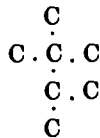


391. J. Bredt: Ueber die Constitution des Camphers. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

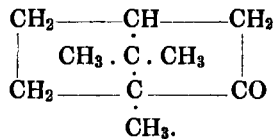
(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich über neue Beobachtungen in der Campherreihe berichtet. Es wurde gezeigt²⁾, dass diejenigen Oxydationsproducte des Camphers, welche bei Einwirkung von Salpetersäure in Hauptmenge entstehen und daher seit geraumer Zeit den Gegenstand wiederholter Untersuchungen bilden, nämlich Camphersäure, Camphansäure und Camphoronsäure, unter einander in naher genetischer Beziehung stehen, insofern man durch lange andauernde Behandlung mit starken Oxydationsmitteln aus jedem niederen dieser Oxydationsproducte zu dem höchsten und sauerstoffreicheren gelangen kann. Da nun das Endproduct dieser Reihe, die Camphoronsäure, bei der trockenen Destillation in Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure, Kohlensäure und Kohle zerfällt, so wurde hieraus der Schluss gezogen, dass die Kohlenstoffgruppierung der Trimethylbernsteinsäure:



auch in der Camphoronsäure und den übrigen vom Campher direct abzuleitenden Derivaten, sowie im Campher selbst enthalten sein müsse.

Dies führte zu der Annahme folgender Constitutionsformel für den Campher:



Um nun für diese Auffassung weitere Beweise beizubringen, habe ich mich bemüht, die verschiedenen Nebenproducte, welche bei der Oxydation des Camphers, ausser den oben erwähnten Hauptproducten, entstehen, von einander zu trennen und in Bezug auf ihre Constitution näher kennen zu lernen.

Einige dieser Nebenproducte sind bereits von Kachler³⁾ isolirt und beschrieben worden.

¹⁾ Diese Berichte 26, 3047.

²⁾ Vergl. Kachler, Ann. d. Chem. 159, 302 und Königs, diese Berichte 26, 2337,

³⁾ Ann. d. Chem. 191, 144.

Der Weg, den ich eingeschlagen habe, um wo möglich alle Oxydationsproducte des Camphers herauszuarbeiten, ist ein langer und mühsamer, bietet dafür aber Aussicht, dass der endliche Erfolg nicht ausbleiben wird.

Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure bleibt nach Abscheidung der Camphersäure und Camphoronsäure, welche zusammen ca. $\frac{2}{3}$ des Gewichtes des angewandten Camphers ausmachen, ein Gemenge von Säuren, in Form eines gelben Syrups, zurück. Da nach Wochen und Monate langem Stehenlassen dieser Syrup nicht krystallisirte, so habe ich versucht, das Säuregemenge durch Esterification und darauf folgende fractionirte Destillation im Vacuum zu trennen. Die Methode, welche ich hierbei verfolgt habe, sowie das Verfahren zur Isolirung der einzelnen Säuren, werde ich nach Abschluss der Versuche im Zusammenhang ausführlich beschreiben. Bisher wurden aus den niederen Fractionen mehrere wohlbekannte zweibasische Säuren erhalten, deren Entstehung eine willkommene Bestätigung bildet für die von mir aufgestellte Campherformel.

In der Fraction vom Siedepunkt 90—95° (bei 14 mm Druck) waren enthalten:

1. Oxalsäureester, 2. Dimethylmalonsäureester.

Die freie Dimethylmalonsäure schmolz bei 185° unter Zersetzung und starkem Aufschäumen. Sie wurde durch Darstellung und Analyse ihres Kalk- und Silbersalzes, sowie durch die Zersetzung der freien Säure in Isobuttersäure und Kohlensäure charakterisirt.

Die nächst höhere bei 100—102° (14 mm) siedende Fraction bestand aus:

1. Bernsteinsäureester, 2. Trimethylbernsteinsäureester.

Die Trennung der freien Säuren, welche nach Verseifung des Gemenges dieser beiden Ester zurückbleiben, gelingt leicht durch Vermittlung ihrer Anhydride.

Bernsteinsäureanhydrid ist fest und in absolutem Aether fast unlöslich; Trimethylbernsteinsäureanhydrid, welches flüssig bleibt, ist in Aether leicht löslich.

Das ungelöst zurückbleibende Bernsteinsäureanhydrid zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform den richtigen Schmelzpunkt 119° und die daraus dargestellte freie Säure den Schmelzpunkt 180°.

Das von Aether aufgenommene und vom Bernsteinsäureanhydrid getrennte Trimethylbernsteinsäureanhydrid wurde durch Kochen mit Wasser in die Säure übergeführt und nach freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 135° erhalten. Diese Krystalle wurden mit der früher von mir in Gemeinschaft mit Dr. Helle aus Camphoronsäure sowohl,

wie auf synthetischem Wege dargestellten Trimethylbernsteinsäure verglichen. Ueber die krystallographische Bestimmung dieser auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung theilt mir mein Freund Dr. Fock in Berlin gütigst Folgendes mit:

»Die synthetische Säure und das Destillationsproduct der Camphoronsäure sind völlig identisch und ebenso sind die sämmtlichen vier Proben der letzteren einheitlich, d. h. frei von andern Körpern. Die Prüfung war eine äusserst einfache, da normal zu jeder Prismenfläche eine optische Axe austritt.

Krystallform rhombisch:

$$a : b : c : 0.8297 : 1 : 0.6585.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty \check{P} \infty, m = \{110\} \infty P \text{ und } q = \{011\} \check{P} \infty.$$

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu 6 mm lang und 2 mm dick. Das Brachypinakoïd b tritt meistens nur untergeordnet auf, besitzt aber ebenso, wie das Brachydoma q gutspiegelnde Flächen, während das Prisma regelmässig matt erscheint.

Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 79^\circ 22'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = 66^\circ 44'$	—
$m : q = (110) : (011) = 69^\circ 31'$	$69^\circ 29'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoïd b und nach dem Brachydoma q . Ebene der optischen Axen = Basis. Feste Mittellinie = Axe a . Durch jede Prismenfläche tritt eine optische Axe angenähert normal aus.

In Betreff der durch Oxydation des Camphers direct erhaltenen Säure heisst es dann weiter:

»Die übersandten Krystalle sind völlig identisch mit der früher untersuchten Trimethylbernsteinsäure. Nicht allein die Winkel, sondern auch die optischen Eigenschaften und die Spaltbarkeit stimmen überein. Ein kleiner Unterschied besteht nur hinsichtlich der Ausbildung, insofern an dem jetzigen Präparat das Brachypinakoïd meistens vorherrscht, während es an dem früheren mehr untergeordnet erschien.

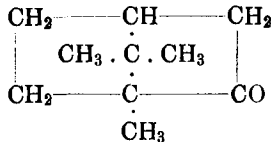
Das reichliche Auftreten der Trimethylbernsteinsäure bei der Oxydation des Camphers bildet eine erfreuliche Bestätigung der früheren Beobachtung von W. Königs¹⁾, nach welcher auch bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäure Trimethylbernsteinsäure gebildet wird. Ob die Trimethylbernsteinsäure aus dem Campher

¹⁾ Diese Berichte 26, 2337.

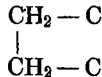
und der Camphersäure direct entsteht, scheint mir noch zweifelhaft, wahrscheinlicher dürfte es sein, dass ihr die Bildung von Camphoronsäure in beiden Fällen vorausgeht und diese bei fortgesetzter Oxydation in ähnlicher Weise wie bei der Destillation zerfällt.

Wenn man die vorerwähnten zweibasischen Säuren bezüglich ihrer Constitution mit der neuerdings für den Campher aufgestellten Formel vergleicht, so findet man in ihnen die einzelnen Bruchstücke des Camphers wieder.

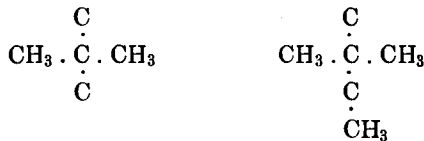
In dem Schema des Camphers



ist auf der linken Seite die Atomgruppierung der Bernsteinsäure,



in der Mitte die Kohlenstoff-Wasserstoffanordnung der Dimethylmalonsäure und Trimethylbernsteinsäure,



bereits enthalten.

Es bleibt dann noch der auf der rechten Seite befindliche Rest

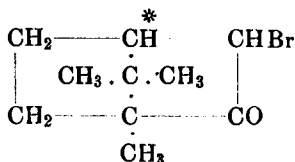


übrig, dessen Vorhandensein mit Kekulé wohl alle Chemiker übereinstimmend annehmen. Das Auftreten der Bernsteinsäure, Trimethylbernsteinsäure und Dimethylmalonsäure unter den Oxydationsproducten des Camphers zeigt also, dass diese Verbindung, nach einer Richtung wenigstens, so zerlegt worden ist, wie es die von mir aufgestellte Formel voraussehen lässt.

Vor Kurzem hat dagegen Ossian Aschan¹⁾ Thatsachen in Erwägung gezogen, welche nach seiner Ansicht mit dieser Campherformel nicht vereinbar sind. Da es »in keiner Weise gelingt«, dem Bromcampher Bromwasserstoff zu entziehen und auf diesem Wege einen ungesättigten Campher zu erhalten, so nimmt Hr. Aschan an, dass mit demjenigen Kohlenstoff, welcher dem bromirten Kohlenstoff

¹⁾ Diese Berichte 27, 1439.

benachbart ist, kein Wasserstoff verbunden sein könne, während in der von mir angenommenen Formel:

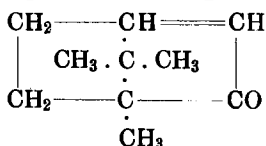


dieser Wasserstoff an der mit einem Stern bezeichneten Stelle vorhanden ist.

Der Zufall hat es nun gewollt, dass kurz vor der Publication besagter Abhandlung eine andere von Angelo Angeli¹⁾ erschienen ist, welche, auf positive Resultate gestützt, genau das Gegentheil dessen beweist, was Hr. Aschan aus Versuchen mit negativem Erfolg darzuthun sucht.

Angeli zeigt, dass der nach der Methode von Claisen und Manasse²⁾ dargestellte Amidocampher, welcher nachgewiesenermaassen den Amidrest an derselben Stelle enthält, wie der Bromcampher das Brom, durch salpetrige Säure eine Diazoverbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{l} \text{CN}_2 \\ \text{CO} \end{array}$ liefert.

Diese Diazoverbindung spaltet beim Erhitzen N_2 ab und erzeugt einen ungesättigten Campher, der sich ebenso wie der Campher selbst direct mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet, also den Carbonylrest des Camphers unverändert enthalten muss. Für diesen ungesättigten Campher nimmt Angeli die folgende Formel an:



Es ist dies demnach diejenige Verbindung, welche auch aus Bromcampher entstehen müsste, wenn es gelänge, daraus Bromwasserstoff abzuspalten. Dass diese Reaction bisher nicht ausgeführt werden konnte, ist allerdings eine merkwürdige Thatsache, auf welche Hr. Aschan mit vollem Recht hinweist. Diese Haftenergie zeigt das Brom im Bromcampher aber nicht nur dem benachbarten Wasserstoff gegenüber, sondern auch bei dem Versuch, an seine Stelle andere Radicale, wie z. B. Hydroxyl oder Acetyl in das Molekül einzuführen. Dass die Haftenergie der Halogene eine sehr verschiedene sein kann und abhängig ist von der Constitution des ganzen übrigen Moleküls, hat Wislicenus³⁾ vor längerer Zeit bereits experi-

¹⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1894, vol. III, fasc. 9, 453.

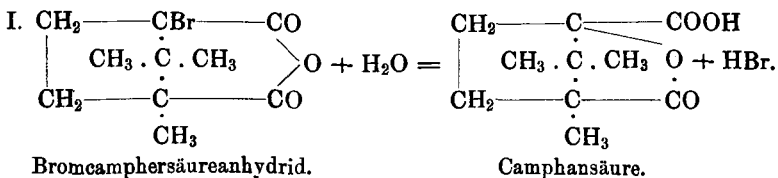
²⁾ Diese Berichte 22, 530; Ann. d. Chem. 274, 73.

³⁾ Ann. d. Chem. 212, 239.

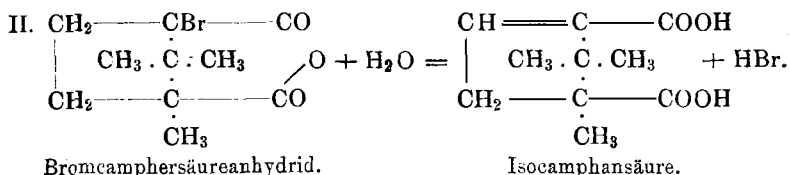
mentell dargelegt. Wir wissen noch nichts über den eigentlichen Grund solcher auffallenden Erscheinungen, warum z. B. die Reaction zwischen Methyljodür und Natriumacetessigester freiwillig eintritt und nach 4 Minuten beendet ist, tertiäres Isobutyljodür dagegen auch nach dreitägigem Kochen noch keine Einwirkung auf Natriumacetessigester zeigt.

Hr. Aschan bestreitet aber nicht nur die Richtigkeit meiner Campherformel, sondern auch der von mir angenommenen Constitution der Camphersäure, welche nach seiner Meinung »noch keinen definitiven Ausdruck dieser Verbindung darstellt«. Da das Bromcamphersäureanhydrid bei zweitägigem Kochen mit Chinolin keinen Bromwasserstoff abspaltet, so ist Hr. Aschan hier wiederum der Ansicht, das bromirte Kohlenstoffatom der Bromcamphersäure könne nicht einem mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoff benachbart sein. Man könnte demgegenüber sagen: was dem Bromcampher recht, ist auch der Bromcamphersäure billig, und hätte sich dann über die Haftenergie des Broms in diesem Fall nicht besonders zu wundern. Die experimentelle Forschung ist jedoch hier bereits einen Schritt weiter vorgedrungen und macht es wahrscheinlich, dass das Brom der Bromcamphersäure in der That, und zwar bereits beim Kochen mit Wasser, in Verbindung mit dem benachbarten Wasserstoffatom als Bromwasserstoff austritt.

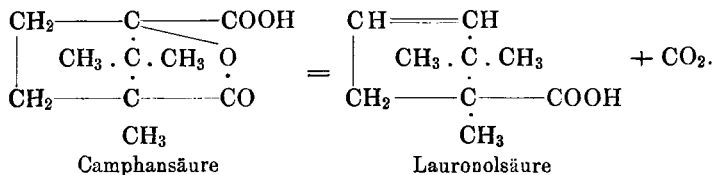
In einer der zahlreichen wichtigen Untersuchungen über den Campher und verwandte Verbindungen, welche aus dem Wislicenus'schen Laboratorium hervorgegangen, aber zum Theil noch in keiner Zeitschrift veröffentlicht sind, stellt Reyher¹⁾ fest, dass beim Kochen von Bromcamphersäureanhydrid mit der 10fachen Menge Wasser neben Camphansäure 3.2 pCt. einer Säure entsteht, welche mit der Camphansäure isomer, aber nicht wie diese eine einbasische Lactonsäure ist, sondern sich wie eine Dicarbonsäure verhält. Dies zeigt also, dass die Abspaltung von Bromwasserstoff aus Bromcamphersäureanhydrid beim Kochen mit Wasser in zwei Richtungen erfolgt, einmal indem der Wasserstoff von der Carboxylgruppe genommen wird und Camphansäure entsteht, das andere Mal, indem der Wasserstoff einem benachbarten Kohlenstoff entzogen wird unter Bildung der Isocamphansäure. Bei Zugrundelegung der von mir aufgestellten Camphersäureformel erklärt sich dieser Process wie folgt:



¹⁾ Inauguraldissertation, Leipzig 1891.

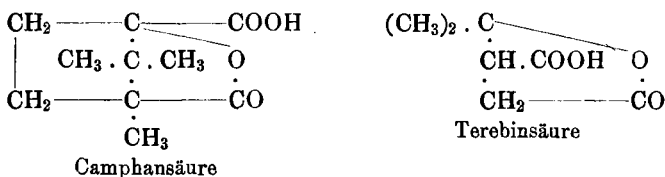


Dass der Isocamphansäure die angegebene Constitution zukommt, dafür spricht auch die Beobachtung von Fittig und Woringer¹⁾, nach welcher die Camphansäure bei der Destillation in eine ungesättigte Monocarbonsäure, die Lauronolsäure und Kohlensäure zerfällt.

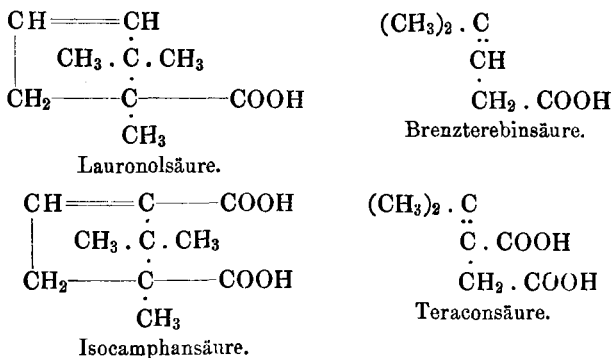


Die Lauronolsäure wäre demnach Isocamphansäure weniger 1 Molekül Kohlensäure; der Vorgang ihrer Bildung aus Camphansäure würde der Entstehungsweise der Brenzterebinsäure bei der Destillation der Terebinsäure an die Seite zu stellen sein.

Vergleicht man nämlich die Camphansäure mit der Terebinsäure:



so erkennt man, mutatis mutandis, entsprechende Beziehung zwischen Lauronolsäure und Brenzterebinsäure einerseits, wie zwischen Isocamphansäure und Teraconsäure andererseits:



¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 1.

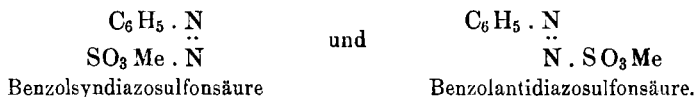
Das Verhalten des Bromcamphersäureanhydrids spricht demnach in jeder Hinsicht für, keineswegs aber gegen die von mir angenommene Camphersäureformel.

Bonn, 14. Juli 1894.

392. A. Hantzsch: Bemerkungen über Stereoisomerie der benzoldiazosulfonsauren Salze.

(Eingeg. am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie ich nachgewiesen habe ¹⁾, bestehen zwei verschiedene Salzreihen der Benzoldiazosulfonsäure, $C_6H_5 \cdot NN \cdot SO_3Me$, deren Verhalten meines Erachtens nur auf Stereoisomerie zurückgeführt werden kann, gemäss den Configurationen:

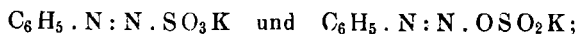


Die erstere Reihe, vor allem repräsentirt durch ein von mir gewonnenes orangefarbenes, labiles Kaliumsalz, besitzt den Charakter der echten Diazoverbindungen, die letztere Reihe, zu welchen das zuerst von E. Fischer dargestellte gelbe, stabile Kaliumsalz gehört, besitzt den Charakter der Isodiazoverbindungen. Damit war die Auffassung dieser letzteren als Nitrosamine ausgeschlossen; denn es ist nicht möglich, auf diesen Nitrosamintypus eine Strukturformel für die vorliegenden isomeren Salzreihen zu beziehen.

Ich hatte deshalb, da es sich für mich in erster Linie um Widerlegung der Auffassung der Isodiazokörper als Nitrosamine handelte, unterlassen, andere allfällig denkbare Strukturformeln ausdrücklich auszuschliessen, sondern mich (l. c. S. 1716) mit dem Hinweise begnügt, dass alle analogen Versuche, die Structurisomerie der Diazoverbindungen aufrecht zu erhalten, ebenso wenig erfolgreich sein könnten, wie die Deutung der Isodiazokörper als Nitrosamine.

Trotzdem möchte ich nachträglich noch eine anscheinend besonders naheliegende Möglichkeit discutiren, auf welche mich Hr. E. Fischer privatim freundlichst aufmerksam gemacht hat und welche vielleicht auch von verschiedenen anderen Fachgenossen erwogen worden sein dürfte.

Die beiden Salze könnten allfällig structurisomer sein, im Sinne der Formeln:



¹⁾ Diese Berichte 27, 1726.