

Vorträge.

24. W. Weyl: Zur Charakteristik des Camphers und der Camphersäure.

(Mitgetheilt von Hrn. A. Baeyer.)

Die über das chemische Verhalten des Laurineencamphers zur Zeit vorliegenden Thatsachen genügen nicht, seine Stelle im System der organischen Verbindungen zu charakterisiren; ebensowenig sind die Beziehungen der Camphersäure zum Campher selbst und zu anderen, der empirischen Zusammensetzung nach ihr nahestehenden Säuren erkannt.

Da nun eine Einsicht in die Constitution dieser Körper eine Reihe anderer, zu ihnen in engen Beziehungen stehender Verbindungen gleichfalls unserer Erkenntniß erschließen muß, so schien mir die Beantwortung der aufgeworfenen Frage einer eingehenden Untersuchung werth.

Der von Berthelot entwickelten und vielfach angenommenen Auffassung zufolge ist der Laurineencampher ein Aldehyd, dessen Säure die von jenem entdeckte Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, und dessen zugehöriger Alkohol das Borneol $C_{10}H_{18}O$ wäre. Nun besitzt aber der Campher die für die Aldehyde bezeichnenden Eigenschaften keineswegs, er ist nicht im Stande, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden und liefert bei der Oxydation nicht die Camphinsäure, wie dies von einem Aldehyde zu erwarten wäre, sondern die complicirtere Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$.

Muß man nun auch davon absehen, den Campher als Aldehyd aufzufassen, so ist doch die Situation des in ihm enthaltenen Sauerstoffs durch jene Auffassung treffend charakterisirt, insofern nämlich derselbe jene dem Sauerstoff der Aldehyde und Acetone eigenthümliche grofse Beweglichkeit zeigt: er wird leicht ersetzt durch 2 Atome Chlor unter Bildung des Gerhardt'schen Camphorylchlorids $C_{10}H_{16}Cl_2$. Dieser Sauerstoff befähigt den Campher, wie ich gefunden habe, analog constituirte Verbindungen mit Salpetersäure und Essigsäure einzugehen, die gut charakterisirt sind und ausgezeichnetes Krystallisations-Vermögen besitzen. Mit dem Camphorylchlorid theilen sie die Eigenschaft, unter Einwirkung von Wasser die resp. Säuren und unveränderten Campher zu regeneriren. Trägt man bei der Erörterung der Frage nach dem chemischen Charakter des Camphers den angeführten Thatsachen Rechnung, so drängt sich die Vermuthung auf, daß er ein Aceton ist, in welchem die zweiwerthige Gruppe CO durch zwei Affinitäten eines in sich zusammenhängenden Kohlenwasserstoffes C_9H_{16} gesättigt ist. Wenn bei der Oxydation eines solchen Aceton keine Spaltung bewirkt wird, und nur eine Säure, die Camphersäure

$C_{10}H_{16}O_4$, resultirt, so entspricht dies vollkommen der supponirten Constitution desselben. Die Camphersäure selbst ist dann entweder eine normale zweibasische Säure $C_8H_{14}\left\{\begin{array}{l}CO \cdot OH \\ CO \cdot OH\end{array}\right.$, oder aber sie enthält die Acetongruppe „CO“ noch in unveränderter Lage. Sie ist dann aufzufassen als eine hydroxylierte Acetonsäure „ $C_9H_{14}O \cdot OH \cdot CO \cdot OH$ “, d. h. als eine einbasische Säure, in deren Kohlenwasserstoff zwei mit demselben Kohlenstoff verbundene Wasserstoffatome durch Sauerstoff und ein drittes, mit einem anderen Kohlenstoff verbundenes Wasserstoffatom durch Hydroxyl OH ersetzt sind.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurde die Untersuchung begonnen und zunächst das Verhalten der Camphersäure gegen reducirende Agentien ermittelt. Zu dem Zweck wurden 8 Gramm der Säure in einer verschlossenen Röhre bei 200° der Einwirkung einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoff (Siedegr. 127°) unterworfen. Nach Verlauf von sechs Stunden hatte sich der Inhalt der Röhre in zwei Schichten getrennt, von denen die untere wässrig, tief braunroth gefärbt, in fester Form ausgeschiedenes Jod enthielt, die obere in einem gelblich gefärbten, leicht beweglichen Oele bestand. Zugleich war auch eine große Menge Kohlensäure frei geworden, die beim Oeffnen der Röhre unter starkem Druck ausströmte. Das erhaltene Oel war ein Kohlenwasserstoff, welcher durch Behandlung mit Natronlauge, Trocknen über Chlorcalcium und wiederholtes Destilliren über Natrium gereinigt wurde. Auf solche Weise sind aus den 8 Grammen Camphersäure 4 c. c. eines von 115° — 118° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten worden. Seine Zusammensetzung entspricht den Analysen zufolge der Formel C_nH_{2n} und seine Moleculargröße ist durch die Formel C_9H_{18} gegeben, mit Rücksicht darauf, daß er aus der Camphersäure entstanden ist durch Abspaltung von Kohlensäure und gleichzeitige Reduction des Aceton- und Hydroxyl-Sauerstoffs. Die hier so ungemein leicht erfolgende Ablösung von Kohlensäure und das Auftreten von Jod bei der Reaction kann die oben entwickelte Auffassung der Camphersäure als einbasische Säure nur bestätigen, zumal nachdem Graebe diesen merkwürdigen Einfluß der Hydroxylgruppe auf die Beständigkeit der aromatischen Säuren beobachtet hat. Der gewonnene Kohlenwasserstoff zeigt das Verhalten einer gesättigten Verbindung: er verhält sich gegen Brom unter gewöhnlichen Verhältnissen indifferent, nur schwierig und langsam wird er durch oxydirende Agentien angegriffen. Er liefert bei der Oxydation durch ein Gemisch von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure nach achttägiger Einwirkung bei 100° eine in schönen weißen Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Säure, die bei höherer Temperatur schmilzt und sublimirt und unzweideutig die Kennzeichen einer aromatischen Säure trägt.

Nachdem so dargethan war, daß ein Theil des in der Camphersäure enthaltenen Sauerstoffs durch Wasserstoff ersetzt werden kann, war zu erwarten, daß Campher unter analogen Bedingungen gleichfalls befähigt sei, seinen Sauerstoff gegen Wasserstoff umzutauschen, zumal wenn beide, Campher und Camphersäure, ein Sauerstoffatom in gleicher Bedingungsweise enthalten sollten. Die in dieser Richtung mit Campher angestellten Versuche zeigten, daß auch in ihm unter denselben Bedingungen, wie sie für die Reduction der Camphersäure erforderlich waren, der Sauerstoff durch 2 Wasserstoffatome ersetzt wird. Der Reductionsproceß erleidet hier jedoch insofern eine Complication, als ein Theil des Camphers sich der normalen Reduction entzieht und sich in Kohlenoxyd und den Kohlenwasserstoff C_9H_{16} spaltet. Von 30 Gramm Campher, welche in der beschriebenen Weise der Einwirkung von Jodwasserstoff ausgesetzt worden waren, sind so etwa 20 c. c. eines Gemenges von „3“ verschiedenen Kohlenwasserstoffen erhalten worden. Durch mehrtägige Digestion über Natrium und lange fortgesetztes Fractioniren gelang es, den noch unveränderten Campher und dann constant siedende Antheile der beiden in größerer Menge vorhandenen Kohlenwasserstoffe abzuscheiden. Der eine derselben siedet bei 135° — 140° . Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen zur Formel C_9H_{16} . Der zweite, welcher bei weitem den größten Theil des ursprünglichen Gemenges bildet, siedet bei 163° und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$. Zwischen beiden, nämlich 155° , destillirt eine beträchtliche Menge eines Kohlenwasserstoffs über, welcher den Analysen zufolge aus einem Gemisch der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$ besteht. Diese lassen sich durch Fractioniren nicht weiter trennen. Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{20}$ erklärt sich durch die Beobachtung, daß die Jodwasserstoffsäureverbindung von $C_{10}H_{18}$ mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoff, in eine Röhre eingeschlossen und auf 210° erhitzt, in beträchtlicher Menge Jod ausscheidet, wodurch der Austausch von Jod des Kohlenwasserstoffs gegen den Wasserstoff der Säure sicher indicirt ist. Der nur in geringer Menge erhaltene Kohlenwasserstoff siedet von 170° — 175° . Die beiden bei 135° und 163° siedenden Kohlenwasserstoffe verhalten sich wie ungesättigte Verbindungen: sie vereinigen sich mit dem Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung ohne Entwicklung von Bromwasserstoff und bilden farblose Bromide. Beide Kohlenwasserstoffe werden im Gegensatz zu dem aus der Camphersäure erhaltenen durch chromsaures Kali und Schwefelsäure leicht oxydirt. Die vorläufige Untersuchung der von dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ erhaltenen Oxydationsproducte zeigt, daß dieselben vier bestimmt nachweisbare Säuren enthalten, von denen die eine, nur in geringer Menge vorhandene als Essigsäure sich erweist. Eine zweite, bei 100° mit den Wasserdämpfen

sich verflüchtigt, trägt den Charakter einer aromatischen Säure: sie ist farblos, krystallinisch, in Wasser nur sehr schwierig, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Die beiden anderen Säuren lassen sich in ihren Barytsalzen leicht von einander trennen; die in geringerer Menge vorhandene bildet mit Baryt ein sehr schwer lösliches Salz, während die andere, bei weitem den größten Theil der Oxydationsproducte betragend, mit Baryt eine sehr leicht lösliche Verbindung eingeht. Man erhält daraus die organische Säure auf Zusatz von Salzsäure als farblosen, flockigen Niederschlag, der in heißem Wasser, wenn auch nur schwierig, löslich ist. Aus einer solchen heiß gesättigten Lösung scheiden sich nach dem Erkalten kleine Krystalle aus, die unter dem Mikroskop die Formen der Uvitinsäure erkennen lassen und vollkommen die für diese Säure charakteristische Aggregation der einzelnen Individuen zeigen. Auch der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Finck für die Uvitinsäure beobachteten überein. Für die vorliegende Säure ist er beobachtet zwischen 284° und 290° , und Finck fand für die Uvitinsäure 287° . Es ist hiernach an der Identität beider wohl kaum zu zweifeln. Ob dem entsprechend die beiden anderen aromatischen Säuren als Trimesinsäure und Mesitylensäure anzusehen sind, was die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen vermuthen lassen, mußs zu beantworten der weiter geführten Untersuchung vorbehalten bleiben.

Wie unvollkommen die gewonnenen Thatsachen vorläufig auch noch sein mögen, so scheinen sie mir doch höchst wichtig für die Beurtheilung der Constitution des Camphers. Sie zeigen, daß es gelingt, durch eine einfache, leicht zu verfolgende Reaction sowohl vom Campher wie auch von seiner Säure aus, zu einfacher constituirten Verbindungen, zu Kohlenwasserstoffen herabzusteigen, die dann ihrerseits wieder zu charakterisirten Säuren führen, deren Constitution unserer Erkenntniß bereits erschlossen ist und in sicherer Schlußfolge auf die Organisation der Ausgangskörper hinführen mußs. Die Thatsache, daß der aus dem Campher erzeugte Kohlenwasserstoff zu aromatischen Säuren führt, berechtigt jetzt schon zu der Annahme eines geschlossenen Kohlenstoffringes innerhalb des Campher molecüls, daß aber unter diesen Säuren Uvitinsäure als Hauptproduct auftritt, beweist ferner das Vorhandensein dreier in diesem Ring enthaltener Seitenketten, deren gegenseitige Lage selbst charakterisirt ist, sofern man mit Baeyer annimmt, daß die Uvitinsäure als Derivat des Mesitylens diese Seitenketten in symmetrischer Anordnung enthält. Versucht man unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse eine bestimmtere Vorstellung von der Constitution des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ zu gewinnen, so ist man genöthigt „ $C_{10}H_{18}$ “ als einen zwischen den fetten und aromatischen Kohlenwasserstoffen stehenden Organismus aufzufassen, d. h. als ein Derivat eines Hexylens, welches aus Benzol durch

Eintritt von sechs Wasserstoffatomen entstanden ist, und zwar unter Erweiterung, doch ohne Oeffnung des Kohlenstoffringes. Dies Pseudo-hexylen, welches in dem Carius'schen Hexylen vielleicht bereits vorliegt, wird dann durch Oxydation unter Verlust der Hälfte seines Wasserstoffs wieder in Benzol übergehen können; und wenn in dem ursprünglichen Hexylen einzelne Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt waren, wird bei der Oxydation zwar kein Benzol, wohl aber die jedesmal entsprechende aromatische Säure zu erwarten sein.

Die oben mitgetheilte Beobachtung über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ veranlafste die Ausdehnung dieser Reaction auf Terpentinöl zu versuchen; auch zu diesem Kohlenwasserstoff addirt sich bei 200° der Wasserstoff der Säure unter Abscheidung von Jod. Es resultirt ein bei 163° siedender, über Natrium unverändert destillirender Kohlenwasserstoff, so dafs voraussichtlich der eingeschlagene Weg auch die Constitution dieser Körpergruppe uns erschliessen wird. Ich behalte mir vor, über diesen Theil der Untersuchung, sowohl wie auch über Camphren und das mit ihm isomere und von der Camphersäure sich ableitende Phoron in der Folge näher zu berichten.

Schliesslich noch spreche ich Hrn. Prof. Baeyer meinen besten Dank aus für die anregende Theilnahme, welche derselbe dem Verlauf dieser Arbeit geschenkt.

Berlin, im März 1868.

Gewerbe-Akademie,
Laborat. für organische Chemie.

25. A. Eller und H. Wichelhaus: Zur Isomerie der Bernstein-säuren.

Der Eine von uns hat vor einiger Zeit gezeigt (Ztschr. f. Chemie, N. F. III., 247), dafs die von H. Müller aus Chlorpropionsäure durch Behandeln mit Cyankalium und nachheriges Kochen mit Kali erhaltene Säure in ihren Eigenschaften von der Bernsteinsäure wesentlich verschieden ist.

Wir haben die Säure jetzt nochmals dargestellt, um ihre Zusammensetzung, sowie das abweichende Verhalten zweifellos hinzustellen, und theilen die erhaltenen Zahlen mit, ohne den Untersuchungen von H. Müller dadurch vorgreifen zu wollen.

Das Silbersalz der Säure bräunt sich nur wenig beim Trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden.

0,2633 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2294 Grm. AgCl. Daraus berechnen sich $65,51 \frac{1}{2} \%$ Ag.

Die Formel $C_4H_4Ag_2O_4$ verlangt $65,06 \frac{1}{2} \%$ Ag. Die Säure hat