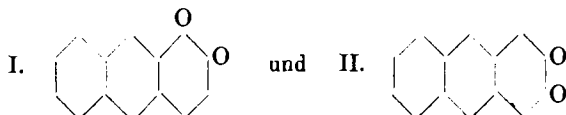


Die glatte Bildung eines Azins spricht mit Sicherheit dafür, dass in dem neuen Anthrachinon ein Orthoderivat vorliegt. Da aber vom 2-Oxyanthracen theoretisch sich zwei isomere Orthochinone, im Sinne der nachstehenden Formeln:



ableiten lassen, so bleibt es noch zu ermitteln, ob das neue Anthrachinon, welches ich vorläufig als β -Anthrachinon bezeichnen möchte, als 1.2-Anthrachinon (I) oder als 2.3-Anthrachinon (II) aufzufassen ist. Wegen der grossen Analogie, welche das β -Anthrachinon mit dem 1.2-Naphtochinon zeigt, scheint mir die erstere Auffassung desselben als die wahrscheinlichere.

Eine ausführlichere Mittheilung über die Darstellung und das Verhalten des neuen Chinons behalte ich mir für eine spätere Abhandlung vor.

Genf, Universitätslaboratorium.

269. Ossian Aschan: Ueber die Campherformel von Bredt.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Vor einiger Zeit hat J. Bredt¹⁾ neue Formeln für Campher und seine Derivate aufgestellt, die wohl den meisten früher vorgeschlagenen insoweit vorzuziehen sind, dass sie auf die Ergebnisse der neuesten Arbeiten in der Campherreihe Rücksicht nehmen. Unter diesen sind vor Allem zu nennen die Untersuchung von Königs²⁾ über die Entstehung von Trimethylbernsteinsäure bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäure, sowie die von Bredt³⁾ über die Bildung desselben Körpers bei trockner Destillation der Camphoronsäure. Da der Uebergang des Camphers in Camphersäure und jener der Camphersäure in Trimethylbernsteinsäure nach Königs schon bei der Siedetemperatur des Wassers stattfindet, wobei Umlagerungen kaum möglich erscheinen, so ist dieser Nachweis, dass jene Derivate des Camphers die der Molekel der Trimethylbernsteinsäure zu Grunde liegende Kohlenstoffkette enthalten, von der allergrössten Wichtigkeit in Bezug auf die Schlüsse, betreffend die Structur des Camphers selbst. Ich schliesse mich nämlich unbe-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1893, 76; diese Berichte 26, 3047.

²⁾ Diese Berichte 26, 2337. ³⁾ Diese Berichte 26, 3047.

dingt der von Brühl¹⁾ angedeuteten Ansicht an, dass die vielen Umwandlungen des Camphers, der Camphersäure u. a. Campherderivate, die bei höherer Temperatur und unter Eingriff kräftig wirkender Reagentien sich vollziehen, weshalb diese Umsetzungen auch zu verschiedenartigen Verbindungen der aromatischen, bezw. hydroaromatischen Reihe führen, sehr wenig dazu beitragen, eine richtige Vorstellung über die Constitution des Ausgangsmaterials zu geben. Die vielen Campherformeln, welche auf Grund derartiger, schwierig controllirbarer Reactionen aufgestellt worden, sind in Folge dessen weniger zuverlässig. Indess ist die neue Bredt'sche Formel, obwohl nicht immer in ungezwungener Weise, auch mit mehreren Reactionen dieser Art vereinbar.

Während einer längeren Untersuchung über die optisch und geometrisch isomeren Camphersäuren, über deren Ergebnisse ich demnächst berichten will, habe ich mir, der theoretischen Folgerungen wegen, auch eine Vorstellung über die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Camphersäure- resp. Campherformeln zu verschaffen versucht. Besonders interessirte mich, aus den oben angegebenen Gründen, hierbei die letzte Bredt'sche Formel, und es wurden deshalb einige Versuche angestellt, um sie einer Prüfung zu unterziehen. Ich bin dabei zu der Ansicht gekommen, dass diese Formel noch nicht den definitiven Ausdruck für die Constitution des Camphers darstellt, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich, die ich schon jetzt publicire, um womöglich zu einer weiteren, aufklärenden Discussion Anlass zu geben.

Bei einer früheren Gelegenheit²⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass es nicht gelingt, Bromwasserstoff aus dem Bromcamphersäureanhydrid abzuspalten, unter Bildung einer ungesättigten Säure, resp. deren Anhydrid. Wie auch die gleichzeitig erschienenen Mittheilungen von Rupe und Maull³⁾, sowie von Auwers und Schnell⁴⁾ ergaben, erhält man aus diesem Körper bei der Einwirkung verschiedener Reagentien Derivate der Camphansäure, mit Anilin das Anilid, mit Alkohol den Aethylester, wie Auwers und Schnell (l. c.) nachgewiesen haben; mit alkoholischem Kali entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur die freie Camphansäure, ebenso entsteht sie beim Kochen des Bromcamphersäureanhydrids mit essigsauerm Kali in Eisessiglösung u. s. w. Das Bromcamphersäureanhydrid verhält sich also, was die Beweglichkeit des Bromatoms und die Natur der entstehenden Producte betrifft, fast wie das unbekanntes Säurebromid der Camphansäure. Dieses Ergebniss lässt sich nun, wie Auwers und Schnell ausgesprochen haben, bei der Anwendung der ge-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2090, 2093.

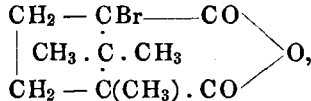
²⁾ Vergl. diese Berichte 26, 1841.

³⁾ Diese Berichte 26, 1200.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1517.

nannten Reaction darauf zurückzuführen, dass der Anhydridring zuerst unter Addition aufgespalten wird und das freie Carboxyl nachher unter Lactonbildung auf das Bromatom einwirkt; man kann sich wohl denken, dass eine derartige Reaction wegen der grossen Neigung zur Lactonbildung bevorzugt sei, weshalb die gewünschte Bromwasserstoffabsplaltung, unter Bildung einer Aethylenbindung, nicht eintreten kann. Es giebt aber ein für Halogenwasserstoffziehung sehr anwendbares Reagenz, das sich additionell an den Anhydridring nicht anlagern kann und deshalb zur Darstellung einer ungesättigten Verbindung aus dem Bromcamphersäureanhydrid geeignet sein musste, wenn überhaupt die Bedingungen für eine derartige Reaction in dem gegebenen Falle vorhanden wären, nämlich das Chinolin, welches zuerst von Baeyer¹⁾ empfohlen und nachher von ihm und Anderen mit Erfolg angewandt wurde. Es tritt aber auch mit Chinolin die gewünschte Reaction nicht ein. Beim kürzeren Kochen bleibt, wie ich nachgewiesen habe, das bromirte Anhydrid intact; sogar bei 48stündigem Kochen erhielt Maull²⁾, der den Versuch mit grösseren Mengen ausführte, bloss Spuren von einer ungesättigten Verbindung.

Betrachtet man die folgende Formel des Bromcamphersäureanhydrids, die aus der Campherformel von Bredt abgeleitet ist:



so erscheint eine Abspaltung von Bromwasserstoff aus demselben nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich wegen der benachbarten Methylengruppe links oben in der Formel. Maull³⁾ hat das negative Resultat damit zu erklären versucht, dass das Bromatom an einem tertiären Kohlenstoffatom sitzt, wie etwa im Brombenzol, was mir nicht statthaft scheint. Eine benzolartige Bindung ist in Bromcamphersäureanhydrids nicht vorhanden, und gerade in der alicyclischen Reihe lehrt die Erfahrung, dass tertiär gebundene Bromatome mit benachbarten Wasserstoffatomen sogar sehr leicht aus ähnlich zusammengesetzten Verbindungen austreten. So hat v. Baeyer⁴⁾ aus den beiden α -dibromirten Hexahydroterephthalsäuren die 1.3-Dihydroterephthalsäure schon durch die Einwirkung von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur und kurzes nachheriges Kochen erhalten. Die α -Bromhexahydrobenzoësäure unterliegt, wie ich gefunden habe⁵⁾, ebenfalls derselben Reaction, zum grössten Theil schon bei Zimmer-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1840.

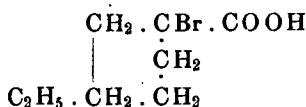
²⁾ Inaug. Diss. München 1893, 60.

³⁾ loc. cit. S. 25.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 245, 176 und 178.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 271, 267.

wärme. In der schönen Arbeit über die Constitution und Reduction der *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure haben neulich Einhorn und Willstätter constatirt, dass die Bromwasserstoffentziehung aus der α -Bromhexahydro-*p*-toluylsäure sehr leicht zu bewirken ist, und zwar beim kurzen Kochen mit Chinolin¹⁾. Das Gleiche gelingt mit Leichtigkeit aus der α -Bromäthylcyclopentancarbonsäure²⁾, welche ebenfalls das Bromatom an einem tertiären Kohlenstoffatom gebunden enthält. Diese Säure



ist besonders dem Bromcamphersäureanhydrid nach der Bredt'schen Auffassung an die Seite zu stellen, weil sie wie dieses einen Fünfring enthält.

Wie die angeführten Beispiele zeigen, ist die Bromwasserstoffentziehung aus ringförmigen Gebilden, welche das Brom tertiär gebunden enthalten, überhaupt mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft. Hierzu ist noch, betreffend das Bromcamphersäureanhydrid selbst, hinzuzufügen, dass das Bromatom in demselben äusserst leicht abspaltbar ist, wie schon oben hervorgehoben, sobald demselben die Gelegenheit zur Camphansäurebildung geboten wird. Es muss also eine andere Ursache für seine Unfähigkeit, Bromwasserstoff abzuspalten, vorhanden sein. Am einfachsten lässt sich das Ergebniss so erklären, dass sich das Bromatom an einem Kohlenstoffatom befindet, dessen benachbarte Atome an der Kette keinen Wasserstoff enthalten, z. B. in einer Methylgruppe oder einem Rest $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, die mit tertiär gebundenem Kohlenstoff vereinigt sind, oder aber an einem Kohlenstoff, welcher zwischen zwei tertiären Atomen gleicher Art liegt. Jedenfalls giebt die Bredt'sche Formel keinen Aufschluss über das auffallende Intactbleiben des Bromcamphersäureanhydrids beim Kochen mit Chinolin, und sie ist demnach in dieser Hinsicht noch einer Verbesserung fähig.

Ich bin noch von einer anderen Seite der Frage, ob nach der Formel von Bredt die Annahme eines α -Wasserstoffatoms in der Camphersäure wahrscheinlich wäre, näher getreten, und zwar von dem Bromcampher ausgehend. Bevor ich zur Besprechung der Versuche übergehe, seien einige Betrachtungen über die Constitution der letztgenannten Verbindung vorausgeschickt.

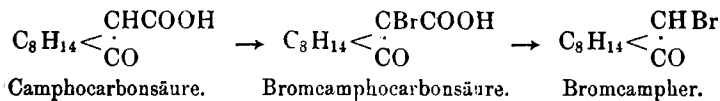
Die von R. Schiff³⁾ früher angenommene Constitution des Bromcamphers, $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CO Br} \end{array}$, erscheint zur Zeit ziemlich unwahrscheinlich, da sie eine grosse Labilität, entsprechend der grösseren

¹⁾ R. Willstätter, Inaug.-Dissertation, München 1894, S. 110.

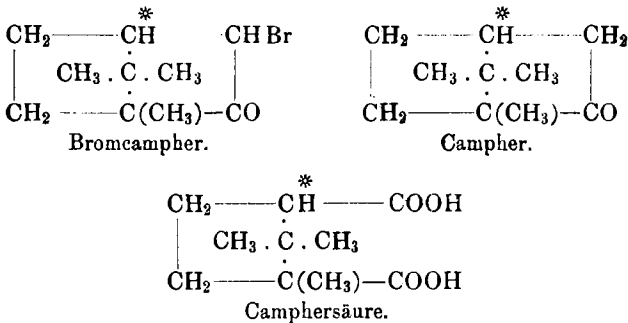
²⁾ loc. cit. S. 98.

³⁾ Diese Berichte 13, 1407; 14, 1377.

bei dieser Atomanordnung herrschenden Spannung, bei den betreffenden Körpern voraussetzt, während der Bromcampher in der That sehr beständig ist. Viel besser entspricht sein Verhalten der später von Marsh¹⁾ angenommenen Lagerung $C_8H_{14} < \begin{matrix} CHBr \\ CO \end{matrix}$. Jedenfalls ist das Bromatom im Bromcampher an einem von den beiden, ursprünglich im Campher befindlichen Kohlenstoffatomen vorhanden, welche bei der Oxydation des letztgenannten in Carboxyle übergehen, denn auch der Bromcampher liefert glatt Camphersäure²⁾ bei der Oxydation. Die Auffassung desselben als bromirtes Keton gewinnt eine weitere Stütze in der Thatsache, dass ein mit dem gewöhnlichen in jeder Hinsicht identischer Bromcampher bei der Kohlendioxyd-
abspaltung aus Bromcamphocarbonsäure entsteht, wie es Silva³⁾ zuerst angegeben hat und ich jetzt mit reinerem Material constatirt habe. Die Bromcamphocarbonsäure entsteht ihrerseits ausserordentlich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Camphocarbonsäure, was ihrer von Brühl⁴⁾ nachgewiesenen Constitution als β -Keton-
säure durchaus entspricht:



Nach der Bredt'schen Anschauung steht der Bromcampher demnach zu dem Campher und der Camphersäure in folgender Beziehung.



Das α -Wasserstoffatom der Camphersäure, in den Formeln mit einem Stern bezeichnet, ist wie ersichtlich sowohl im Campher, wie auch im Bromcampher vorhanden. In der letztgenannten Verbindung ist jenes Atom dem Bromatom benachbart und musste deshalb bei geeigneter Einwirkung mit diesem als Bromwasserstoff austreten. Auch diese Reaction gelingt aber in keiner Weise.

1) Journ. chem. Soc. 57, 831.

2) Balbiano, Gazz. chim. 17, 240.

3) Diese Berichte 6, 1092.

4) Diese Berichte 24, 3382.

Schon die älteren Angaben über die Einwirkung Halogenwasserstoff abspaltender Mittel auf den Bromcampher lassen vermuthen, dass die Möglichkeit zu einer Bromwasserstoffentziehung nicht vorhanden wäre. R. Schiff¹⁾ hat nämlich beobachtet, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali statt der normalen Reaction eine bei Halogenverbindungen sehr selten beobachtete Umsetzung erfolgt. Das Bromatom wird sogar sehr leicht herausgenommen, es entsteht aber unter Reduction der gewöhnliche Campher. Ich habe nun gefunden, dass der Bromcampher stundenlang mit Anilin oder Chinolin gekocht werden kann, ohne dass Bromwasserstoff austritt, mit Ausnahme sehr kleiner Mengen, die einer unbedeutenden Verharzung des Materials ihren Ursprung verdanken. In beiden Fällen erhielt ich den Bromcampher mit seinem Schmelzpunkt und ursprünglichen Polarisationsvermögen unverändert zurück.

Auch dieses Ergebniss spricht dafür, dass das fragliche Wasserstoffatom auch im Bromcampher, somit auch im Campher und in der Camphersäure, nicht vorhanden ist. Eine Annahme, dass dieser Wasserstoff wegen seiner Bindungsart an einem tertiären Kohlenstoffatome mit benachbartem Halogen nicht austreten könnte, erscheint auch hier nicht zutreffend, nach allem was über gesättigte Verbindungen, besonders der aliphatischen Reihe, bekannt ist. Es wurde, um ein Beispiel zu geben, von Sokolow²⁾ nachgewiesen, dass die tertiär gebauten Halogenverbindungen R_2CHCH_2J viel leichter Halogenwasserstoff abspalten, als diejenigen der Formel RCH_2CH_2J . Auch die Bildung von β -Dimethylacrylsäure, $(CH_3)_2C:CHCOOH$, aus α -Bromisovaleriansäureester, $(CH_3)_2CHCHBrCOOR$, bei der Einwirkung von Natriumalkoholat³⁾ zeigt u. A., dass der am tertiär gebundenen Kohlenstoffatome befindliche Wasserstoff ohne Schwierigkeit austritt. Auch in der Terpenreihe fehlt es nicht an ähnlichen Beispielen.

Es könnte vielleicht scheinen, als ob das Vorhandensein des fraglichen Wasserstoffatoms nebensächlicher Natur wäre; indess ist zu bemerken, dass das Fehlen dieses Atomes in der Bredt'schen Formel zu der Annahme anderer Lagerungsverhältnisse nöthigt. So ist Bredt's Auffassung über die Camphersäure als ringsubstituirte Glutarsäure, über die Structur der Camphansäure und über viele Umsetzungen in der Campherreihe mit dieser Annahme eng verbunden.

Je eingehender man die Wahrscheinlichkeit der vielen vorgeschlagenen Campherformeln studirt, desto eher wird man, wie ich glaubé, zu der Ueberzeugung gelangen, dass keine von ihnen den

¹⁾ Diese Berichte 13, 1407; 14, 1377.

²⁾ Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 19, 204.

³⁾ Duvillier, Ann. Chim. Phys. (5) 19, 428.

richtigen Ausdruck für die Structur dieses räthselhaften Körpers darstellt. Bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse über die dem Campher nahestehenden Körperklassen, die Polymethylene, und vor Allem über die Constitution der verwandten Terpene, das Pinen und das Camphen, wird es immer eine undankbare Aufgabe sein, eine Campherformel aufzustellen. Demgegenüber gebe ich gern zu, dass die Bredt'sche diesbezügliche Auffassung mit vielen Reactionen des Camphers am besten übereinstimmt.

1. Darstellung der angewandten Bromcamphocarbonsäure. Da die von Silva¹⁾ angegebene Methode, Brom auf trockene Camphocarbonsäure unter gleichzeitiger Kühlung einwirken zu lassen, zu einem unreinen Product führt, weil sie schwer zu mässigen ist, habe ich die reine Säure, welche nach der vorzüglichen Methode von Brühl²⁾ dargestellt wurde, in der nöthigen Menge Eisessig in der Kälte aufgelöst, etwas mehr als die berechnete Quantität (1 Mol.) Brom auf einmal zugegeben und bei Zimmerwärme stehen gelassen, bis Entfärbung (nach ca. 24 Stunden) eintrat. Das Product fiel bei Zusatz von Wasser schneeweiss in Krystallen aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt. Schmelzpunkt 112 — 113° (nach Silva 109—110°). Auch kann die Substanz in der Weise dargestellt werden, dass die Camphocarbonsäure in Soda aufgelöst und ein Ueberschuss von Brom zugesetzt wird, doch ist die andere Methode vortheilhafter.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}BrO_3$.

Procente: Br 29.03.

Gef. » » 28.81.

Ueberführung der Bromcamphocarbonsäure in Bromcampher. Um eine Umlagerung des Productes möglichst zu vermeiden, wurde die Spaltung bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt, und zwar durch Auflösen der Bromcamphocarbonsäure in überschüssiger etwa 8 proc. alkoholischer Kalilauge. Nach Stehen über Nacht hatten sich grosse Prismen ausgeschieden, die aus lauwarmem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 76° und bei 20° in zehnprocentiger absolut-alkoholischer Lösung die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +140.5^{\circ 3)}$ zeigten. Für die letztgenannte Constante giebt

¹⁾ Diese Berichte 6, 1092.

²⁾ Diese Berichte 24, 3382.

³⁾ Leider stand mir für diese Bestimmungen nur ein Soleil'sches Saccharimeter von Schmidt & Haensch in Berlin zur Verfügung. Das Instrument war ganz neu und für seinen eigentlichen Zweck ganz vorzüglich, zeigte aber für stärker drehende Lösungen nicht die gleichen Auslöschungsfarben, sodass eine genaue Ablesung unmöglich war. Immerhin lassen die Zahlen keinen Zweifel über das übereinstimmende Drehungsvermögen der verschieden artig dargestellten Präparate.

Montgolfier $[\alpha]_D = + 139^{\circ}$, Marsch und Cousins $[\alpha]_D = + 132^{\circ}$. Ein zum Vergleich durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung aus Campher dargestelltes Präparat zeigte $[\alpha]_D = + 143.7^{\circ}$. Das aus Bromcamphocarbonsäure erhaltene Präparat wurde analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}O$ Br.

Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.46.

Hiernach ist die Identität der beiden Bromcampher bewiesen.

Einwirkung von Anilin. 10 g Bromcampher (aus Campher dargestellt wurde mit 20 g Anilin 1 Stunde gekocht. Nach dem Ausfällen mit verdünnter Salpetersäure, welche nachher mit Silbernitrat nur eine kaum wahrnehmbare Trübung zeigte, und Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte sich der Bromcampher unverändert. Schmelzpunkt 76° . $[\alpha]_D = + 140.6^{\circ}$. 10 procentige Lösung in absolutem Alkohol bei 20° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}BrO$.

Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.50.

Ein $2\frac{1}{2}$ stündiges Kochen führte nur eine beginnende Verharzung herbei, sonst blieb der Bromcampher unverändert.

Einwirkung von Chinolin. Der Versuch wurde ganz wie der entsprechende mit Anilin ausgeführt. Das Resultat blieb dasselbe, nur war die Harzbildung wegen des weit höheren Siedepunktes deutlicher wahrnehmbar, obwohl nicht bedeutend. Schmelzpunkt des zurückerhaltenen Bromcampfers 76° ; $[\alpha]_D = + 139.7^{\circ}$ (bei 20° in 10 procentiger absolut alkoholischer Lösung).

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}BrO$.

Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.40.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

270. Ossian Aschan: Ueber die Bildung des Campherchinons bei der Oxydation der Camphocarbonsäure mit Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Für die Constitutionsfrage der Bromcamphocarbonsäure und des daraus entstandenen Bromcampfers (siehe die vorige Mittheilung) war es nicht unwichtig, die Bayer'sche Kaliumpermanganatprobe, welche bekanntlich das Vorhandensein einer doppelten Bindung scharf anzeigt, mit der genannten Säure und der Camphocarbonsäure selbst

¹⁾ Ann. d. Chem. [5], 14, 110.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 969.