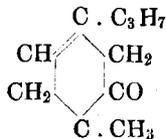


578. J. Bredt: Ueber die Constitution des Camphers und einiger seiner Derivate¹⁾.

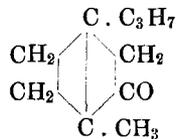
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. December.)

Unter der grossen Zahl der bisher aufgestellten Constitutionsformeln für den Campher — das Dutzend ist bereits überschritten — konnte noch keine zu allgemeiner Anerkennung gelangen, weil eben keine im Stande war, alle Reactionen und Umwandlungen des Camphers einfach und einleuchtend zu erklären. Am meisten Anklang hat in letzter Zeit bei den maassgebenden Chemikern wohl die Kekulé'sche Formel gefunden in der abgeänderten Gestalt, wie sie im Jahre 1883 von Kanonnikow²⁾ auf Grund optischer Verhältnisse und im Jahre 1884 von mir³⁾ aus chemischen Gründen aufgestellt worden ist.



Formel von Kekulé



Modificirte Kekulé'sche Formel

Neuere Untersuchungen über die Oxydationsproducte des Camphers, welche grösstentheils gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Helle⁴⁾ ausgeführt wurden, boten jedoch bei Zugrundelegung auch dieser Formel der Erklärung unüberwindliche Schwierigkeiten. Sie führten mich zu einer anderen Anschauung über die Constitution des Camphers und seiner Derivate, welche, wie ich glaube, den Thatsachen besser entspricht als die früheren Auffassungen.

Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entstehen als Hauptproducte nebeneinander:

1. Camphersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$.
2. Camphansäure⁵⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$.
3. Camphoronsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$.

¹⁾ Diese Mittheilung bildet die weitere Ausführung eines Vortrages, den ich auf der Naturforscher-Versammlung in Nürnberg, September 1893, gehalten habe.

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (1), 434. Da mir die Abhandlung von Kanonnikow damals unbekannt geblieben ist, so konnte ich derselben leider keine Erwähnung thun.

³⁾ Ann. d. Chem. 226, 261.

⁴⁾ Ein Beitrag zur Constitution der Camphoronsäure. Inaug.-Diss., Bonn 1893.

⁵⁾ Roser, diese Berichte 18, 3112.

Diese drei Säuren entstehen aber nicht nur nebeneinander, sondern haben auch untereinander enge genetische Beziehungen. Sie stellen nämlich eine Stufenfolge der Oxydationsproducte des Camphers dar, deren höchstes (die Camphoronsäure) sich durch lange andauerndes Behandeln mit starken Oxydationsmitteln aus jeder der niederen Stufen (Campher, Camphersäure, Camphansäure) erzeugen lässt; denn es wird, wie schon Kachler¹⁾ gezeigt hat, die Camphersäure durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure in Camphoronsäure übergeführt. Neuerdings²⁾ habe ich gefunden, dass Chromsäuremischung dieselben Dienste thut. Die nämliche Beobachtung hat gleichzeitig mit mir auch Prof. W. Königs³⁾ gemacht. Die Camphansäure andererseits liefert, wie ich früher⁴⁾ gezeigt habe, beim Behandeln mit Chromsäuremischung Camphoronsäure in reichlicher Menge.

Die Camphansäure entsteht bei Einwirkung von Brom und Wasser, also ebenfalls durch einen Oxydationsprocess, aus Camphersäure. Ob auch andere Oxydationsmittel, wie z. B. Salpetersäure und Chromsäure, aus Camphersäure die Camphansäure erzeugen, ist noch unentschieden. Es hat den Anschein, als ob die Camphersäure gegen diese stärkeren Oxydationsmittel beständiger sei als Camphansäure und daher letztere der Beobachtung leicht entginge.

Ich habe mich nun seit mehreren Jahren wiederholt⁵⁾ mit dem Studium der Camphoronsäure befasst, um womöglich deren Constitution aufzuklären, in der Hoffnung, daraus auf Camphersäure und Campher einen Rückschluss machen zu können. Zunächst haben meine Untersuchungen gezeigt, dass die Camphoronsäure eine dreibasische Säure ist, welche sich in ihrem Verhalten an die Tricarballysäure anlehnt. In Gemeinschaft mit Herrn Dr. Helle habe ich mich dann eingehend mit den Spaltungsproducten der Camphoronsäure beschäftigt⁶⁾. Im Gegensatz zu der Angabe, welche sich in fast allen Lehrbüchern noch findet, hat sich gezeigt, dass die Camphoronsäure unter Luftdruck nicht unzersetzt destillirt. Bei langsamer Destillation zerfällt sie vollständig in:

1. Kohlensäure, 2. Wasser, 3. Kohle,
4. Isobuttersäure, 5. Trimethylbernsteinsäure,
6. geringe Mengen camphorähnlicher Nebenproducte.

Versucht man nun, aus diesen Spaltungsproducten sich ein Bild von der Zusammensetzung der Camphoronsäure zu machen, so gelingt dies mit Berücksichtigung der Thatsache, dass drei Carboxyle in ihr

¹⁾ Ann. d. Chem. 159, 302.

²⁾ Bericht d. Gesellsch. deutsch. Naturf. 1893.

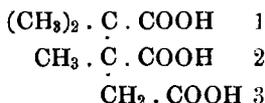
³⁾ Diese Berichte 26, 2337.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 2989.

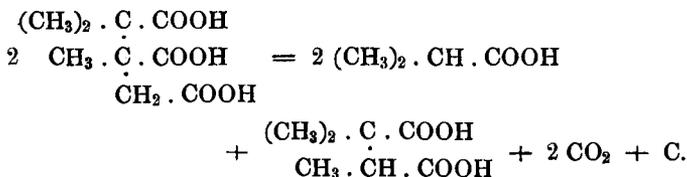
⁵⁾ Ann. d. Chem. 226, 251; diese Berichte 18, 2989.

⁶⁾ l. c.

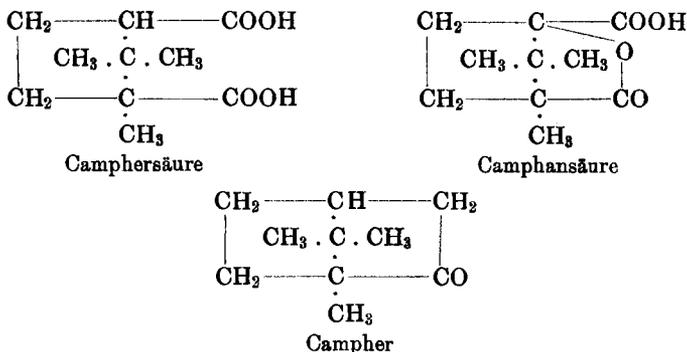
enthalten sind, am einfachsten unter der Annahme, die Camphoronsäure sei Trimethylbernsteinsäure, in welcher ein Wasserstoff durch den Rest der Essigsäure, $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, vertreten ist. Diese Betrachtung führt zur Trimethyltricarballylsäure und findet in folgender Formel ihren Ausdruck:



Die Spaltung bei der Destillation erfolgt dann einmal zwischen den Kohlenstoffen 1 und 2 und liefert 2 Mol. Isobuttersäure und 1 Mol. Kohlensäure, gleichzeitig tritt dieselbe auch zwischen den Kohlenstoffen 2 und 3 ein und führt zur Trimethylbersteinsäure. Es bleibt dann noch Kohlensäure und Kohle übrig, entsprechend der Gleichung:

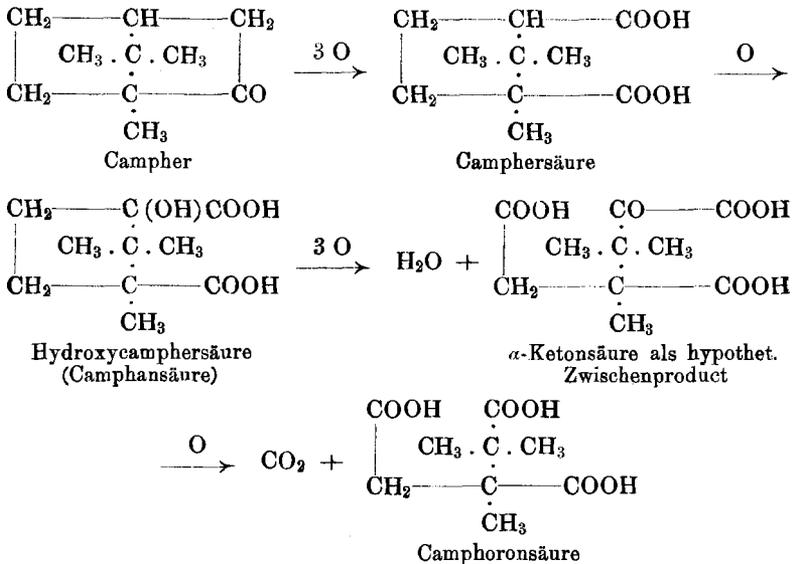


Da nun die Camphoronsäure ein Oxydationsproduct der Camphansäure, der Camphersäure und des Camphers ist, so führt dies zu der weiteren Annahme, dass die Kohlenstoffgruppierung der Camphoronsäure, also auch die der Trimethylbernsteinsäure, in diesen drei Verbindungen ebenfalls enthalten ist. Ich bringe daher folgende Constitutionsformeln für sie in Vorschlag:



Die Camphersäure lässt sich demnach einerseits von der Glutarsäure, andererseits vom Pentamethylen ableiten. Als cyclische Glutarsäure steht sie in Beziehung zu der Hexahydroisoptalsäure von Perkin, welche nach Baeyer und Villingen ebenso wie Campher-

säure befähigt ist, ein Anhydrid zu bilden.¹⁾ Wie nach obigen Formeln aus dem Campher die Camphersäure und aus dieser die Hydroxycamphersäure resp. Camphansäure entsteht, ist ohne weiteres verständlich. Der weitere Uebergang der Camphansäure zur Camphoronsäure würde nach Aufspaltung des Pentamethylenringes durch Vermittelung einer α -Ketonsäure stattfinden, die ebenso wie Brenztraubensäure leicht unter Abspaltung von Kohlensäure oxydiert werden müsste. Folgendes Schema veranschaulicht, wie die stufenweise Oxydation des Camphers erfolgt:



Aus obiger Formel der Camphersäure ergibt sich nun auch eine sehr einfache Erklärung für die Entstehung der Bromcamphersäure (resp. deren Anhydrid), aus welchen die Camphansäure unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Lactonbildung hervorgeht. Das Brom substituirt den Wasserstoff am tertiären Kohlenstoffatom und tritt dadurch in γ -Stellung zu einer Carboxylgruppe. Ein zweites Brom lässt sich, wie von verschiedenen Seiten²⁾ gezeigt wurde, in

¹⁾ Diese Beziehung der Camphersäure zur Glutarsäure haben Baeyer und Villinger (Ann. d. Chem. 276, 255) bis zu einem gewissen Grade vorausgesehen, indem sie sagen: »Schliesslich sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass das Camphersäureanhydrid ebenso wie das der Hexahydroisoptalsäure höher schmilzt als die Säure, wodurch die Ansicht, dass das Camphersäureanhydrid einen Glutarsäurering enthält, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.«

²⁾ O. Aschan, diese Berichte 26, 1639; Auwers u. Schnell, diese Berichte 26, 1517.

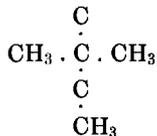
das Bromcamphersäureanhydrid nicht einführen; es ist eben kein zweites substituierbares Wasserstoffatom neben den Carboxylen mehr vorhanden.

Zu Gunsten der neuen Campherformel spricht ferner eine Verbindung, welche schon lange bekannt ist, auch in Bezug auf ihre Constitution durch die eingehende Untersuchung Kachler's erkannt, aber merkwürdiger Weise für die Betrachtungen über die Structur des Camphers niemals herangezogen wurde. Ich meine die von Kullhem¹⁾ im Jahre 1872 durch andauernde Einwirkung von Salpetersäure auf Campher erhaltene Dinitroheptylsäure (Dinitrocapronsäure). Stellt man die von Kachler²⁾ angenommene Formel der Dinitrocapronsäure neben diejenige der Trimethylbernsteinsäure, so erkennt man sofort die Aehnlichkeit im Aufbau der Kohlenstoffskellette:



Dinitrocapronsäure ist eine Trimethylbernsteinsäure, in welcher 2 NO₂-Gruppen an Stelle von H und COOH getreten sind.

Berücksichtigt man dazu noch die neuerdings von W. Königs³⁾ gemachte grundlegende Beobachtung, dass bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäure direct Trimethylbernsteinsäure entsteht, so dürfte hiermit das Vorhandensein der Kohlenstoffgruppierung:



im Campher und in der Camphersäure einigermassen sichergestellt sein.

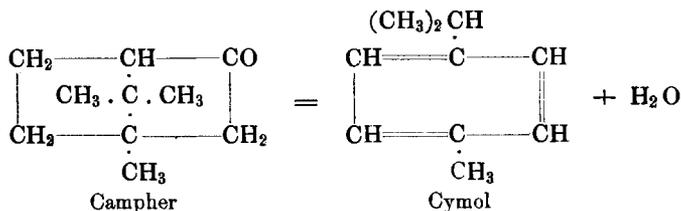
Da nach den angegebenen Formeln weder Campher noch Camphersäure Isopropyl als solches enthalten, so muss die neue Anschauung unzweifelhaft stehen oder fallen mit der mehr oder weniger überzeugenden Beantwortung der Frage: wie entsteht aus Campher *p*-Isopropyltoluol (Cymol) und wie bildet sich aus Camphersäure die Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure)? Auch hier bietet wiederum die Camphoronsäure wegen ihrer analogen Constitution die Hand zur Erklärung. Es wurde vorher gezeigt, dass Camphoronsäure, welche selbst noch kein fertig gebildetes Isopropyl enthält, bei der Destillation Isobuttersäure, d. h. also Isopropylameisensäure liefert. Der Process verläuft unter Auflösung von Kohlenstoffbindung und Herantreten von Wasserstoff in die entstandene Lücke.

1) Ann. d. Chem. 163, 231; 167, 45.

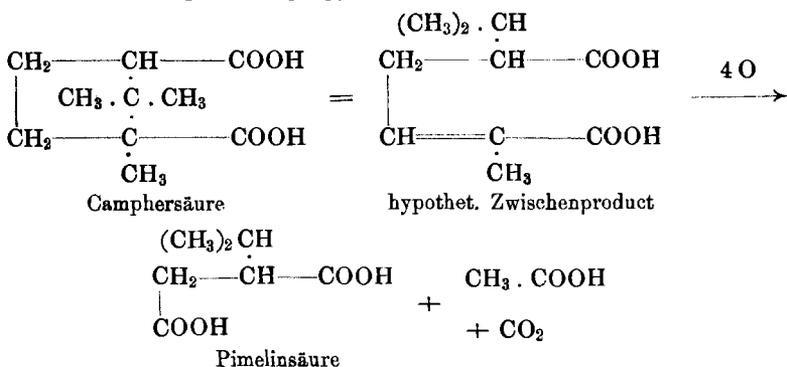
2) Ann. d. Chem. 191, 173.

3) Diese Berichte 26, 2337.

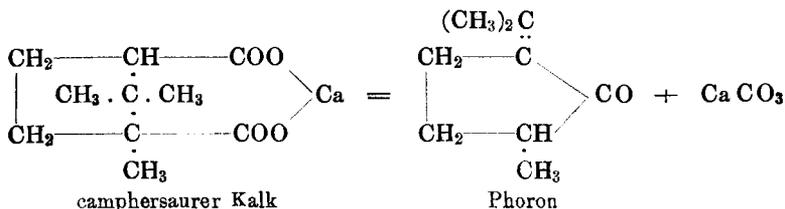
Ganz entsprechend ist der Vorgang bei der Bildung des Cymols aus Campher. Auch hier erfolgt eine Aufrichtung der Isopropylgruppe unter Verschiebung eines Wasserstoffs, indem der Pentamethylenring gelöst wird. Gleichzeitig spaltet sich Wasser ab.



Eine ähnliche Umlagerung erfolgt bei der Ueberführung der Camphersäure in Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) in der Kalischmelze. Hier geht ebenfalls der Oxydation eine Trennung von Kohlenstoffbindung voraus, wobei in die entstandene Lücke Wasserstoff zur Bildung des Isopropyls tritt:



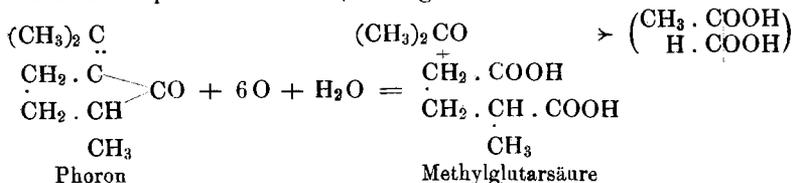
In analoger Weise lässt sich auch die Bildung des Phorons bei der Destillation des camphersauren Kalks erklären. Nur besteht hier ein Unterschied darin, dass der Wasserstoff nicht an's Isopropyl, sondern in die Nähe der Methylgruppe wandert:



Damit tritt das Phoron in die Reihe der Oxopentamethen-Derivate (Adipinketone), deren einfachsten Repräsentanten wir durch die neusten Untersuchungen von Wislicenus¹⁾ kennen gelernt haben.

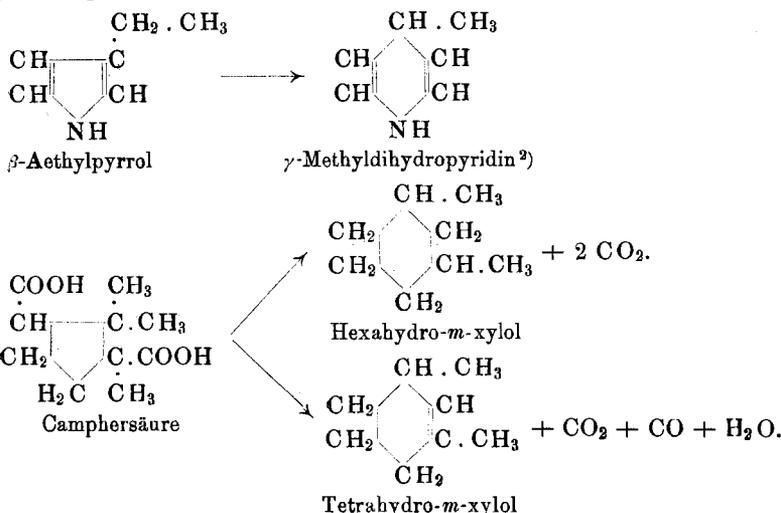
¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 312.

Die Oxydation des Phorons zu Methylglutarsäure, Essigsäure und Ameisensäure, wie sie von Königs und Eppens ¹⁾ beobachtet wurde, lässt sich mit dieser Formel, indem man das Auftreten von Aceton als Zwischenproduct annimmt, sehr gut erklären:



ebenso die Bildung des Tribromids, $\text{C}_3\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}$.

Die Pentamethylenformel der Camphersäure ermöglicht ferner, ihre Umwandlung in Hexa- und Tetrahydrometaxylol ungezwungen zu interpretieren, indem man annimmt, dass der Pentamethylenring sich unter Inanspruchnahme eines Methyls zum Hexamethylenring erweiteren. Dieser Process würde dann demjenigen entsprechen, der von den Indolen zu Chinolinabkömmlingen, vom Pyrrol zu Pyridinderivaten führt, wie die Nebeneinanderstellung folgender Reaktionsgleichungen veranschaulicht:

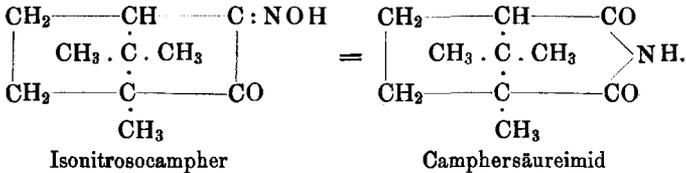


Besondere Schwierigkeiten haben sich bisher einer Erklärung für die Umwandlung des Campheroxims in Campholensäure entgegengestellt. Nach meinem Dafürhalten verlaufen hier zwei Reactionen nach einander, von denen die zuerst eintretende unter die sogen. Beckmannschen Umlagerungen zu zählen ist.

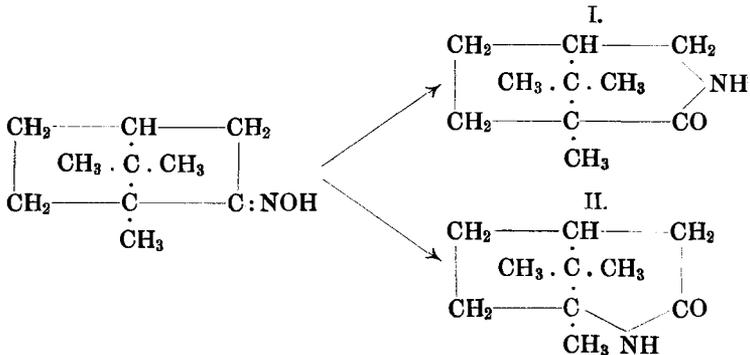
¹⁾ Diese Berichte 25, 260; 26, 810.

²⁾ Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte 19, 2196.

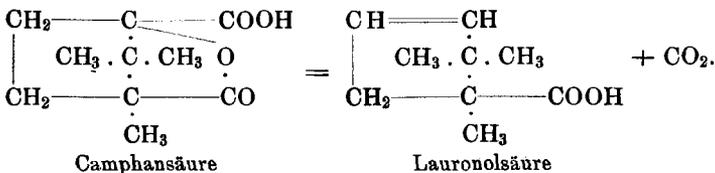
Um einen analogen Fall, und zwar den nächstliegenden, heranzuziehen, sei die Umlagerung des Isonitrosocamphers in Camphersäureimid angeführt¹⁾:



Der Unterschied von Campheroxim und Isonitrosocampher besteht, abgesehen von der Stellung der Isonitrosogruppe, nur in dem Vorhandensein eines Methylen-Restes an Stelle der Carbonylgruppe. Das Campheroxim würde demzufolge bei entsprechender Atomverschiebung nicht ein Säureimid, sondern ein Lactam liefern. Hier ist die Bildung von zwei isomeren Lactamen denkbar, je nachdem der NH-Rest an die einerseits benachbarte $\cdot\text{CH}_2$ -Gruppe oder andererseits an den $\cdot\dot{\text{C}}\cdot$ -Rest herantritt, wie folgende Gleichung darstellt:

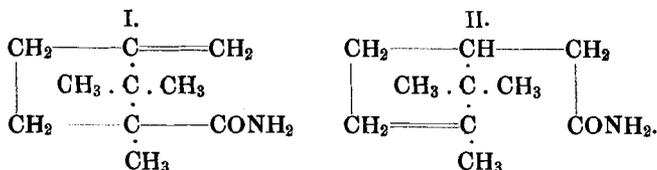


In der zweiten Phase der Reaction würde dann eine Aufspaltung des Lactamringes erfolgen in ähnlicher Weise, wie solche bei Lactonsäuren oft beobachtet wurde. Hier möge als Beispiel wieder das nächstliegende, der Uebergang der Camphansäure in Lauronolsäure, erwähnt sein:



¹⁾ Angeli, diese Berichte 26, 58; Claisen und Manasse, diese Berichte 26, 242.

Dementsprechend würden aus obigen Lactamen I und II die folgenden Campholensäureamide¹⁾ entstehen:

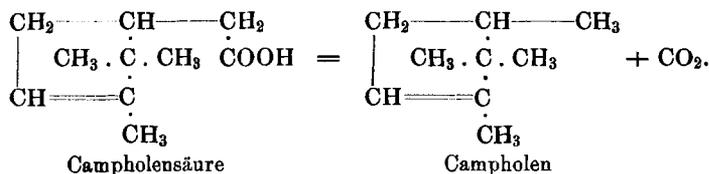
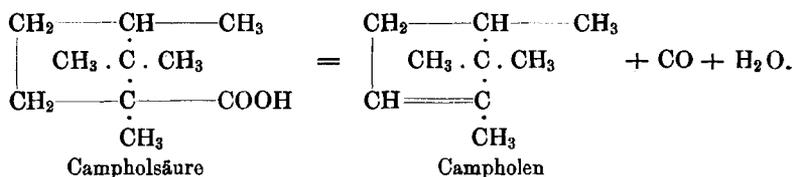


Der weitere Uebergang in ein Nitril ist dann bei Anwendung stark wasserentziehender Mittel selbstverständlich.

Von den beiden Formeln der Campholensäureamide hat II die grössere Wahrscheinlichkeit für sich, wie folgende Ueberlegung ergibt:

Die Campholensäure liefert unter Abspaltung von Kohlensäure Campholen, dasselbe Campholen entsteht auch aus Campholsäure unter Abgabe von Kohlenoxyd und Wasser. Da nun in der Campholensäure das Carboxyl wahrscheinlich an die $\dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe gebunden ist,

so ergeben sich für die zweifache Bildungsweise des Campholens folgende Gleichungen:



Bei der Oxydation der Campholensäure mit Chromsäure oder Salpetersäure entsteht nach Kachler und Spitzer²⁾ die sogenannte Hydroxycamphoronsäure. Diese Hydroxycamphoronsäure (Schmp. 165 bis 166^o) ist wahrscheinlich identisch mit der Isocamphoronsäure (Schmp. 166—167^o), welche neuerdings W. Thiel³⁾ durch schrittweise Behandlung der Campholensäure mit Permanganat und Chromsäure erhielt.

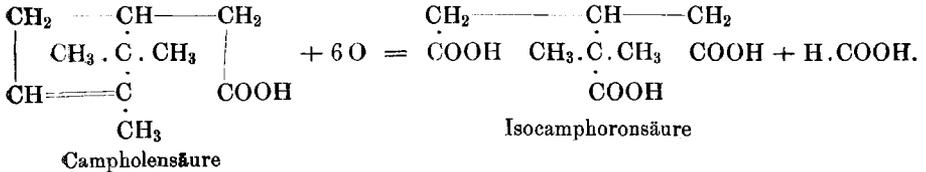
¹⁾ Dass die Campholensäure eine ungesättigte Bindung enthält, ist neuerdings von Wallach (Ann. d. Chem. 269, 334) und W. Thiel (diese Berichte 26, 922) nachgewiesen worden.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 643.

³⁾ Diese Berichte 26, 922.

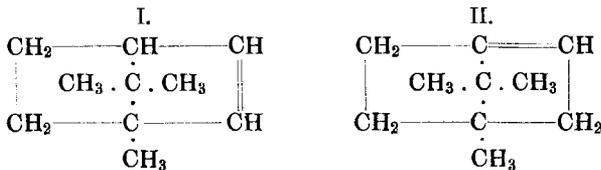
Da die Hydroxycamphoronsäure auch in den Mutterlaugen von der Darstellung der Camphoronsäure enthalten ist, so habe ich mich gleichfalls mit ihrer Untersuchung beschäftigt.

Die Hydroxycamphoronsäure ist nach Kachler eine dreibasische Säure. Ihre Entstehung durch Oxydation der Campholensäure ist leicht einzusehen, wenn man für letztere die obige Formel gelten lässt:



Zu der Zeit, als Kachler die Hydroxycamphoronsäure entdeckte¹⁾, war er noch der irrthümlichen Anschauung, die Camphoronsäure enthielte Krystallwasser und habe die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Da nun in seiner neuen Säure das Wasser fester verkettet war als in der Camphoronsäure, so nahm er an, in ihr sei dasselbe chemisch gebunden und nannte sie daher zum Unterschied von jener »Hydroxycamphoronsäure«. Diese Bezeichnung kann selbstverständlich nicht beibehalten werden, nachdem man weiss, dass Camphoronsäure und Hydroxycamphoronsäure isomer sind; sie wird zweckmässig durch den neuen Namen »Isocamphoronsäure« ersetzt.

Nach der von mir angenommenen Formulierung sind zwei, aber auch nur zwei stellungsisomere Camphene denkbar:



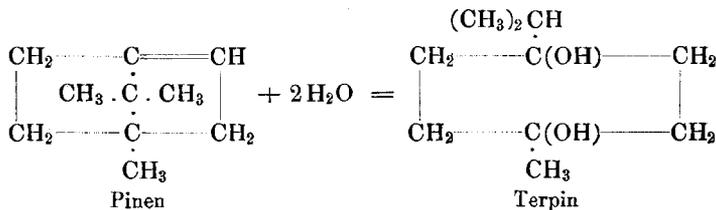
In engster Beziehung zu dem Borneocamphen steht nun das Pinen. Aus diesem kann jenes durch Vermittlung der additionellen Chlorwasserstoffverbindung gewonnen werden. Das Jodhydrat des Pinens liefert bei Reduction mit Zinkstaub und Eisessig dasselbe Reductionsproduct wie Bornyljodid, nämlich Dihydrocamphen²⁾. Dies rechtfertigt in hohem Maasse die Anschauung A. v. Baeyer's, welcher sagt, dass Pinen und Camphen nur durch die Stellung der doppelten Bindung und der künstliche Campher (Pinenhydrochlorid) von Bornylchlorid nur durch die Stellung des Chloratoms unterschieden sind. Nach älteren Angaben von Schwanert und Kachler entsteht bei der Oxydation des Terpentinöls (Pinens) dieselbe Camphoronsäure, welche auch aus Campher erhalten wird.

¹⁾ Ann. d. Chem. 191, 143.

²⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 26, 820.

Alles dieses erklärt sich ohne Weiteres, wenn man für Pinen die zweite der oben gegebenen, theoretisch möglichen Camphenformeln annimmt.

Der Uebergang des Pinens zum Terpin würde dann durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser unter Aufrichtung der Isopropylgruppe erfolgen, wie durch nachstehendes Schema veranschaulicht wird:



Es ist dies die Formel des Terpins, zu welcher Wallach¹⁾ und v. Baeyer²⁾ auf verschiedenen Wegen übereinstimmend gelangt sind.

574. Edmund O. von Lippmann: Kleinere Mittheilungen.

(Eingegangen am 18. December.)

1) Ueber ein Zersetzungsproduct des Zuckerkalkes.

Wie schon Braconnot (Ann. Chim. 2, 68, 337) beobachtete und später Bodenbender (Zeitschr. f. Rübenz. 14, 857), Stammer (ebendas. 30, 769), Behaghel (ebendas. 31, 797), Maumené und Andere bestätigten, besitzt das dreibasische Kalksaccharat keine unbeschränkte Haltbarkeit, vielmehr zersetzt es sich allmählich, und zwar desto leichter und rascher, je wasserreicher und an überschüssigem Kalke ärmer es ist. In einem 5 Jahre aufbewahrten Saccharate fand ich schliesslich gar keinen Zucker mehr vor, vielmehr war der Kalk, dessen durch Kohlensäure fällbare Menge stetig abgenommen hatte, zu einem grossen Theile an Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure gebunden (ebendas. 31, 592). Da diese Stoffe nur als Endproducte des Zerfalls anzusehen sind, habe ich mich vielfach bemüht, durch Zerlegung des einige Zeit hindurch aufbewahrten Saccharates mittels Kohlensäure und verdünnten stärkeren Säuren, u. A. auch Oxalsäure und Borsäure, die Mittelglieder des Zersetzungsprocesses zu isoliren. Obwohl dabei nur einmal ein greifbares Resultat erreicht wurde, so möchte ich doch die betreffende Beobachtung, die weiter zu verfolgen ich gegenwärtig nicht in der Lage bin, nicht verloren gehen lassen. Anlässlich verschiedener Ver-

1) Diese Berichte 24, 1542.

2) Diese Berichte 26, 2564.