

0.2341 g gaben 0.2231 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für AgN_3
Silber	71.7	71.8 pCt.

Das Natriumsalz gab einen etwas zu niedrigen Stickstoffgehalt, sei es, dass das Präparat nicht ganz rein war, sei es, dass wir derselben Schwierigkeit begegneten, die Curtius bei dieser Bestimmung erwähnt. Statt 64.6 pCt. wurden nur 62.5 pCt. gefunden; doch beweist dieser enorme Stickstoffgehalt schon genug.

Die hier beschriebene Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure fordert zu einer Reihe weiterer Versuche auf, die ich theilweise bereits in Angriff genommen habe. Die Reactionsfähigkeit der Wasserstoffatome des Natriumamids ist nicht neu, doch wenig henutzt. Ich erinnere nur an die von Wöhler und Kolb, Geuther und Beilstein¹⁾ studirte Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamid, bei der Cyantrium gebildet wird. Ich beabsichtige andere Oxyde, insbesondere Stickstoffsauerstoffverbindungen, auf Natriumamid einwirken zu lassen. Stickoxyd z. B. wirkt sehr leicht ein, doch treten schon bei gelinder Wärme Entzündungen ein. Neu scheint mir die Reactionsfähigkeit des Stickoxyduls zu sein. Ob es gelingen wird, auch in anderen Fällen zwei Wasserstoffatome durch die Gruppe N:N zu ersetzen, werden weitere Versuche lehren.

301. J. W. Brühl: Ueber Camphen und Camphersäure;
eine Antwort an Hrn. Wallach.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte hat Hr. Wallach einen 11 Seiten langen Aufsatz über Camphen und Camphersäure geliefert²⁾, in welchem etwas Neues nicht enthalten ist. Das Schriftstück bildet vielmehr nur eine Fortsetzung der seit einer Reihe von Jahren gegen mich, wie fast gegen Jedermann, der sich erlaubt hat in der Terpenchemie thätig zu sein, geführten Polemik. Zu diesen beharrlichen Angriffen habe ich bisher geschwiegen und nur gelegentlich meiner Versuche über die Camphene³⁾ mit ein paar Worten auf die ein wenig über die Ufer tretenden Wogen der Wallach'schen Polemik hingewiesen. Ich halte jedoch jetzt die Zeit für ge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 108, 88.

²⁾ Diese Berichte XXV, 916.

³⁾ Loc. cit. 167.

kommen, um an der Hand der neuesten Abhandlung des Hr. Wallach ein Mal des näheren darzulegen, wie der genannte Herr den Beruf eines wissenschaftlichen Kritikers auffasst.

Zunächst bezüglich des Bornecamphens macht Hr. Wallach die sehr bezeichnende Aeusserung, dass er zwar die besondere Reinheit des von mir untersuchten Präparates nicht im geringsten bestreiten wolle, aber — bei der Analyse sei doch der Wasserstoffgehalt nur zu 11.70 anstatt 11.76 pCt. gefunden worden. — Für diejenigen Chemiker, welchen ein Manco von 0.06 pCt. Wasserstoff weniger Beschwerden verursacht, wird wohl die von mir nachgewiesene sehr nahe Uebereinstimmung der specifischen Gewichte, der Brechungsindices für vier Lichtstrahlen, der Dispersionsconstanten und endlich auch der Verbrennungswärmen für das aus Terpentinöl dargestellte Terecamphen und für das auf anderem Wege aus Borneol gewonnene Bornecamphen in Bezug auf die Reinheit beider Präparate auch von einigem Werthe sein ¹⁾).

Hr. Wallach hatte früher zur Darstellung von Bornecamphen eine kleine Verbesserung angegeben, indem er Bornylchlorid nicht mit alkoholischem Kali oder dergleichen, sondern mit Anilin erhitzte, das von Lauth und Oppenheimer zu demselben Zwecke bei anderen Terpenchloriden schon vor 25 Jahren angewandt worden ist ²⁾). In der betreffenden Abhandlung sagt nun Hr. Wallach ³⁾) von dieser wichtigen Entdeckung: »Man kann beliebige Quantitäten Bornylchlorid in wenigen Minuten in Camphen verwandeln, wenn man das Chlorid mit Anilin zerlegt«. Ich hatte bei Wiederholung dieser Versuche gefunden, dass dies keineswegs so leicht geht wie es nach Wallach's Angaben den Anschein hat, sondern dass bei der Verarbeitung von 130 g Bornylchlorid die Salzsäureabspaltung selbst nach vierstündigem Kochen im Oelbade noch keine vollständige

¹⁾ Die Schmelz- und Erstarrungspunkte sind um etwa 3° höher gefunden worden als frühere Beobachter angaben. Hr. Wallach macht hierzu die Ausstellung, dass der Schmelzpunkt des Camphens durch Verunreinigungen ansteigen könne, wie dies bei seinen, stark durch Bornylchlorid verunreinigten Präparaten der Fall war. Das ist freilich kein Wunder, da der Schmelzpunkt des Bornylchlorids um ca. 100° höher liegt. Hr. Wallach hätte aber beachten sollen, dass ich bei meinen Präparaten gerade für die vollkommene Befreiung von chlor- und auch von sauerstoffhaltigen Beimengungen durch Digestion mit Natrium gesorgt und die Verbindungen in der That absolut chlorfrei erhalten habe. Durch ölige Beimengungen wird der Schmelzpunkt der Camphene herabgedrückt und da meine Präparate auch von diesen vollkommen frei waren, so mag vielleicht hierin die Ursache des ein wenig erhöhten Schmelzpunktes liegen.)

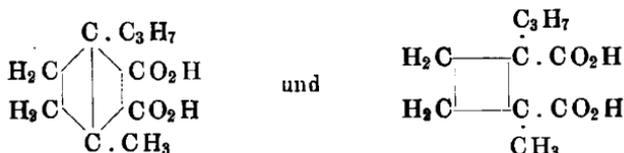
²⁾ Bull. soc. chim. [2] 8, 6 (1867).

³⁾ Lieb. Ann. 230, 233.

war ¹⁾. Die Richtigkeit meiner Beobachtung behauptet jetzt Herr Wallach durch eine erneute Wiederholung des Versuches widerlegt zu haben. Er nimmt nämlich 20 g Bornylechlorid und findet wie früher beim Erhitzen mit Anilin eine heftige Reaction — was ich gar nicht bestritten habe. Als er dann zur Befreiung von den unzersetzten chlorhaltigen Producten zwei Mal mit Wasserdampf destillirt — wobei diese Producte grösstentheils zurückbleiben — alsdann fractionirt und in drei Portionen auffängt, ergiebt die erste Spuren, die zweite 0.72 pCt. und die dritte 4.13 pCt. Chlor! Bornylchlorid enthält beiläufig 20 pCt. Chlor. Ueber die Ausbeute und das Mengenverhältniss der drei Fractionen, die, man beachte es wohl, schon durch Wasserdampf von dem Haupttheile unzerlegter Chlorverbindung getrennt worden sind, wird von Hrn. Wallach leider auch dies Mal nichts näheres mitgetheilt.

Das soll die Widerlegung meiner Angabe, dass die Chlorwasserstoffziehung beim Bornylechlorid auch durch Anilin nicht mit einem Schlage, sondern nur allmählich erfolge, sein. Es ist unnöthig, hier auf die grundlose Unterstellung einzugehen, dass ich mit unreinem Bornylchlorid gearbeitet habe. Denn aus den eigenen Versuchen Wallach's ergiebt sich zur Genüge, dass seine Polemik gegenstandslos ist.

Wir kommen jetzt zur Camphersäure. Hier wird die Discussion von Hrn. Wallach durch folgende freundliche Bemerkung eingeleitet. Weil ich für die Camphersäure neben einander die Formelbilder



gebrauchte, wird mir nämlich die Ansicht insinuirt, »dass es etwas verschiedenes sei, ob man im Tetramethylenring die Kohlenstoffatome in die Ecken eines regelmässigen oder eines unregelmässigen Vierecks setzt«. (Seite 920). Das passt recht gut zu den 0.06 pCt. Wasserstoff bei dem Camphen! Aber ich bedarf auch hier solcher Mittel nicht und werde im Folgenden ganz sachlich nachweisen, dass die Einwände Wallach's gegen meine Auffassung von der Structur der Camphersäure ohne Bedeutung sind.

Mein geehrter Gegner sagt, meine Versuche kritisirend: »Es erscheint als selbstverständlich, dass Camphersäureester Brom so wenig addiren kann, wie es die freie Säure thut und dass der für die Molecularrefraction gefundene Werth des Esters ganz dem entspricht, was

¹⁾ Diese Berichte XXV, 148.

man von einer gesättigten Verbindung von der empirischen Zusammensetzung erwarten sollte. So viel Behauptungen, so viel Irrungen. Hätte Hr. Wallach meine und die von ihm so hoch geschätzten Arbeiten Wreden's etwas aufmerksamer gelesen, so hätte er gefunden, dass im Gegentheil sowohl die Camphersäure als auch ihr Anhydrid nach Wreden's¹⁾ Angaben Brom addiren und dass ich, eben um festzustellen, ob hier moleculare Additionsproducte oder atomistische Verbindungen vorliegen, die Einwirkung von Brom auf den Ester der Camphersäure untersuchte. Er hätte dann ferner ersehen, dass die von mir bestimmte Molecularrefraction der beiden Camphersäureester gleichfalls durchaus kein selbstverständliches und mit Sicherheit zu erwartendes Resultat ergeben musste. Denn von Kanonnikoff war früher schon die Molecularrefraction der Camphersäure gemessen worden und er hatte daraus auf die Anwesenheit einer Aethylenbindung geschlossen, während Bestimmungen von Gladstone einen überhaupt nicht zu deutenden, weil unmöglich kleinen Zahlenwerth ergeben hatten. Durch meine Beobachtungen erst war die Irrigkeit der früheren Resultate nachgewiesen und gezeigt worden, dass der Camphersäure die von der Theorie verlangte, einer gesättigten Verbindung entsprechende Molecularrefraction zukommt. Es war dies der erste physikalische Nachweis der alicyclischen Natur der Camphersäure, welcher die von mir ebenfalls durchgeführte chemische Prüfung sicherlich in sehr erwünschter Weise unterstützte.

Nachdem Hr. Wallach sich über meine bescheidenen Verdienste so absprechend geäußert hatte und in meinen Arbeiten nichts wesentlich Neues gefunden haben will, durfte man wohl erwarten, dass er selbst über die Camphersäure etwas ganz Neues und wirklich Bedeutendes mitzutheilen haben würde. Das ist nun aber leider nicht der Fall gewesen. Hr. Wallach wiederholte lediglich einen Versuch Wreden's, welcher Camphersäure mittels Jodwasserstoff zu C_8H_{14} und C_8H_{16} reducirte, und er will glauben machen, dass die von ihm bestätigten Wreden'schen Befunde mit der von mir vertretenen Tetramethylenformel der Camphersäure nicht vereinbar seien.

Selbstverständlich habe ich die Wreden'schen Beobachtungen gekannt, da ich sie selbst citire²⁾, allein ich war nicht geneigt, ihnen in Betreff der Zulässigkeit oder Nichtzulässigkeit der Tetramethylenformel eine Wichtigkeit beizumessen und dieser Ansicht bin ich auch jetzt noch. Hierbei befinde ich mich in sehr guter Gesellschaft, denn kein geringerer als Kekulé³⁾ hat bei seiner denkwürdigen Discussion der Campher- und Camphersäureformel die damals schon bekannten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 330 (1872).

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3407 (1891).

³⁾ a. a. O. VI, 932 (1873).

Wreden'schen Versuche ¹⁾ ebenfalls unberücksichtigt gelassen, offenbar von demselben Gedanken geleitet: dass nämlich diese Wreden'schen Versuche seine Schlussfolgerungen nicht genügend begründen und daher für die Frage nach der Atomconfiguration in der Camphersäure ohne wesentliche Bedeutung sind.

Wreden hat, wie gesagt, bei der Reduction der Camphersäure zwei Kohlenwasserstoffe, C_8H_{14} und C_8H_{16} erhalten, welche ihm bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure neben Verbrennungsproducten Trinitrometaxylole ergaben. In welcher Ausbeute der letztere Körper gewonnen wurde, davon ist nichts mitgeteilt und auch Hr. Wallach macht leider hierüber keine anderen Angaben, als dass die Ausbeute eine »sehr schlechte« sei. Aus diesem Resultate zieht nun Wreden den kühnen Schluss: »jene Kohlenwasserstoffe seien Tetrahydrometaxylole und Hexahydrometaxylole und es sei als endgültig entschieden zu betrachten, dass die Camphersäure eine Tetrahydrometaxylolebicarbonsäure darstelle²⁾).

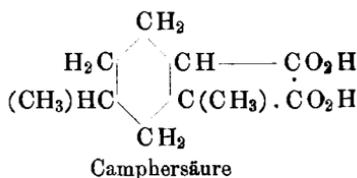
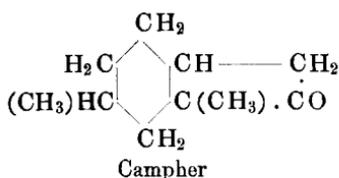
Kekulé hat sich an diesen apodictischen Ausspruch nicht gekehrt und dafür hatte er allerdings seine guten Gründe. Denn es ist wie in Wreden's Abhandlungen nachgelesen werden kann, weder damals, noch ist auch jemals später durch eine anderweitige, glatt verlaufende Reaction bestätigt worden, dass in jenen beiden Kohlenwasserstoffen thatsächlich reine, hydrirte Metaxylole vorlagen. Dagegen geht aber aus anderen Mittheilungen Wreden's mit aller Bestimmtheit hervor, dass er in Wirklichkeit gar keine einheitlichen Körper in Händen hatte. Denn durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_8H_{14} mit Chromsäuremischung erhielt er ein Gemenge von Isophtalsäure und von Terephtalsäure ³⁾, freilich wieder in unbekannter Ausbeute. Es erscheint hiernach keineswegs ausgeschlossen, dass in dem Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung C_8H_{14} und C_8H_{16} auch, und vielleicht sogar als Hauptantheil, Tetramethylenderivate enthalten sind, welche bei Einwirkung von Chromsäure oder von Salpeterschwefelsäure vollständig verbrennen mögen — worauf gerade die »sehr schlechte« Ausbeute an Trinitrometaxylole hindeuten könnte.

Auf alle Fälle beweisen aber die Wreden'schen Beobachtungen nichts weniger, als dass die Camphersäure ein Metaxylolderivat ist, wie es die von Wallach angeführten Armstrong'schen Formeln

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 94 und 419; Ann. Chem. Pharm. 163, 323 (1872); diese Berichte V, 764 und 1106 (1872); ferner noch diese Berichte VI, 1379 (1873); loc. cit. X, 712 (1877); Ann. Chem. Pharm. 187, 153 und 168 (1877).

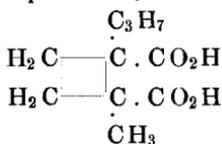
²⁾ Diese Berichte V, 764 und 1106 (1872).

³⁾ Diese Berichte V, 764 (1872); VI, 1379 (1873); Ann. Chem. Pharm. 187, 174 (1877).

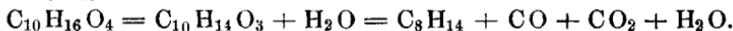


ausdrücken sollen. Abgesehen davon, dass diese Formeln vor der Hand nicht ersehen lassen, wie der Campher durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid fast quantitativ in Cymol übergeht, noch wie er Carvacrol zu liefern im Stande ist, dass sie auch eben so wenig eine einfache Erklärung für die leichte Umwandlung des Menthols und der Terpene in Cymol geben, würde, falls jene Formeln der Wahrheit entsprechen sollten, allem was Hr. Wallach bisher über die Constitution der Terpene und ihrer Abkömmlinge gelehrt hat, jeder Boden entzogen sein.

Hr. Wallach meint, es erscheine auf den ersten Blick schwer möglich, dass die Camphersäure, wenn ihr die Formel



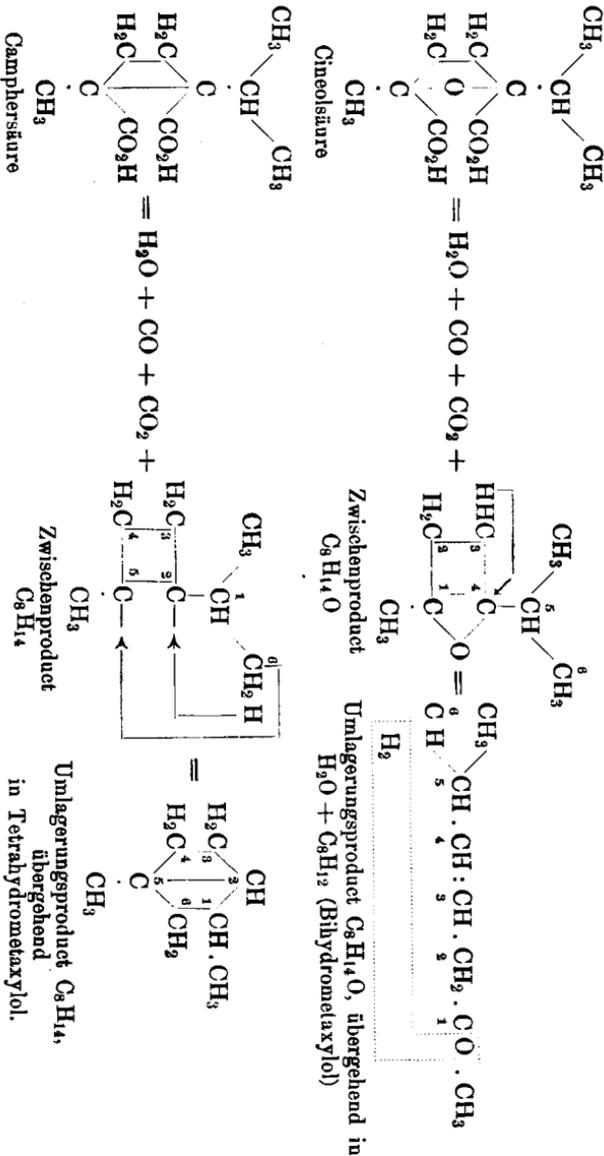
zukäme, bei der Reduction neben einem Kohlenwasserstoff C_8H_{16} auch C_8H_{14} liefern könne. Abgesehen davon, dass die Armstrong'sche Formel dies, wie auf der Hand liegt, nicht im geringsten verständlicher macht, hätte Hr. Wallach, wenn er eben die Sache nicht nur »auf den ersten Blick« beurtheilt hätte, die Erklärung wohl finden können. Die Camphersäure geht nämlich, wie bekannt, äusserst leicht in Anhydrid über und dieses wieder verliert, wie ebenfalls längst bekannt ist¹⁾, leicht Kohlenoxyd und Kohlensäure. Daher entsteht in erster Linie C_8H_{14} und durch Reduction mittels Jodwasserstoff auch C_8H_{16} :



Dass die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16} im Wesentlichen Metaxylolderivate wären und keine Tetramethylenabkömmlinge enthielten, ist, wie wir sahen, bisher durch nichts erwiesen. Aber wir wollen einmal annehmen, Wreden's und Wallach's Auffassung sei, was ja immerhin möglich ist, die richtige. Hr. Wallach meint, es wäre dann die Bildung von Metaxylohydrüren mit der von mir vertretenen Tetramethylenformel der Camphersäure schwer zu vereinbaren. Allein dieser Wallach'sche Haupteinwand ist, etwas näher betrachtet, vollkommen hinfällig. Denn die Bildung von Hydrometaxylo lässt sich thatsächlich aus der Tetramethylen-

¹⁾ die betreffende Litteratur findet Hr. Wallach bei Wreden, Lieb. Ann. 163, 325 (1872).

formel der Camphersäure unschwer erklären, und zwar mittels ähnlicher aber noch einfacherer Annahmen, als welche seiner Zeit Hrn. Wallach selbst gedient haben¹⁾, um den Uebergang der Cineolsäure in Bihydrometaxylole zu interpretiren:



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1572 und 1573 (1891).

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass die Polemik des Hrn. Wallach auch in Bezug auf die Camphersäure gegenstandslos ist.

Am Schlusse seiner Ausführungen erhebt Hr. Wallach, in bekanntem freundlichen Wohlwollen, auf's Neue seine Stimme, um mich wiederholt vor der »falschen Anwendung« und »Ueberschätzung« der refractometrischen Untersuchungsmethode zu warnen. Ich räume ja unumwunden ein, dass ich mich anlässlich meiner ersten summarischen Uebersicht der Terpene¹⁾, wo ich mich ganz auf die Richtigkeit der älteren Beobachtungen verlassen musste, in einigen Punkten geirrt habe, so namentlich in Bezug auf das Camphen und das Lauren. Meine damaligen vorläufigen Annahmen habe ich später verbessert, indem ich die betreffenden Beobachtungen selbst wiederholte und richtig stellte²⁾. Aber dass solche vereinzelt Irrthümer bei einem ersten vorläufigen Versuche einer Classification der Terpene vorgekommen sind, wird mir in Anbetracht der Unvollständigkeit des damaligen Beobachtungsmaterials kein Unbefangener verdenken. Die refractometrische Methode an sich ist an jenen Irrthümern ganz und gar unschuldig. Unvollständige oder irrig interpretirte chemische Beobachtungen können ebenso zu Missgriffen führen, ohne dass hieraus den chemischen Methoden ein Vorwurf erwächst. Das hat Hr. Wallach selbst in den vorstehenden Darlegungen erfahren, und dass er früher hinsichtlich der Constitution des Dipentens³⁾ ebenfalls einen Irrthum begangen hat, den er später einsah und verbesserte⁴⁾, wird ihm auch wohl noch erinnerlich sein. Ich mache ihm daraus gar keinen Vorwurf, denn er ist eben, wie auch ich, nicht unfehlbar.

Allein, wenn man sich schon zum obersten Richter und Warner berufen fühlt, so sollte man doch wahrlich sein Urtheil besser begründen können, als es Hr. Wallach thut.

Was soll man denn dazu sagen, wenn Hr. Wallach (S. 925) darauf hinweist, dass die refractometrische Methode nur Aufschluss über den Sättigungszustand eines Körpers, aber über die Structur weiter keine Auskunft giebt? Ist jener Aufschluss denn nicht gerade bezüglich der Structur von dem grössten Werthe? Und giebt wohl irgend eine physikalische oder chemische Methode directe Auskunft über die Atomgruppierung, etwa die Bestimmung des Siedepunktes, oder die Reduction, oder die Einwirkung von Halogenen u. s. w.? Liefert das nicht alles nur einzelne Kriterien des Zustandes einer

¹⁾ Diese Berichte XXI, 145 (1888).

²⁾ loc. cit. XXV, 160 und 547 (1892).

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 52 (1887).

⁴⁾ a. a. O. 246, 225 (1888).

Verbindung, deren erst mehrere zusammengefasst sich zu Schlussfolgerungen bezüglich der Constitution verwerthen lassen?

Und was soll man erst dazu sagen, dass Hr. Wallach (S. 926) der refractometrischen Methode zum Vorwurf macht, dass sie nur für reine Substanzen anwendbar sei, oder gar (es klingt kaum glaublich) nur wenn die empirische Formel nicht zweifelhaft ist und es z. B. nicht unsicher sei, ob C_8H_{14} oder C_8H_{16} oder ein Gemenge beider vorliege¹⁾. Warum verlangt er denn nicht auch gleich, dass diese Methode die Atomgruppierung eines Körpers nachweise, noch ehe dessen qualitative Zusammensetzung bekannt ist?

Ich habe hier einmal ausnahmsweise die Wallach'sche Polemik Punkt für Punkt beleuchtet. Man wird sich hieraus ein Urtheil bilden können, ob derselben die Bezeichnung einer »wissenschaftlichen« Kritik zukommt.

Heidelberg, im Juni 1892.

Nachschrift.

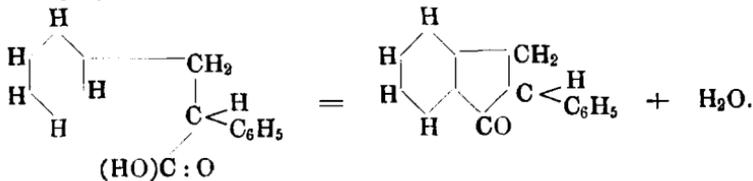
Seither hat sich Hr. Wallach wiederum auf den Kriegspfad begeben, und zwar in einer soeben erschienenen Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 269, 326), welche angeblich sehr wichtige Beiträge zur Frage nach der Constitution des Camphers enthalten soll. Die hier erneuten Angriffe bedürfen einer besonderen Widerlegung nicht und geben mir somit keinen Anlass zur Fortsetzung der Discussion.

302. W. v. Miller und Rohde: Ueber Phenylhydrindon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Das Phenylhydrindon entsteht durch innere Condensation von α -Phenylhydrozimmtsäure:



¹⁾ Aehnliches hat Hr. Wallach auch schon bei einer früheren Polemik, Ann. Chem. Pharm. 252, 99 (1889) vorgebracht.