krystallisirenden Rückstand, vielleicht Dicamphylsulfoxyd, $(C_{10}H_{17})_2SO$.

Die Camphylsulfinsäure bildet einen farblosen Syrup, schwerer als Wasser und nur wenig löslich darin. In einer Eis-Kochsalzkältemischung gelatinirt sie, ohne Neigung zur Krystallisation zu offenbaren. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich allmählich. Die dabei auftretenden, zum Theil in Wasser leicht löslichen Producte haben wir bisher nicht eingehender untersucht.

Von warmer Alkalilaube wird die Camphylsulfinsäure reichlich aufgenommen. Camphylsulfinsaures Kalium ist auch in der Kälte leicht in Wasser löslich; die natronalkalische Lösung scheidet dagegen beim Abkühlen camphylsulfinsaures Natrium in farblosen Krystallchen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}SO_2Na$ ab:

0.1729 g Sbst.: 0.0544 g SO_4Na_2 .

$C_{10}H_{17}SO_2Na$. Ber. Na 10.28. Gef. Na 10.20.

Methylcamphylsulfon, $C_{10}H_{17}.SO_2.CH_3$.

Methylcamphylsulfon bildet sich leicht, wenn man Camphylsulfinsäure in der zehnfachen Menge Alkohol löst und mit den berechneten Mengen Jodmethyl und Natriumäthylat einige Zeit am Rückflusskübler erwärmt. Auf Wasserzusatz scheidet es sich zunächst in Form eines Oeles aus, das mit Aether aufgenommen und durch Waschen mit Thiosulfatlösung von Jod befreit wird. Es bleibt dann beim Verdunsten des Aethers in farblosen Blättchen zurück; aus sehr verdünntem Alkohol krystallisiert es in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 57–58°.

0.1561 g Sbst.: 0.3494 g CO_2 , 0.1831 g H_2O .

$C_{11}H_{20}O_2S$. Ber. C 61.05, H 9.32.

Gef. » 61.05, » 9.54.

Camphylsulfinsäure vereinigt sich ferner wie andere Sulfinsäuren mit Chinonen zu Dioxyarylsulfonen. Aus (4 g) Camphylsulfinsäure und (2 g) Benzochinon, die in warmem Wasser suspendirt waren, wurde so

1.4-Dioxyphenylcamphylsulfon, $C_{10}H_{17}.SO_2.C_6H_3(OH)_2$, erhalten. farblose Krystallchen, die aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert, bei 186–187° sich verflüssigten.

0.1831 g Sbst.: 0.3142 g CO_2 , 0.0920 g H_2O .

$C_{16}H_{22}O_4S$. Ber. C 61.89, H 7.15.

Gef. » 62.05, » 7.45.

Camphylsulfobromid $C_{10}H_{17}.SO_2Br$.

20.2 g Camphylsulfinsäure wurden in 100 ccm Wasser suspendirt, 56 ccm 10-procentiger Kalilauge hinzugefügt und zu der entstandenen klaren Lösung unter Eiskühlung und gutem Umschütteln 16 g Brom

getropft. Das Sulfobromid schied sich dabei als farbloses, schweres Öl ab, die Ausbeute daran war beinahe quantitativ. Es wurde über Chlorcalcium getrocknet und ohne weitere Reinigung analysirt.

0.1776 g Sbst.: 0.1202 g AgBr.

$C_{10}H_{17}O_2BrS$. Ber. Br 28.44. Gef. Br 28.80.

Camphylsulfobromid ist frisch dargestellt fast geruchlos, beginnt aber beim Aufbewahren in Folge partieller Zersetzung sehr bald nach Schwefeldioxyd zu riechen. In ähnlicher Weise zerfällt es auch, wenn man es (unter verminderter Druck) zu destilliren versucht. Es geht Schwefligsäure (und Bromwasserstoff?) fort, in der Vorlage condensirt sich ein leicht krystallinisch erstarrendes, halogenhaltiges Product, während nur geringe Quantitäten dunklen Harzes im Kölbchen zurückbleiben. Das Destillat ist jedoch nicht einheitlicher Natur, es siedet innerhalb 60°, ohne dass sich eine bestimmte Fraction daraus abscheiden liesse. Wir haben es deshalb zunächst nicht weiter untersucht.

Beim Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge wird Camphylsulfobromid rasch verändert und gelöst. Dabei entsteht jedoch, wie wir bereits in der Einleitung erwähnten, nicht das erwartete camphylsulfosaure, sondern camphanhydratsulfosaures Kalium, das auch bei der Oxydation des camphylsulfinsauren Kaliums mit Permanganat gewonnen wird und weiter unten beschrieben werden soll.

Camphylsulfamid, $C_{10}H_{17} \cdot SO_2 \cdot NH_2$.

Wenn man Camphylsulfobromid in der fünffachen Menge trocknen Aethers löst und Ammoniakgas einleitet, scheidet sich alsbald ein voluminöser, weisser Niederschlag von Bromammonium aus. Das Filtrat davon hinterlässt beim Verdunsten das gebildete Camphylsulfamid als weisse Krystallmasse, die durch Umkristallisiren aus Benzol + Ligroin gereinigt bei 122—123° schmilzt.

0.1002 g Sbst.: 0.2031 g CO_2 , 0.0802 g H_2O .

$C_{10}H_{19}O_2NS$. Ber. C 55.24, H 8.81.

Gef. » 55.28, » 8.95.

Camphylsulfhydrat [Thioborneol], $C_{10}H_{17} \cdot SH$.

a) Aus Camphylsulfobromid durch Reduction.

20 g Camphylsulfobromid wurden in der früher beschriebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt und dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei zerfiel das Reactionsproduct in einen halbfesten flüchtigen und einen festen nichtflüchtigen Anteil.

Der flüchtige Theil ergab für sich destillirt einen flüssig bleibenden Vorlauf, einen zwischen 205° und 215° siedenden Körper, der in der

Vorlage erstarrte (2 g), und einen geringen, bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siedenden Rückstand von Camphyldisulfid.

Der Vorlauf wurde nicht weiter untersucht.

Die Hauptfraction wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt und erwies sich bei der Analyse als das erwartete Mercaptan.

0.1664 g Sbst.: 0.4299 g CO₂, 0.1574 g H₂O.

C₁₀H₁₈S. Ber. C 70.50, H 10.66.

Gef. » 70.46, » 10.58.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Anteil des Reactionsproductes lieferte bei der Extraction mit absolutem Alkohol 2 g einer farblosen Substanz, die in hübschen Blättchen krystallisierte und bei 121—122° schmolz. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel C₁₅H₂₆S. Wir vermuten aber, dass diese zu verdoppeln und das analysirte Product als eine Verbindung gleicher Moleküle Camphyldisulfid, C₂₀H₃₄S₂, und Camphan, C₁₀H₁₈, zubetrachten ist.

0.1158 g Sbst.: 0.3211 g CO₂, 0.1157 g H₂O. — 0.1453 g Sbst.: 0.1425 g SO₄Ba.

C₃₀H₅₂S₂. Ber. C 75.55, H 11.00, S 13.45.

Gef. » 75.62, » 11.18, » 13.47.

b) Aus Camphylmagnesiumchlorid und Schwefel.

34 g Chlorcamphan wurden mit 100 ccm Aether übergossen und durch 4.8 g angeätzter Magnesiumspähne in das Organomagnesiumchlorid verwandelt. Dann wurde mit Eis gekühlt, pulverisirter Schwefel (6.4 g) in kleinen Portionen eingetragen, die sogleich unter merklicher Temperaturerhöhung eintretende Reaction durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und das Reactionsproduct nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Die abgehobene ätherische Schicht hinterliess beim Verdunsten einen ölichen Rückstand, der mit Wasserdampf behandelt in zwei Fractionen zerfiel.

Die leichter flüchtige, etwa 10 g, kochte bei gewöhnlichem Druck in der Hauptsache zwischen 205° und 215°. Sie erstarrte alsbald in der Vorlage und erwies sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als Thioborneol:

0.1254 g Sbst.: 0.3239 g CO₂, 0.1221 g H₂O.

C₁₀H₁₈S. Ber. C 70.50, H 10.66.

Gef. » 70.44, » 10.89.

Die schwerer flüchtige wurde, da sie sich, unter gewöhnlichem Druck erhitzt, zersetzte, bei 10 mm destillirt.

Sie enthielt neben etwas Mercaptan (1 g) ein Gemenge von Camphyldisulfid und Dicamphyl, das zwischen 170° und 180° überging

und auch bei längerem Aufbewahren nur zum kleinen Theil fest wurde. Die abgeschiedenen Krystallblättchen waren frei von Schwefel und schmolzen nach dem Abpressen auf Thon und wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 82–83° zusammen mit einem Controll-präparat von Dicamphyl.

Camphylsulhydrat besitzt bei gewöhnlicher Temperatur nur einen schwachen, zugleich campher- und mercaptan-artigen Geruch. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, wird dagegen von Alkalilauge und den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen. Aus verdünntem Alkohol erhält man es als weisse Krystallmasse, die leicht zu einer klebrigen, glasigen Masse zusammenbackt. Beim Erhitzen erweicht sie allmählich, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen; bei etwa 50° ist sie völlig verflüssigt. Unter Luftzutritt aufbewahrt, oxydirt es sich zu alkaliunlöslichem Camphyldisulfid, $(C_{10}H_{17})_2S_2$, das sich aus wässrigem Alkohol in farblosen Krystallflocken abscheidet. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 121° beobachtet; übrigens ist die Substanz wegen ihres geringen Krystallisierungsvermögens schwierig zu reinigen und dürfte in ganz reinem Zustande noch etwas höher schmelzen.

0.0902 g Sbst.: 0.2344 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

$C_{20}H_{34}S_2$. Ber. C 70.92, H 10.13.

Gef. » 70.87, » 10.91.

Thiobornylquecksilberchlorid, $C_{10}H_{17}.S.HgCl$, wird erhalten, wenn man Thiborneol (1.7 g) und Quecksilberchlorid (2.8 g) in alkoholischer Lösung mit einander reagiren lässt. Es bildet ein alkoholunlösliches, weisses Pulver und zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 300°, ohne zu schmelzen.

0.2158 g Sbst.: 0.2324 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.2141 g Sbst.: 0.1187 g SO₄Ba.

$C_{10}H_9ClSHg$. Ber. C 29.63, H 4.23, S 7.92.

Gef. » 29.37, » 4.22, » 7.61.

Eine heisse, alkoholische Lösung von Bleiacetat liefert mit Thiborneol Thiborneblei, $(C_{10}H_{17}S)_2Pb$, in schönen, glänzenden, gelben Krystallchen:

0.1914 g Sbst.: 0.1578 g SO₄Ba.

$C_{20}H_{34}S_2Pb$. Ber. S 11.76. Gef. S 11.32.

Methylcamphylsulfid, $C_{10}H_{17}.S.CH_3$, und Dimethyl-camphylsulfoniumverbindungen.

Methylcamphylsulfid kann aller Wahrscheinlichkeit nach unschwer aus Thiborneonatrium und Jodmethyl gewonnen werden. Wir versuchten jedoch, die Isolirung des Thiborneols zu umgehen, indem wir das aus Camphylmagnesiumchlorid und Schwefel entstehende Rohproduct direct mit Jodmethyl behandelten, und verfuhren mit befriedigendem Ergebniss folgendermaassen:

Das aus 17 g Chlormphan, 2.4 g Magnesium und 3.2 g Schwefel in 50 ccm Aether erhaltene Reactionsgemisch wurde mit 15 g Jodmethyl versetzt und einen Tag lang am Rückflusskühler erwärmt, dann mit Eisstückchen und verdünnter Salzsäure zerlegt und der ätherlösliche Anteil nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers unter verminderter Druck destillirt. Bei 16 mm bekamen wir 5 g eines bis 105° siedenden, theilweise erstarrenden Vorlaufes, in dem sich leicht Thioborneol nachweisen liess, eine von 105—120° übergehende Hauptfraction und einen ziemlich erheblichen, dickflüssigen Rückstand nicht einheitlicher Natur. Die Hauptfraction lieferte bei nochmaliger Destillation 7 g zwischen 110° und 115° kochenden Methylcamphylsulfids, ein gelbliches Oel von widerlichem Geruch

0.1021 g Sbst.: 0.2694 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

C₁₁H₂₀S. Ber. C 71.66, H 10.94.

Gef. » 71.96, » 11.24.

3.6 g davon wurden mit 3 g Jodmethyl und 5 ccm Wasser vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Oel war alsdann grösstentheils verschwunden, beim Erkalten schied sich das Dimethylcamphylsulfoniumjodid aus der unteren, wässrigen Schicht in schönen, farblosen Krystallplatten aus. Es ist nicht hygroskopisch, geruchlos, schmilzt bei 148—148.5° und lässt sich gut aus Wasser umkrystallisieren, zerfällt jedoch dabei zu einem geringen Theil wieder in Sulfid und Halogenalkyl.

0.1443 g Sbst.: 0.1031 g AgJ.

C₁₂H₂₃JS. Ber. J 38.89. Gef. J 38.60.

Frisch gefälltes Silberoxyd führt es in das freie Dimethylcamphylsulfoniumhydroxyd, hygroskopische, stark alkalisch reagirende Krystallblättchen vom Schmp. 140—141°, über. Sie geben mit verdünnter Salzsäure und Platinchlorid eine dunkelrothe Lösung, aus der sich beim Einengen Dimethylcamphylsulfoniumchlorid-chloroplatinat, (C₁₂H₂₃S)₂PtCl₆, in braunen, kugeligen, bei 142—143° schmelzenden Krystallaggregaten abscheidet.

0.1547 g Sbst.: 0.0378 g Pt.

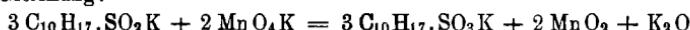
C₂₄H₄₆S₂PtCl₆. Ber. Pt 24.17. Gef. Pt 24.43.

Derivate der Camphanhydratsulfosäure.

Das Kaliumsalz der Camphanhydratsulfosäure, (C₁₀H₁₈.OH). SO₃K, erhielten wir auf zwei verschiedenen Wegen, nämlich

a) durch Oxydation des camphylsulfinsauren Kaliums mit Kaliumpermanganat:

30 g Camphylsulfinsäure wurden in der theoretisch erforderlichen Menge verdünnter Kalilauge gelöst und unter Kühlung mit Eisswasser mit der nach der Gleichung:



berechneten Menge Kaliumpermanganat (etwa 16 g), die in kalt gesättigter, wässriger Lösung hinzugefügt wurden, oxydiert. Das Oxydationsproduct schied sich beim Eindampfen der vom Braunstein abfiltrirten, alkalischen Flüssigkeit in farblosem Krystallschuppen aus, die zur Analyse wiederholt aus absolutem Alkohol umkristallisiert und bei 110° getrocknet wurden.

0.2885 g Sbst.: 0.4631 g CO₂, 0.1820 g H₂O. — 0.2681 g Sbst.: 0.4301 g CO₂, 0.1704 g H₂O. — 0.3135 g Sbst.: 0.1016 g SO₄K₂.

C₁₀H₁₉O₄SK. Ber. C 43.74, H 6.98, K 14.27.
Gef. » 43.78, 43.75, » 7.06, 7.11, • 14.55¹⁾.

b) Durch Verseifung des Camphylsulfobromids mit Kalilauge:

5.6 g Camphylsulfobromid wurden mit 25 ccm zehnprozentiger Kalilauge einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, von einer geringen Menge nicht umgesetzten Öles abfiltrirt und zur Trockne gebracht. Der Salzrückstand wurde mit Alkohol extrahirt und der alkohollösliche Anteil durch öfteres Umkristallisiren gereinigt. So wurden farblose Krystallnadeln eines organischen Kaliumsalzes erhalten, das in seinem Äusseren und seinen physikalischen Eigenschaften völlig mit dem durch Oxydation des camphylsulfinsauren Kaliums dargestellten Präparat übereinstimmte und bei der Analyse scharf auf die Formel C₁₀H₁₉O₄SK stimmende Werthe lieferte:

0.1792 g Sbst.: 0.2866 g CO₂, 0.1149 g H₂O.

C₁₀H₁₉O₄SK. Ber. C 43.74, H 6.98.
Gef. » 43.62, • 7.17.

Da die Verbindung auch diesmal vor der Verbrennung längere Zeit bei 110° getrocknet war, war uns von vornherein wenig wahrscheinlich, dass der gefundene Mehrgehalt an Wasser als »Krystallwasser« zu betrachten sei. Es liess sich auch leicht nachweisen, dass das tatsächlich nicht der Fall und dass das Wasser intramolekular gebunden ist: 1.9566 g unseres Analysenmaterials veränderten ihr Gewicht bei fünfstündigem Erhitzen auf 125° nicht. Weitere fünf Stunden bei 150° getrocknet, verloren sie 0.0411 g = 2.1 pCt. Wasser (für ein Mol. H₂O ber. 6.57 pCt). Mehr konnte auch bei Steigerung der Temperatur auf 175° nicht entfernt werden. Bei dieser Behandlung hatte sich das Salz aber bereits theilweise verändert, denn es liess sich durch Umkristallisiren nicht wieder vollständig in das Ausgangsproduct zurückverwandeln.

Camphanhydratsulfosaures Kalium lässt sich, in geeigneter Weise mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, leicht in ein Sulfochlorid verwandeln. Wir hatten gehofft, dass dabei auch das alkoholische Hydroxyl durch Chlor ersetzt und ein gechlortes Sulfochlorid C₁₀H₁₈Cl.SO₂Cl entstehen würde, von dem aus wir dann durch Reduction zu einem chlorfreien Mercaptan C₁₀H₁₉.SH der Menthonreihe

¹⁾ Camphylsulfosaures Kalium, C₁₀H₁₇.SO₃K, würde enthalten:
C 46.81, H 6.68, K 15.27.

zu gelangen gedachten. Aber die analytische Untersuchung des fraglichen Productes zeigte uns, dass es nur ein Chloratom und die alkoholische Hydroxylgruppe des Ausgangsmaterials noch intact enthielt. Es war uns also nicht möglich, von ihm aus auf dem eben angedeuteten Wege die Constitution der Camphanhydratsulfosäure aufzuklären.

Bei der Darstellung des Camphanhydratsulfochlorids verfahren wir im übrigen folgendermaassen:

30 g Phosphorpentachlorid wurden in einem Kölbchen mit 100 ccm Ligroin übergossen und 20 g gut getrocknetes camphanhydratsulfosaures Kalium allmählich in kleinen Portionen hinzugefügt. Als die Hauptreaction vorüber war, wurde noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit Eiswasser versetzt, abgehoben, getrocknet und bei Zimmertemperatur eingedunstet. Dabei blieben 15 g farbloser Krystalle zurück, die bei etwa 95° schmolzen, sich weder durch Umkristallisiren noch durch Destillation unter verminderter Druck weiter reinigen liessen und sich beim Aufbewahren bald unter Braufärbung zu zersetzen begannen.

Wenn man Camphanhydratsulfochlorid in derselben Weise wie Camphylsulfobromid mit Zinn und Salzsäure reducirt, bekommt man neben flüssigen, mit Wasserdampf destillirbaren Producten einen nicht flüchtigen Rückstand, der in der Kälte erstarrt. Erstere standen uns bisher noch nicht in solcher Menge zur Verfügung, dass wir eine einheitliche, wohldefinirbare Verbindung daraus hätten abscheiden können; ein Mercaptan liess sich jedenfalls darin weder durch den Geruch noch durch Sublimatlösung nachweisen. Letzterer wurde aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol in farblosen, halogenfreien Kryställchen vom Schmp. 163° erhalten, seine Zusammensetzung entsprach etwa der Formel $C_{11}H_{18}O_3S$.

0.1249 g Sbst.: 0.2551 g CO_2 , 0.0955 g H_2O . — 0.2366 g Sbst.: 0.2557 g SO_4Ba .

$C_{10}H_{18}O_3S$. Ber. C 55.03, H 8.31, S 14.69.
Gef. » 55.70, » 8.55, » 14.84.

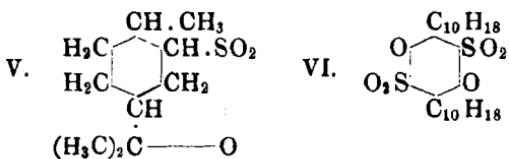
Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und verdünnter Kalilauge, geht aber bei mehrstündigem Erwärmen mit letzterer vollständig in Lösung. Wenn man diese mit Salzsäure neutralisiert, eintrocknet und den Salzrückstand mit absolutem Alkohol extrahirt, resultiren farblose Nadeln von camphanhydratsulfosaurem Kalium:

0.1155 g Sbst.: 0.1854 g CO_2 , 0.0747 g H_2O .

$C_{10}H_{19}O_4SK$. Ber. C 43.74, H 6.98.
Gef. » 43.78, » 7.23.

Der Körper $C_{10}H_{18}O_3S$ ist demnach als Autoester der Camphanhydratsulfosäure zu betrachten, ob intramolekular (V) oder

intermolekular (VI), durch wechselseitige Veresterung zweier Moleküle, entstanden,



vermögen wir vorläufig nicht zu sagen.

Der Ester ($C_{10}H_{18}O_3S$)_x bildet sich allem Anschein nach auch in nicht unerheblicher Menge aus Camphylsulfobromid und Camphanhydratsulfochlorid, wenn man diese beiden Substanzen durch längere Digestion mit warmem Wasser in die zugehörigen Sulfosäuren überzuführen versucht, doch konnten wir sie in beiden Fällen noch nicht so weit von den dabei auftretenden Nebenproducten befreien, dass wir sie mit Sicherheit hätten identificiren können. Die Sulfosäuren selbst erhielten wir bei diesen Versuchen, wenn überhaupt, nur in so untergeordneten Quantitäten, dass uns ein eingehenderes Studium derselben vorläufig unmöglich war.

372. August Klages: Notiz über das Hydrobenzoin.

(Eingegangen am 21. Juni 1906.)

In Gemeinschaft mit J. Kessler habe ich vor Kurzem gezeigt, dass das *asymm.* Diphenyläthylenoxyd¹⁾ sich in Diphenylacetaldehyd umlagert. Es lag mir daran, diesen Aldehyd mit dem von Zincke und Breuer²⁾ aus Hydrobenzoin erhaltenen Diphenylacetaldehyd zu vergleichen. Da die Darstellung des Hydrobenzoins nach der Zinckeschen Methode etwas umständlich ist, so wurde eine neue, vortheilhafter erscheinende Methode von Apitzsch und Metzger³⁾ benutzt. Apitzsch und Metzger geben an, dass Benzoin zu 99.7 pCt. in Hydrobenzoin übergehe, wenn man Benzoin mit alkoholischer Salzsäure und Zinn-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1753 [1906]. — C. Paal und Erich Weidenkaff (diese Berichte 39, 2062 [1906]) citiren: »Auch das *asymm.* Diphenyläthylenoxyd haben wir schon vor längerer Zeit aus dem Aminomethyl-diphenylcarbinol — diese Berichte 39, 810 [1906] — durch Behandeln mit salpetriger Säure gewonnen«. Dazu bemerke ich, dass das Diphenyläthylenoxyd zuerst von Klages und Kessler, und später, i. c., von Paal und Weidenkaff aus dem von ihnen allerdings früher dargestellten Carbinol bereitet wurde.

A. Klages.

²⁾ Ann. d. Chem. 248, 34.

³⁾ Diese Berichte 37, 1676 [1904].