

Da die Isophthalsäure, als ein Derivat des Mesitylens, die Stellung 1,3 hat, so folgt aus dem beschriebenen Versuche, dass auch die Sulfobenzoëssäure und folglich sämtliche Ortho-Derivate der Benzoëssäure (Ortho-Chlor-, Nitro-, Amido, Diazo-, Oxy-, etc. Benzoëssäure), welche ja sämtlich dieselbe Oxybenzoëssäure geben, die Stellung 1,3 und nicht, wie bisher angenommen wurde, 1,2, haben. Da nun die Para-Derivate, wie Gräbe*) hervorgehoben hat, die Stellung 1,4 haben müssen, weil das Para-Bromtoluol, welches Para-Brombenzoëssäure giebt, nach den Methoden von Fittig und von Kekulé in Terephthalsäure übergeführt werden kann, so bleibt für die Meta-(Salicyl) Reihe nur die Stellung 1,2 übrig, welche auch durch die Existenz der oben erwähnten anhydridartigen Verbindungen wahrscheinlich ist. Wir haben daher für die Derivate der Benzoëssäure die folgenden Stellungen anzunehmen:

Meta-Reihe	Ortho-Reihe	Para-Reihe
1,2	1,3	1,4

Da man nun bei den Phenol-Derivaten diejenigen Verbindungen, welche in Hydrochinon übergeführt werden können und also die Stellung 1,2 haben, als Ortho-Verbindungen bezeichnet, so ist die Bedeutung der Bezeichnungen „Ortho“ und „Meta“ in der Phenol- und in der Benzoëreihe eine verschiedene und ich glaube, dass dieser Uebelstand in einiger Zeit eine Regelung der Nomenklatur nothwendig machen wird.

Bei allen Schlüssen, die wir aus Reactionen, wie die oben beschriebene, ziehen, mahnt freilich die von Kekulé**) beobachtete Thatsache, dass die Phenolsulfosäure mit Leichtigkeit aus der Meta-Stellung in die Para-Stellung übergeht, zu grosser Vorsicht und ich werde daher auch die so eben aufgestellte Reihe nicht für völlig bewiesen halten, bevor ich nicht auch ein Glied der Meta-Reihe in die gewöhnliche Phtalsäure werde übergeführt haben. Ich hoffe, hierüber in Kurzem weitere Mittheilung machen zu können.

34. Victor Meyer: Zur Constitution des Camphers.

(Vorgetragen vom Verf.)

Schon seit langer Zeit, bevor noch die theoretischen Anschauungen einigermassen klare Vorstellungen über die chemische Natur der complicirteren organischen Stoffe ermöglichten, ist der Campher, wie überhaupt die von der Natur in reichlicherer Menge gebotenen Pflanzen- und Thierstoffe, Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Wir sind durch zahlreiche, selbst noch vom vorigen Jahrhundert datirende Arbeiten im Besitz einer grossen Zahl von Thatsachen, welche,

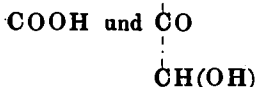
*) Ann. Chem. Pharm. 149, S. 27.

**) Diese Berichte, II, S. 381.

wenn auch allmählich und ohne inneren Zusammenhang zur Kenntniss gebracht, dennoch gestatten, uns von der chemischen Natur des Camphers eine Vorstellung zu bilden.

Diejenigen Reaktionen, welchen hierbei in erster Linie Rechnung zu tragen ist, sind zunächst die Bildung von Cymol bei Einwirkung wasserentziehender Substanzen, und die merkwürdige, fast vereinzelt dastehende Eigenschaft des Camphers, bei der Oxydation ohne Wasserstoff- oder Kohlenstoffabspaltung direct 3 Atome Sauerstoff zu addiren und eine zweibasische Säure, die Camphersäure, zu bilden. Die Aussicht, die Constitution des Camphers durch das sowohl aus Campher wie aus Aceton darstellbare Phoron, ausgehend vom Aceton, zu erklären, scheiterte an der von Baeyer entdeckten Thatsache, dass das Phoron aus Aceton mit dem Campher-Phoron isomer aber nicht identisch ist. *)

Um das Verhalten des Camphers bei der Oxydation zu erklären, ist zunächst erforderlich, die chemische Natur oder wenigstens die Stellung der 4 Sauerstoffatome in der Camphersäure kennen zu lernen. Die Camphersäure ist 2basisch, sie enthält 2 leicht durch Metalle oder Alkoholradikale ersetzbare Wasserstoffatome. Dies beweist noch nicht, dass dieselbe 2 Carboxylgruppen enthält; es ist vielmehr denkbar, dass sie eine Oxy-Ketonsäure wäre, deren 2basische Natur durch das Vorkommen der Gruppen



bedingt wäre; diese Ansicht wurde von W. Weyl **) in diesen Berichten ausgesprochen.

Es schien daher zunächst geboten, die chemische Natur der Camphersäure etwas mehr zu beleuchten, und ich stellte deshalb eine grössere Quantität dieser Säure dar. ***) Um zu entscheiden, ob die Camphersäure 2 Carboxylgruppen enthält, destillirte ich dieselbe mit überschüssigem Natronkalk, in der Hoffnung, ihr 2CO_2 zu entziehen und zu einem Kohlenwasserstoff C_8H_{16} zu gelangen.

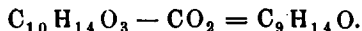
Diese Versuche führten indessen wegen des leichten Zerfallens der Camphersäure in Anhydrid und Wasser zu keinem entscheidenden Resultat. Das Zerfallen erfolgt schon bei einer Temperatur, bei welcher der Kalk noch gar nicht einwirkt, so dass, wenn die Temperatur bei dem

*) Privat-Mittheilung.

**) Berichte IS. 95.

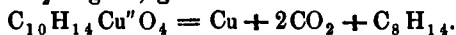
***) Camphersäure schmilzt nicht, wie die Lehrbücher angeben, bei $62^\circ 5$, sondern bei $174^\circ - 176^\circ$. Die schon vor 6 Jahren von Tollens & Fittig (Ann. Ch. Ph. 129, S. 273) gemachte Beobachtung, der Schmelzpunkt der Camphersäure liege zwischen 175° und 178° ist nicht in die neueren Lehrbücher übergegangen.

Versuche niedrig gehalten wird, nur Camphersäureanhydrid sublimirt; steigert man die Temperatur, so wirkt der Kalk auf das Anhydrid und man erhält aus diesem durch CO_2 Abgabe Phoron, nach der Gleichung:



Der Erfolg ist also derselbe, als ob einfach der camphersaure Kalk der Destillation unterworfen wird.

Uebrigens wird die Auffassung der Camphersäure als Bicarbon-säure sehr wahrscheinlich gemacht durch einen Versuch von Moitessier*), welcher fand, dass camphersaures Kupfer bei der trockenen Destillation, ausser Camphersäure-Anhydrid, einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} liefert, also 2CO_2 abgibt, gemäss der atomistischen Gleichung:



Diese Reaction, welche übrigens nicht, wie Moitessier angiebt, bei 200° , sondern erst bei höherer Temperatur vor sich geht, macht, wie ich glaube, die Gegenwart von 2 Carboxylgruppen in der Camphersäure sehr wahrscheinlich, zumal auch das Chlorid der Camphersäure mit Wasser Camphersäure regenerirt.

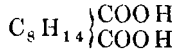
Da mich der obige Weg nicht zu einem sicheren Beweise führte, so versuchte ich den umgekehrten Weg, d. h. ich unterwarf die Weyl'sche Auffassung der Camphersäure als Ketonsäure einer Prüfung. Weyl betrachtet den Campher als ein Aceton, d. h. die beiderseitig mit Kohlenstoff verbundene Gruppe $-\text{CO}-$ enthaltend, und demnach müsste die Camphersäure eine Ketonsäure sein, da diese CO Gruppe bei der Oxydation in keiner Weise verändert werden kann. Da nun alle uns bekannten Ketonsäuren durch nascirenden Wasserstoff zu Oxysäuren reducirt werden, so war diese Eigenschaft bei der Camphersäure um so mehr zu erwarten, da die Nachbarschaft negativer Gruppen (in diesem Falle der zweiten (OH) Gruppe) die Addition von Wasserstoff erleichtert. Camphersäure wird indessen, wie ich gefunden habe, bei wochenlangem Stehn mit überschüssigem Natriumamalgam und wenig Wasser nicht angegriffen; aus der alkalischen Flüssigkeit schied Salzsäure unveränderte, bei $174^\circ - 176^\circ$ schmelzende Camphersäure ab.**)

Um endlich zu beweisen, dass die Camphersäure nicht etwa noch ein drittes Sauerstoffatom als (OH) enthalte, erhitze ich den neutralen Camphersäureäthyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, mit überschüssigem Chloracetyl mehrere Tage im zugeschmolzenen Rohr auf 100° . Es zeigte sich beim Oeffnen des Rohrs nicht die geringste Salzsäure-Entwicklung und Wasser schied den Aether unverändert ab.

*) Jahresbericht 1866 S. 410.

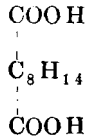
**) Die Auffassung des Camphers als Aceton wird auch, wie ich glaube, unwahrscheinlich durch die von Tollens & Fittig (l. c.) beobachtete Thatsache, dass der Campher durch Natriumamalgam nicht angegriffen wird.

Alles dies scheint mir fast mit Sicherheit dafür zu sprechen, dass die 4 Sauerstoffatome in Form von Carboxylen in der Camphersäure enthalten sind und dass derselben daher die Formel

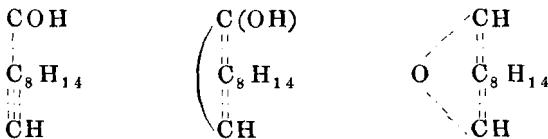


zukommt.

Bedenkt man nun, dass der Campher durch Wasserabgabe ein Homologes des Benzols, das Cymol liefert, so wird es wahrscheinlich, dass derselbe ein Skelett von 6 Kohlenstoffatomen enthält, in welches die übrigen 4 Kohlenstoffatome in Form von Seitenketten eingefügt sind. Bei der Oxydation des Camphers werden indessen nicht, wie in den aromatischen Verbindungen, bei welchen die 6 C-Atome eine geschlossene Kette bilden, die Seitenketten angegriffen (da sonst Wasserstoff fort oxydirt werden würde), sondern die Oxydation vollzieht sich wahrscheinlich an zweien der 6 Grund-Kohlenstoffatome. Die Carboxyl liefernden C-Atome können im Campher nicht an demselben Kohlenstoffatom hängend angenommen werden, da derselbe sonst durch Wasserverlust kein Homologes des Benzols liefern könnte. Berücksichtigt man Alles dies und erteilt man demgemäss der Camphersäure die Formel:



so ergeben sich für die Constitution des Camphers mit Wahrscheinlichkeit 3 Möglichkeiten, welche durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:



Vorausgesetzt ist hierbei, dass der Kern $C_8 H_{14}$ (welcher die 4 als Seitenketten vorhandenen C-Atome einschliesst) von seinen 4 Affinitäten 2 in sich selbst sättigen und daher (in der Camphersäure) 2werthig auftreten kann. Die Auffassung des Camphers als Aceton erscheint jetzt unzulässig, da die beiderseitig an Kohlenstoff gebundene Gruppe CO durch Oxydation unmöglich in COOH übergeben kann.

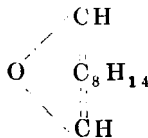
Nach der ersten dieser 3 Formeln wäre der Campher ein Aldehyd; es ist dies die ältere, von Berthelot ausgesprochene Ansicht, welche indessen heut wohl kaum mehr adoptirt werden dürfte, nachdem Tollens & Fittig*) in ihrer Abhandlung „über die Aldehydnatur des

*) l. c.

Camphers“ nachgewiesen haben, dass dem Campher alle für die Aldehyde charakteristischen Eigenschaften fehlen. Die erste der 3 obigen Formeln erscheint demnach unzulässig.

Nach der zweiten Formel enthielte der Campher die Hydroxylgruppe und erschiene somit als eine alkoholartige Substanz. Auch dies ist von vorne herein unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass der Campher nach Berthelot von dem entschieden alkoholartigen Borneol durch seine Indifferenz gegen Säurehydrate (Stearinsäure etc.) getrennt werden kann. Um hierüber noch bestimmtere Auskunft zu erhalten behandelte ich den Campher zunächst mit Chloracetyl, worin er sich schon in der Kälte leicht auflöst. Beim Erwärmen am aufsteigenden Kühler trat eine unbedeutende, schnell vorübergehende Salzsäureentwicklung ein, die wohl durch eine Spur Feuchtigkeit veranlasst wurde; denn nach tagelangem Erhitzen fand sich im Apparat, nachdem das Chloracetyl durch Wasserzusatz entfernt war, nur unveränderter, bei 175° schmelzender Campher; derselbe gab, nachdem er durch Waschen mit Wasser von adhärender Salzsäure und Essigsäure befreit war, an kochende concentrirte Kalilauge keine Spur Essigsäure ab, wie dies bei einem Campheracetat zu erwarten wäre, und erwies sich überhaupt in allen Eigenschaften als unveränderter Campher. — Wie zu erwarten, wurde ferner der Campher, als ich ihn mit einem grossen Ueberschuss krystallisirbarer Essigsäure einen Tag lang auf 170°–180° erhitzte, nicht angegriffen. Endlich lieferte auch eine alkoholische Lösung von Campher, die mit Salzsäuregas gesättigt und mehrere Wochen in einem verschlossenen Gefäss stehn gelassen wurde, auf Zusatz von Wasser nur unveränderten und keine Spur von äthylirtem Campher. — Die Angabe in Kekule's Lehrbuch (Bd. II S. 450) „der Campher löst sich in wässrigen Alkalien ohne Zersetzung“ scheint auf einem Druckfehler zu beruhen; der Campher ist in wässrigen Alkalien vollkommen unlöslich.

Nach all dem ist die Annahme der (OH) Gruppe und somit die zweite der obigen Formeln unzulässig und gewinnt die letzte Formel:

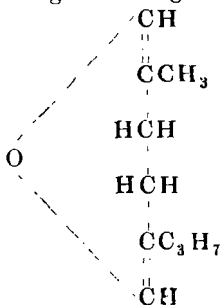


einige Wahrscheinlichkeit. Was die Constitution des Kerns C_8H_{14} anbetrifft, so ist dieselbe hauptsächlich bedingt durch die Constitution des Camphercymols. Dies liefert nach früheren Versuchen von Fittig und Ferber*) bei der Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung der Uvitinsäure, wonach es als Dimethyl-Aethylbenzol zu betrachten

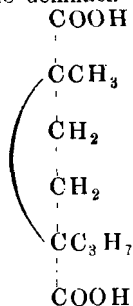
*) Zeitschrift für Chemie, 1865, S. 289.

wäre. Nach neueren Versuchen von Fittig, Köbrig und Jilke*) liefert es dagegen Terephtalsäure und ist demnach entweder ein Diäthylbenzol oder Methyl-Propyl- (oder Isopropyl-) Benzol.

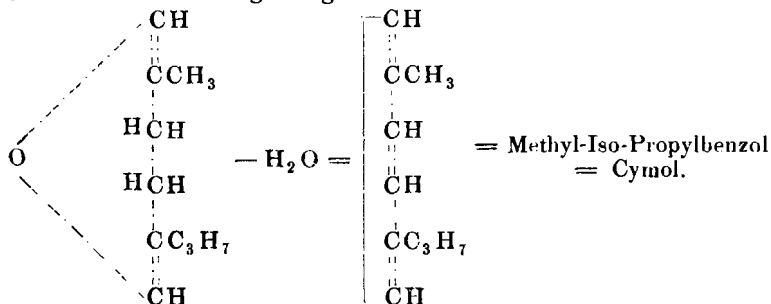
Nehmen wir das Letztere an, so ergibt sich für die Constitution des Camphers nach dem Obigen die folgende Formel:



Diese Verbindung nimmt durch Oxydation 3 Sauerstoffatome auf und liefert Camphersäure, welche demnach die Formel erhält:



Sehr einfach erklärt diese Campherformel die Bildung von Cymol aus Campher durch Wasserverlust; die beiden Wasserstoffatome am dritten und vierten Kohlenstoffatom, deren Stellung eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der Additionsprodukte des Benzols hat, treten mit dem Sauerstoffatom als Wasser aus, wodurch doppelte Bindung der mittleren Kohlenstoffatome und Bildung der geschlossenen Kohlenstoffkette eintritt:



*) Ann. Ch. Ph. 145 S. 144.

Diese Campherformel nimmt in dem Campher noch nicht die geschlossene Kohlenstoffkette des Benzols an. Es steht dies in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass bei der Oxydation des Camphers die Seitenketten intakt bleiben, während der oxydirt bei den wahren aromatischen Verbindungen, welche die geschlossene Kohlenstoffkette enthalten, stets die Seitenketten zu Carboxylen oxydirt werden.

Schliesslich bemerke ich, dass man, bei Annahme der obigen Campherformel, das Borneol und die Campholsäure wohl am einfachsten durch die folgenden Formeln ausdrücken kann.



35. O. Hermes: Ueber krystallisirtes Natronhydrat.

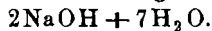
(Vorgetragen vom Verf.)

Während der grossen Kälte der letzten Tage hatte ich leicht Gelegenheit, das krystallisirte Natronhydrat aus einer concentrirten Aetznatronflüssigkeit von 1,365 spec. Gew. darzustellen. Ich erlaube mir, der chemischen Gesellschaft die in schöner Ausbildung gewonnenen Krystalle vorzuzeigen: Sie bilden rhombische Prismen mit Winkeln von 98° an den vordern Seitenkanten, die an den schärfern Seitenkanten schwach abgestumpft sind. Da ich schon früher*) Zusammensetzung und Krystallform des krystallisirten Natronhydrats ausführlicher angegeben, beschränke ich mich heute auf einige Bemerkungen. Die Krystalle sind glasartig, vollkommen durchsichtig und farblos. Schon bei einer Temperatur von 6° fangen sie an zu schmelzen. Aus Lösungen von Aetznatron, welche Chlornatrium, schwefelsaures und kohlenaures Natron enthalten, kann das krystallisirte Natronhydrat in ziemlicher Reinheit erhalten werden.

Die Krystalle enthalten 30,09 Procent NaO , so dass sich die Formel



ergiebt. Nach der neueren Anschauung ist sie also:



Der Umstand, dass in den neuesten chemischen Lehrbüchern noch falsche Angaben über die Zusammensetzung des krystallisirten Natronhydrats gemacht werden, war wesentlich die Veranlassung, der chemischen Gesellschaft diese kurze Mittheilung zu machen.

*) Poggend. Annal. 1863, Heft 5.