

Hydro-pyromekonsäure-Lösung zur Hälfte im geschlossenen Gefäß beiseite gestellt, zur Hälfte in einer offenen Schale auf dem Wasserbade digeriert wurde, war erstere auch nach mehreren Tagen noch kaum getrübt, während letztere schon nach kurzer Zeit reichlich hellgelbe Flocken von Dihydrazon abgeschieden hatte.

267. Emil Votoček: Zur Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furols.

(Eingegangen am 3. Oktober 1916.)

Unter dem Titel: »Über die quantitative Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furols« habe ich mit meinem ehemaligen Mitarbeiter Hrn. R. Potměšil vor einiger Zeit in diesen »Berichten« (49, 1185 [1916]) die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die gravimetrische Bestimmung der genannten Phenole veröffentlicht.

Kurz nachdem diese Abhandlung erschienen war, machte mich Hr. Prof. Dr. S. Zeisel brieflich darauf aufmerksam, daß schon in seiner in Gemeinschaft mit Hrn. B. Welbel in den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien (und in den Monatsheften für Chemie) im Jahre 1895 publizierten Arbeit Fällungen von Phloroglucin mit überschüssigem Furol in Gegenwart von 12-prozentiger Salzsäure enthalten sind. Der Umstand, daß in der eben genannten Abhandlung nirgends ausdrücklich von einer beabsichtigten Bestimmung des Phloroglucins gesprochen wird und die Herren Autoren seitdem (in den letzten 20 Jahren) über diesen Gegenstand keine Abhandlung veröffentlicht haben, hatte leider zufolge, daß wir jenen Teil der Welbel-Zeiselschen Kondensationsversuche vollständig übersehen haben und dadurch zu unserem Bedauern Anlaß zu einer Prioritätsreklamation seitens der Herren Autoren gaben.

Wir konstatieren daher loyal, daß schon in der Welbel-Zeiselschen Abhandlung die Grundlagen für die Bestimmung des Phloroglucins mittels Furols enthalten sind, und daß die Herren Autoren die Oxydierbarkeit der Kondensationsprodukte aus Phloroglucin und Furol durch Luftsauerstoff und die dadurch bedingte Notwendigkeit der Trocknung der Niederschläge in einer Wasserstoffatmosphäre vorzunehmen, als erste erkannten.

Auch die leichtere oder schwierigere Kondensierbarkeit verschiedener Phenole, darunter des Resorcins, mit Furol wird von den HHrn. Welbel und Zeisel wenigstens qualitativ schon erwähnt.

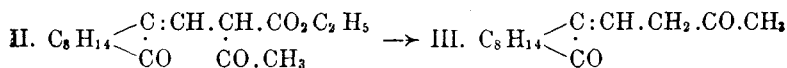
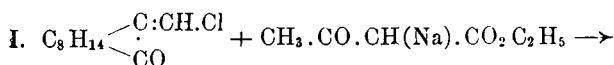
Wir geben diese Erklärung um so bereitwilliger, als es uns absolut fernliegt, das Verdienst der genannten Herren Forscher auf irgend eine Weise schmälern zu wollen.

Was die Unterschiede zwischen den von den HHrn. Welbel und Zeisel und von uns gefundenen Ausbeuten an Kondensationsprodukten betrifft, so sind sie wohl dem Umstande zuzuschreiben, daß unsere Arbeitsweise verschieden ist von der Welbel-Zeiselschen, und wir hoffen, uns durch neue Versuche darüber Klarheit schaffen zu können.

268. H. Rupe und E. Burckhardt: β -[Camphoryliden-3]-propionsäure (»Methylen-campher-essigsäure«).

(Eingegangen am 7. Oktober 1916.)

Die unlängst von dem einen von uns gemeinsam mit M. Iselin¹⁾ veröffentlichte Abhandlung zeigte, daß das jetzt leicht zugängliche »Chlorid des Methylen-camphers«, der [Chlor-methylen]-3-campher, ein brauchbares Ausgangsmaterial bildet zur Ausführung von synthetischen Arbeiten in der Campher-Gruppe, besonders zur Gewinnung stark optisch-aktiver Substanzen. Unser nächstes Ziel sollte die Darstellung eines ungesättigten Ketons (besser Diketons) sein; durch Einwirkung von Methylen-campher-chlorid (I.) auf Natrium-acetessigester gedachten wir den α -[Camphoryliden-3-methyl]-acetessigester (»Methylen-campher-acetessigester«) (II.) darzustellen, um diesen sodann mit Hilfe der Keton-Spaltung in das gesuchte Keton (III.), das Methyl- $[\beta$ -camphoryliden-3-äthyl]-keton, zu verwandeln:



Allein das entstehende Acetessigester-Derivat scheint sehr unbeständig zu sein, denn arbeitet man in alkoholischer Lösung (auch bei vollständigem Abschluß von Wasser), so wird infolge einer Alkoholyse die Säure-Spaltung vollzogen und der Acetylrest als Essigester abgetrennt²⁾.

¹⁾ Rupe und Iselin, B. 49, 25 [1916].

²⁾ Vergl. über derartige Aufspaltungen: W. Dieckmann, B. 33, 2670 [1900]; Dieckmann und Kron, B. 41, 1260 [1908]. Ferner die analoge Reaktion bei Diacetyl-essigester: James, A. 226, 215 [1884].