

**218. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.**

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

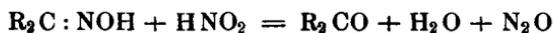
(Eingegangen am 2. Mai.)

Um ein Urtheil über etwaige Beziehungen der von mir bearbeiteten organischen Riechstoffe zum Campher zu gewinnen, habe ich seit einer Reihe von Jahren auch diese Verbindung in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Ich bin damit beschäftigt, die Ergebnisse der inzwischen abgeschlossenen Versuchsreihen zusammenzustellen und gedenke, die auf dem Gebiete der Campherchemie ermittelten neuen Thatsachen im Verlauf der nächsten Monate in einer Abhandlung im Zusammenhang zu erörtern. Der Umstand, dass die bei der Bearbeitung des Camphers von mir eingeschlagenen Richtungen neuerdings (siehe die vorstehende Mittheilung von A. Angeli und E. Rimini und A. Béhal, Compt. rend. 119, 799 und 858) einige Male von anderen Forschern gestreift worden sind, veranlasst mich indessen, über diejenigen von mir studirten Campherderivate, welche dabei in Betracht kommen, schon heute kurz zu berichten.

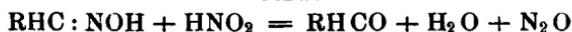
Der Campher giebt unter geeigneten Bedingungen mit Hydroxylamin, *p*-Bromphenylhydrazin, Semicarbazid u. s. f. schön krystallisirende, stickstoffhaltige Ketoncondensationsproducte. Nur die im ersten Falle entstehende Verbindung, das Campheroxim, ist bislang eingehend untersucht worden, und gerade sie zeigt als Ketoxim ein sehr merkwürdiges Verhalten, insofern sie bereits unter der Einwirkung gelinde wasserentziehender Mittel Wasser abspaltet und ebenso leicht wie die sogenannten Synaldoxime in ein Nitril (Campholensäurenitril) übergeht. Um den sicheren Nachweis zu erbringen, dass bei der Bildung des Campheroxims nur der Sauerstoff des Camphers durch die Oximgruppe ersetzt wird und anderweitige Umlagerungen nicht stattfinden, habe ich es für angezeigt gehalten, den Campher aus dem Campheroxim zu regeneriren.

**Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim.**

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass salpetrige Säure auf organische Verbindungen, welche die Oximgruppe enthalten, im Sinne der Gleichungen:



bezw.



einwirkt. Ich habe die gut krystallisirenden Aldoxime der aromatischen Oxyaldehyde vor Jahren vielfach zum Zweck der Reinigung dieser Körper dargestellt und die Aldoxime mit Hülfe der obigen Reaction in die Oxyaldehyde zurückverwandelt; ich habe auf gleichem Wege Amidoxime in Säureamide übergeführt u. s. f.

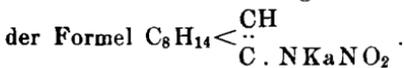
Aus dem Campheroxim lässt sich mittels dieser Methode der Campher nicht ohne Weiteres zurückerhalten. Man stösst vielmehr auf eigenartige Zwischenproducte, wenn man das Campheroxim der Einwirkung der salpetrigen Säure unterwirft. Diese lassen sich am besten auf folgendem Wege isoliren:

Man löst das Campheroxim in Aether, schichtet im Scheidetrichter diese Lösung über eine concentrirte wässrige Lösung von überschüssigem Natriumnitrit, fügt durch ein Trichterrohr eine zur Zersetzung dieses Salzes nicht ganz genügende Menge Schwefelsäure hinzu, schüttelt um, damit die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure vom Aether aufgenommen wird, trennt alsdann die wässrige Salzlösung sofort ab und giesst die Aetherlösung durch ein trocknes Filter. Diese färbt sich nach kurzer Zeit blauviolett, und etwas später tief dunkelroth, indem eine heftige Reaction eintritt, bei welcher der Aether zuweilen bis zum Sieden erhitzt wird. Allmählich entfärbt sich die Aetherlösung, und gleichzeitig scheiden sich am Boden des Gefässes reichliche Mengen eines weissen Salzes ab. Dieses besteht aus reinem salpetersaurem Campherimin,  $C_{10}H_{16}NH, HNO_3$ , welches bei  $156^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt und von Alkohol und Wasser leicht aufgenommen wird. Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung das freie Campherimin,  $C_{10}H_{16}NH$ , als weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher über  $90^{\circ}$  schmilzt und sich beim Liegen an feuchter Luft unter Ammoniakentwicklung allmählich zersetzt. Je nachdem diese Zersetzung mehr oder weniger weit fortschreitet, entstehen dabei Producte verschiedener Zusammensetzung, deren Beschreibung ich der ausführlichen Mittheilung vorbehalte. Die freie Base ist aber beständig genug, um sie durch Auflösen in anderen Säuren in die verschiedensten Salze überzuführen, welche meist durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Aus der Lösung dieser Salze ist unter geeigneten Bedingungen unschwer Campher zurückzugewinnen. Sehr einfach kann dies geschehen, indem man Campheriminnitrat mit wässrigem Natriumbisulfit erhitzt. Unter der Einwirkung von Jodmethyl geht Campherimin leicht in Methylcampheriminjodhydrat,  $C_{10}H_{16}NCH_3, HJ$ , über. Bei der Digestion von Campheriminchlorhydrat mit salzsaurem Hydroxylamin wird Campheroxim zurückgebildet.

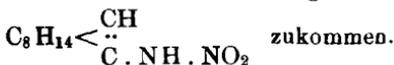
Aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, dass unter den angegebenen Bedingungen das bei dem Zusammentreffen von salpetriger Säure und Campheroxim entstehende und, wie es scheint, nicht fassbare salpetrigsaure Campheroxim,  $C_{10}H_{16}NOH, HNO_2$ , sich alsbald zu Campheriminnitrat,  $C_{10}H_{16}NH, HNO_3$ , umsetzt. Dieses Salz ist aber keineswegs das einzige Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf das in Aether gelöste Campheroxim. Wenn man den vom ausgeschiedenen Salz abfiltrirten Aether verdunstet, so bleibt eine schön krystallisirende, bei  $43^{\circ}$  schmelzende, nach der Formel  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  zusammengesetzte, in Wasser unlösliche, in Alkohol

und Aether leicht lösliche Verbindung zurück, welche, wie ersichtlich die Elemente des Wassers weniger als Campheriminnitrat in Molekül enthält, aus anfänglich gebildetem Campheriminnitrat durch Wasserabspaltung entstanden und daher von mir zunächst als Camphernitrimin,  $C_{10}H_{16}N \cdot NO_2$ , angesprochen worden ist. Dieser Verbindung sind auch A. Angeli und E. Rimini begegnet, als sie in Eisessiglösung, also in Anwesenheit eines Wasser entziehenden Mittels, Natriumnitrit, bezw. salpetrige Säure auf Campheroxim haben einwirken lassen. Die Substanz wird von wässriger Alkalilauge, wie die genannten Autoren angeben, zwar nicht aufgenommen, ihre Indifferenz gegen Alkalihydrat ist aber eine nur scheinbare, sie geht sofort in ein schön krystallisirendes Kaliumsalz über, wenn man sie mit alkoholischem Kaliumhydrat behandelt und der Lösung etwas Aether hinzufügt. Das so bereitete Kaliumsalz löst sich unverändert in kaltem Wasser, die Lösung trübt sich jedoch beim Erwärmen, indem das Kaliumsalz schon unter diesen Bedingungen zu Kaliumhydrat und der freien Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  dissociirt wird. Das trockene Kaliumsalz explodirt äusserst heftig beim Erhitzen und zeigt mithin auch in dieser Beziehung das Verhalten von Nitraminkaliumverbindungen. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wird durch Kaliumpermanaganat bei gewöhnlicher Temperatur glatt zu Camphersäure oxydirt.

Die Zusammensetzung der Kaliumverbindung entspricht mithin



Der freien Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  sollte demnach die Formel



Mit dieser Formel stimmen in der That die bei der refractometrischen Bestimmung derselben erhaltenen Werthe überein, welche die Anwesenheit einer doppelten Bindung im Molekül derselben anzeigen. Ich nenne daher die Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  Camphenylnitramin. Bei dem Erhitzen mit wässriger Jodwasserstoffsäure wird dieses direct zu Campher zersetzt, bei dem Erhitzen mit wässrigem Ammoniak entsteht daraus unter Austausch der Nitrogruppe gegen Wasserstoff Campherimin.

In Gemeinschaft mit Hrn. F. Mahla habe ich seit längerer Zeit die im Vorstehenden kurz skizzirte Reaction weiter studirt und sie namentlich auf die Oxime anderer Ketone und auch von Aldehyden angewandt. Dabei hat sich gezeigt, dass sie keineswegs immer so glatt und in demselben Sinne wie beim Campher verläuft. Gleichwohl kann man die erhältlichen Zwischenproducte zuweilen mit Vortheil verwenden; ein aus dem Isonitrosocampher erhaltenes, durch Alkalilauge zersetzbares Zwischenproduct kann man z. B. benutzen, um Isonitrosocampher quantitativ in Campherchinon über-

zuführen. Hr. F. Mahla und ich werden die Einzelheiten der von uns angestellten Versuche später in dieser Zeitschrift mittheilen.

#### Verbindungen der Campholengruppe.

Campheroxim löst sich in Alkalilauge und Salzsäure. Man kann diese Lösungen lange Zeit kochen, ohne dass das Campheroxim Veränderung erleidet. Anders aber verhält sich das Campheroxim, wenn man es mit Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure oder anderen Wasser entziehenden Mitteln behandelt; es wird dabei unter Wasserabspaltung zunächst immer in das bekannte, um  $225^{\circ}$  siedende Campholensäurenitril umgewandelt. Dieses geht bei langem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das bei  $130^{\circ}$  schmelzende bekannte Amid der Campholensäure,  $C_{10}H_{17}NO$ , über, welches bei weiterem Verseifen mit Kalilauge die bekannte, im reinen Zustande unter gewöhnlichem Druck bei  $251-255^{\circ}$  und unter 10 mm-Druck bei  $142-144^{\circ}$  siedende ölige Campholensäure liefert. Man kann diese Umwandlungen beschleunigen, indem man Campholennitril mit Kaliumhydrat schmilzt, wobei es in kürzester Zeit in das bei  $130^{\circ}$  schmelzende Amid übergeführt wird. Campheroxim, Campholennitril, Campholenamid und Campholensäure sind im reinen Zustande optisch activ, Campheroxim und Campholenamid aus *d*-Campher drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links, Nitril und Säure zeigen Rechtsdrehung.

Ein durchaus abweichendes Verhalten zeigt Campholennitril, wenn man es nicht mit Alkalien, sondern mit Säuren, z. B. stark concentrirter Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure verseift. Beim Verdünnen der genügend lange erhitzten Reactionsgemische mit Wasser erfolgt in diesen Fällen keine Ausscheidung, und Aether entzieht der sauren Lösung keine oder nur unerhebliche Mengen von sauer oder neutral reagirenden Producten. Alkalilauge scheidet dagegen aus den sauren Lösungen eine, dem aus Nitrosocampher erhältlichen Amidocampher sehr ähnliche Base von widerlichem Geruch ab, welche im reinen Zustande unter gewöhnlichem Druck nahezu unzersetzt bei  $254-256^{\circ}$ , unter 65 mm Druck um  $152^{\circ}$  siedet und bei dem Aufbewahren in geschlossenen Gefässen, d. h. also auch bei sorgfältiger Fernhaltung von Kohlensäure, zu einer um  $39^{\circ}$  schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

Die Base ist nach der Formel  $C_{10}H_{17}NO$  zusammengesetzt. Sie ist primär, zwei am Stickstoff haftende Wasserstoffatome sind darin leicht durch Methylene zu ersetzen, und die so gebildete dimethylirte Base addirt Jodmethyl unter Bildung eines Trimethylammoniumjodids. Ihrem refractometrischen Verhalten nach ist die Base als eine gesättigte Verbindung anzusprechen. Es kommt ihr mithin die Formel  $C_{10}H_{15}O.NH_2$  zu. Ich bezeichne sie demgemäss als Isoamidocampher. Die gegen alkalische Agentien ungemein beständige Base wird in saurer Lösung leicht verändert, ist indessen auch gegen

Säuren beständig genug, um bei vorsichtigem Manipuliren die Darstellung gut krystallisirender Salze zu gestatten.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigen wässrige Lösungen dieser Salze, wenn man sie erhitzt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Die Lösung des salzsauren Isoamidocamphers trübt sich plötzlich beim Erhitzen. Lässt man die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt eine im reinen Zustande bei  $86^{\circ}$  schmelzende Substanz von der Formel  $C_{10}H_{17}NO$  aus, welche durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in eine schön krystallisirende, rein bei  $52^{\circ}$  schmelzende und bei  $245^{\circ}$  siedende Campholensäure übergeführt wird. Die bei  $86^{\circ}$  schmelzende Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{17}NO$  entsteht auch, wenn man das Ammoniaksalz der bei  $52^{\circ}$  schmelzenden Campholensäure im geschlossenen Rohre auf eine höhere Temperatur erhitzt, und ist demnach das dieser Säure entsprechende Amid.

Um die isomeren Campholensäuren zu unterscheiden, bezeichne ich die längst bekannte, ölige Campholensäure als  $\alpha$ -Campholensäure und das zugehörige bei  $130^{\circ}$  schmelzende Amid als  $\alpha$ -Campholensäureamid, die feste bei  $52^{\circ}$  schmelzende Campholensäure als  $\beta$ -Campholensäure und das zugehörige bei  $86^{\circ}$  schmelzende Amid als  $\beta$ -Campholensäureamid.

Auf das bei  $86^{\circ}$  schmelzende Campholenamid und die demselben entsprechende, bei  $52^{\circ}$  schmelzende, feste Campholensäure ist neuerdings auch A. Béhal<sup>1)</sup> gestossen, als er das durch Einwirkung von Chloracetyl auf Campheroxim erhaltene Campholennitril, während 25 Minuten mit alkoholischer Kalilauge erhitzte. Aus dem Reaktionsgemisch schied sich, wie Béhal berichtet, nach dem Verjagen des Alkohols und des unangegriffenen Nitrils mittelst Wasserdampf das bei  $86^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Campholenamid ab, welches zu der festen  $\beta$ -Campholensäure verseift wurde.

Reines  $\alpha$ -Campholennitril lässt sich am leichtesten gewinnen, indem man aus dem Campheroxim Wasser durch kurzes Erhitzen mit verdünnter ca. 20 procentiger Schwefelsäure abspaltet, (während  $\beta$ -Nitril entsteht, wenn man die Wasserabspaltung aus dem Campheroxim durch längeres Erhitzen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure bewirkt. Es siedet das reine  $\alpha$ -Nitril bei  $225^{\circ}$  und das reine  $\beta$ -Nitril um  $217^{\circ}$ . Beide Nitrile, und besonders das  $\beta$ -Nitril, zeigen, anscheinend in Folge geringer Polymerisation, leicht einen etwas höheren und daher gewöhnlich einen nicht sehr scharfen Siedepunkt.

Aus meinen Versuchen ergibt sich, dass Béhal ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitril verarbeitet hat, welches bei längerer Einwirkung von Chloracetyl auf Campheroxim entsteht. Er hat durch kurzes Erhitzen dieses Gemisches mit alkoholischer Kalilauge nur das  $\beta$ -Amid erhalten,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 119, 799.

weil das  $\beta$ -Nitril sich leichter als das  $\alpha$ -Nitril verseifen lässt. Die Campholensäurenitrile vereinigen sich mit Jodwasserstoffsäure zu losen, krystallisirten Verbindungen, welche schon durch Wasser und noch leichter durch Alkalilauge unter Rückbildung von Campholennitril zer-  
setzt werden. Dass Béhal ein Gemisch der beiden isomeren Nitrile in den Händen gehabt hat, geht auch daraus hervor, dass das aus einer festen Jodwasserstoffverbindung regenerirte Nitril bei dem Verseifen ein Campholenamid geliefert hat, dessen bei  $92^{\circ}$  beobachteter Schmelzpunkt zwischen dem des  $\alpha$ -Amids bei  $130^{\circ}$  und des  $\beta$ -Amids bei  $86^{\circ}$  liegt.

Die bislang erhaltenen Verbindungen der  $\beta$ -Campholenreihe haben sich optisch als inactiv erwiesen.

Der Isoamidocampher liefert, wenn man die wässrige Lösung seines Chlorhydrats erhitzt, wie beschrieben, das  $\beta$ -Campholensäureamid. Wenn man dagegen die betreffende Lösung mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt, so scheidet sich daraus allmählich ein stickstofffreies, nahezu farbloses Oel ab, welches aus dem nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_2$  zusammengesetzten Lacton der Oxydihydrocampholensäure  $C_{10}H_{18}O_3$  besteht. In das nämliche Lacton werden die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure umgewandelt, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure oder anderen starken Säuren erhitzt. Ein Bromderivat dieses Lactons entsteht unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung, wenn man die Auflösung der  $\beta$ -Campholensäure in Chloroform mit Brom versetzt. Dihydrocampholenolacton ist in Wasser und Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht löslich, wird bei kurzem Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat nicht angegriffen und kann von beigemengter  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholensäure leicht getrennt werden, indem man das rohe Lacton in Aether löst und aus dieser Lösung die freien Campholensäuren durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak, welches das Lacton nicht angreift, in Form ihrer gut krystallisirenden Ammoniaksalze fällt.

Aus dem Dihydrocampholenolacton ist die zugehörige Oxydihydrocampholensäure,  $C_{10}H_{18}O_3$ , unschwer zu erhalten, indem man das Lacton in heisser Alkalilauge löst, die Lösung erkalten lässt, filtrirt und das klare Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt. Die Oxydihydrocampholensäure scheidet sich dabei in glänzend weissen Nadeln aus, welche rein bei  $105^{\circ}$  schmelzen, in Wasser schwer und in Alkohol wie Aether leicht löslich sind <sup>1)</sup>. Die Oxy-

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte und auch die Siedepunkte der der Campholengruppe angehörigen Körper werden bereits durch geringe Verunreinigungen stark beeinflusst und gewöhnlich erniedrigt. Aus diesem Grunde wird der Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Campholenamids zunächst gewöhnlich bei  $128^{\circ}$ , der des  $\beta$ -Campholenamids bei  $81$ — $83^{\circ}$ , der der  $\beta$ -Campholensäure bei  $50^{\circ}$  und der der Oxydihydrocampholensäure um  $100^{\circ}$  beobachtet. Wiederholtes Umkrystallisiren der betreffenden Verbindungen ist nothwendig, um sie von den angegebenen Schmelzpunkten zu erhalten.

dihydrocampholensäure ist im reinen Zustande sehr beständig und beliebig lange aufzubewahren. Sie zerfällt dagegen alsbald in Wasser und Dihydrocampholenolacton, wenn sie noch geringe Verunreinigungen enthält. Dieser Zerfall tritt sofort ein, wenn man die Lösung ihrer Salze mit überschüssigen Säuren versetzt.

Wenn man Dihydrocampholenolacton schnell mit alkoholischer Kalilauge verseift, so werden oft erhebliche Mengen von Campholen  $C_9H_{16}$  gebildet. Dagegen sind die Oxydihydrocampholensäure sowie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure im reinen Zustande bei dem Erhitzen in alkalischer Lösung sehr beständig. Die von verschiedenen Forschern gemachte Angabe, dass Campholensäure bei dem Erhitzen mit geringen Mengen festen Alkalihydrats unter Kohlensäureentwicklung zu Campholen zerlegt werde, beruht voraussichtlich darauf, dass die zu diesen Versuchen benutzten Campholensäuren Dihydrocampholenolacton enthalten haben.

Das Dihydrocampholenolacton,  $C_{10}H_{16}O_3$ , geht bei Atmosphärendruck um  $255^\circ$  über, ist aber weder unter gewöhnlichem noch unter stark vermindertem Druck völlig unverändert destillirbar, sondern lagert sich dabei immer theilweise zu  $\beta$ -Campholensäure um, welche Umwandlung sich durch eine stark saure Reaction des Destillats kund giebt. Die beim Sieden des Lactons gebildete Campholensäure kann aus der ätherischen Lösung des Destillats auf die bereits angegebene Weise als Ammoniaksalz gefällt und so von dem unverändert gebliebenen Lacton getrennt werden.

Da  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure bei dem Erhitzen mit Mineralsäuren in Dihydrocampholenolacton übergehen und dieses bei der Destillation theilweise zu  $\beta$ -Campholensäure umgelagert wird, so ist klar, dass die übergesiedete  $\alpha$ -Campholensäure, insofern sie bei früheren Untersuchungen vor der Destillation nicht sorgfältig von jeder Spur anhaftender Mineralsäure befreit worden ist, wechselnde Mengen von Dihydrocampholenolacton und  $\beta$ -Campholensäure enthalten haben muss. Daher die in der Litteratur verzeichneten, etwas abweichenden Angaben verschiedener Forscher über ihre Eigenschaften.

Die Darstellung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholennitril aus dem Campheroxim mittels verdünnter Schwefelsäure bezw. Jodwasserstoffsäure bietet keinerlei Schwierigkeiten dar. Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge sind aus den beiden isomeren Nitrilen die zugehörigen Amide und Säuren leicht zu erhalten.

Concentrirte Säuren führen das  $\alpha$ -Campholennitril und das  $\alpha$ -Campholenamid in Isoamidcampher über, wobei die erwähnten Verbindungen der  $\alpha$ -Reihe zunächst in die entsprechenden Verbindungen der  $\beta$ -Reihe übergehen. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Campheroxim hat man es in der Hand, die Reaction bei der Bildung von  $\beta$ -Campholennitril bezw.  $\beta$ -Campholenamid festzuhalten oder sie bis zur Bildung von Isoamidcampher fortschreiten zu lassen.

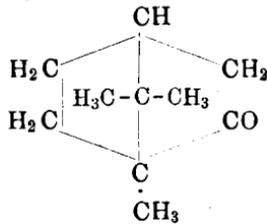
Der Isoamidocampher lässt sich je nach Belieben in  $\beta$ -Campholenamid oder Dihydrocampholenolacton umwandeln.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure werden durch Jodwasserstoffsäure quantitativ in Dihydrocampholenolacton übergeführt. Aus der letzteren Verbindung ist die Oxydihydrocampholensäure leicht zu gewinnen; auch lässt sich daraus durch längeres Erhitzen zum Sieden die  $\beta$ -Campholensäure unschwer darstellen, obschon die Umlagerung unter diesen Bedingungen niemals ganz zu Ende kommt.

Durch das Auffinden der angeführten Bildungsreactionen und die Ermittlung der vorstehend erwähnten Uebergänge sind die Glieder der Campholengruppe leicht zugänglich gemacht; ich bin dadurch in den Stand gesetzt worden, den Abbau der betreffenden Verbindungen im grösseren Maassstabe durchzuführen und werde über die Einzelheiten der dabei erhaltenen Resultate später berichten.

Schon jetzt erscheint mir jedoch eine kurze Erörterung der Frage angezeigt zu sein, ob und in wie weit die im Vorstehenden kurz skizzirten Beobachtungen mit den bisherigen Anschauungen über die Constitution des Camphers in Einklang zu bringen sind.

#### Constitution des Camphers.

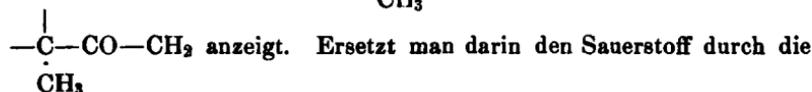
Die Bildung der grossen Mehrzahl der in der Litteratur verzeichneten Campherderivate lässt sich unschwer erklären, wenn man dabei von der von J. Bredt neuerdings vorgeschlagenen Constitutionsformel des Camphers:



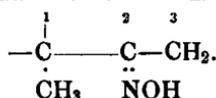
ausgeht. Diese Formel leihet sich aber nicht zu einer völlig ungezwungenen Deutung des einfachen Uebergangs von Campheroxim in ein Campholennitril her.

Wir unterscheiden die Aldoxime, je nachdem sie unter Wasserabspaltung leicht oder schwer in Nitrile übergehen, als Syn- und Anti-Aldoxime und stellen uns vor, dass das Wasserstoffatom und die Hydroxylgruppe, welche bei der Wasserabspaltung theilhaftig sind, in den Syn-Aldoximen nahe bei einander liegende, und in den Anti-Aldoximen von einander entferntere Stellungen einnehmen. Wenn diese Anschauung irgend eine Berechtigung hat, so müssen das Wasserstoffatom und die Hydroxylgruppe, welche bei dem Uebergang von Campheroxim in ein Campholennitril als Wasser austreten, auch im Campher nahe bei einander stehen. Nach der Bredt'schen Formel befindet sich das Carbonyl des Camphers zwischen einer Methy-

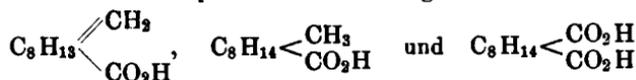
lengruppe und der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , wie es das Formelfragment:



Oximgruppe, so gelangt man zu dem Formelfragment:



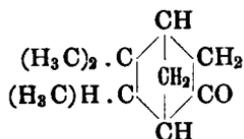
Der Wasserstoff des Methylens kann bei der Abspaltung von Wasser aus dem Campheroxim nicht beteiligt sein, da bei einem solchen Uebergang von Campheroxim in ein Campholennitril die Kohlenstoffkette sich zwischen den oben mit 2 und 3 bezeichneten Kohlenstoffatomen öffnen sollte, woraus sich für Campholensäure, Campholsäure und Camphersäure die analogen Formeln:



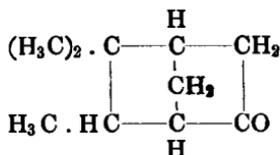
ergeben würden. Beständen aber zwischen der Campholensäure einerseits und der Campholsäure und Camphersäure andererseits Beziehungen, wie sie diese Formeln verdeutlichen, so müssten die Campholensäuren in Campholsäure bzw. Camphersäure umzuwandeln sein oder doch bei dem Abbau die gleichen Producte wie die Campholsäure und Camphersäure liefern. Es ist bekannt, dass die Campholensäure sich in dieser Beziehung völlig verschieden von der Campholsäure und Camphersäure verhält. Das zweite der Gruppe C benachbarte, in dem obigen Formelfragment mit 1 bezeichnete NOH

Kohlenstoffatom trägt, wie ersichtlich, nach der Bredt'schen Formel überhaupt kein Wasserstoffatom.

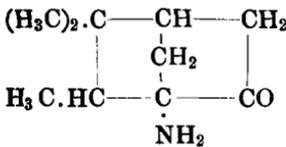
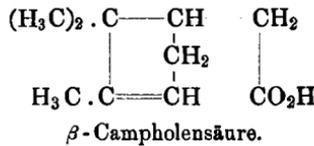
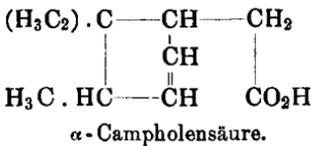
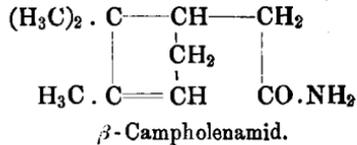
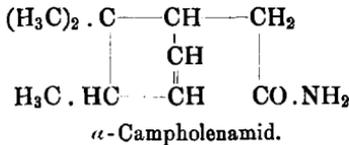
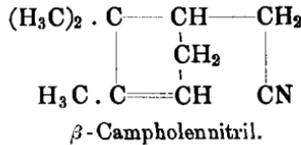
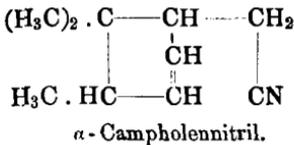
Die von mir in der Camphergruppe angestellten Versuche haben mich zu einer etwas anderen Ansicht von der Constitution des Camphers geführt, welche die Formel



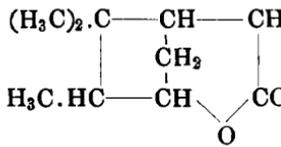
zum Ausdruck bringt. Um die Handhabung dieser Formel zu erleichtern, wähle ich für dieselbe die nachstehende Schreibweise:



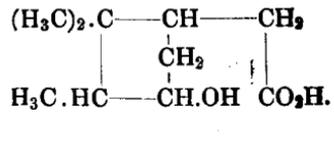
Meines Erachtens lässt diese Formel eine ungezwungene Deutung aller bis jetzt bekannt gewordenen Umwandlungen des Camphers zu. Sie vermeidet den soeben erörterten Uebelstand der Bredt'schen Formel. Ich habe sie seit etwa zwei Jahren meinen Arbeitsplänen bei der Untersuchung des Camphers mit Nutzen zu Grunde gelegt. Unter Verwendung dieser Formel sind die erörterten Verbindungen der Campholengruppe wie folgt zu formuliren:



Isoamidocampher.

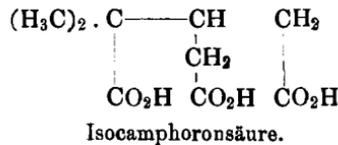
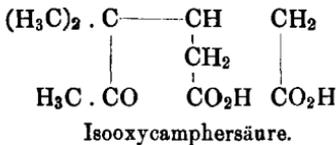


Dihydrocampholenolacton.

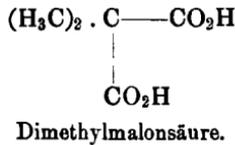
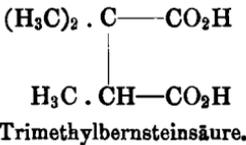
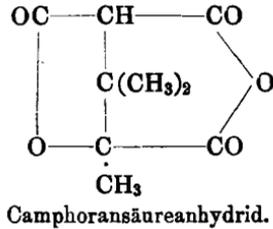
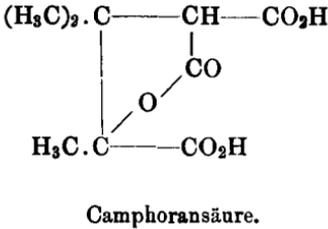
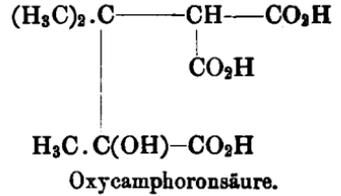
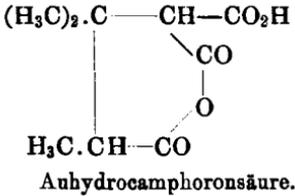
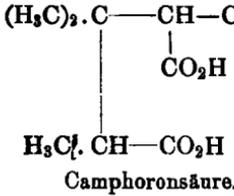
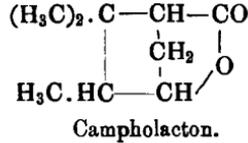
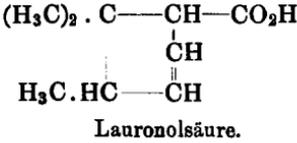
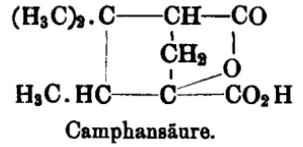
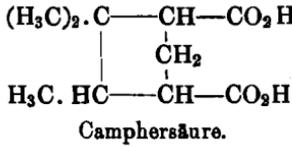
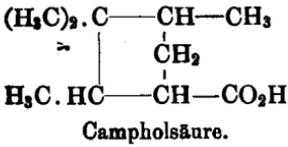


Oxydihydrocampholensäure.

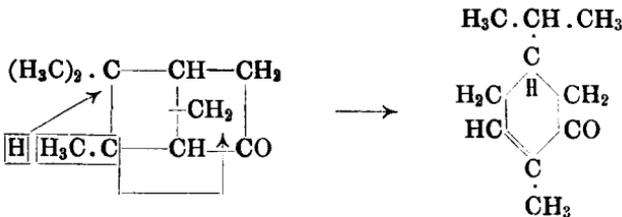
Bekannte Oxydationsproducte der Campholensäure, welche sich von der β-Campholensäure ableiten, da sie in stark saurer  $\frac{1}{2}$  Lösung entstehen:



Der bekannte Abbau des Camphers, soweit dabei ausführlich untersuchte Verbindungen in Frage kommen, gestaltet sich wie folgt, wenn man ihn unter Zugrundelegung der von mir bei meinen Untersuchungen benutzten Campherformel erläutert:

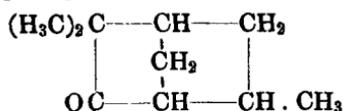


Der Uebergang des Camphers in Cymol bezw. Derivate eines dihydrierten Cymols vollzieht sich, indem der Campher, durch die aus den nachstehenden Formeln ersichtliche Atomverschiebung:

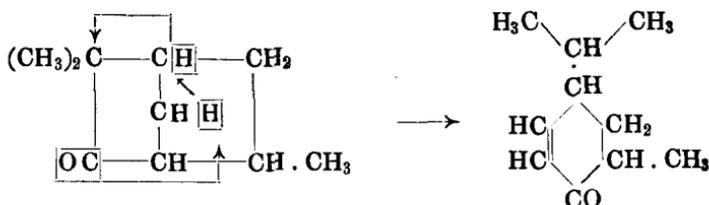


zunächst in ein dihydriertes Carvon übergeht, welches je nach den in Anwendung kommenden Agentien weiter verschieden verändert wird.

Für das mit dem Campher isomere Fenchon, welches *m*-Cymol liefert, wo der Campher *p*-Cymol giebt, ist demnach die Formel:



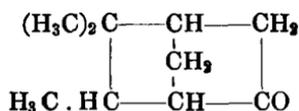
in Betracht zu ziehen. Trifft diese Formel zu, so wird sich die erste bei dem Uebergang von Fenchon in *m*-Cymol eintretende Atomverschiebung etwa im Sinne der folgenden Formelbilder:



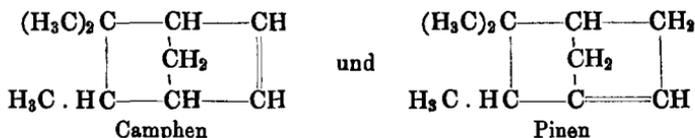
vollziehen.

Aus der letzten Veröffentlichung von O. Wallach<sup>1)</sup> über das Fenchon ersehe ich, dass die Anschauungen dieses Forschers über die Constitution des Fenchons sich denen erheblich nähern, welche durch die oben für das Fenchon in Betracht gezogene Formel zum Ausdruck gebracht werden.

Ist der Campher nach der Formel:



zusammengesetzt, so müssen den beiden Kohlenwasserstoffen: Camphen und Pinen, die nachstehenden Formeln:



zukommen. In Gemeinschaft mit F. W. Semmler habe ich seit mehreren Jahren den methodischen Abbau des Pinens im grösseren Maassstabe durchgeführt. Diese Untersuchung ist nunmehr ebenfalls zu einem gewissen Abschluss gelangt; die dabei erhaltenen Resultate, welche wir demnächst veröffentlichen werden, stehen mit der obigen Pinenformel im vollen Einklang. Nun gilt es, die Ergebnisse des Abbaues durch den Wiederaufbau zu controlliren. Dieser bietet in der Campher- bzw. Pinengruppe besondere Schwierigkeiten dar, weil dazu bei der eigenartigen Atomgruppierung, welche die in Betracht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 341.

kommenden Verbindungen zeigen, vielfach neue synthetische Methoden erst noch auszuarbeiten sind. Ich habe mit meinen Mitarbeitern Versuche begonnen, um zur Lösung auch dieser Aufgabe beizutragen.

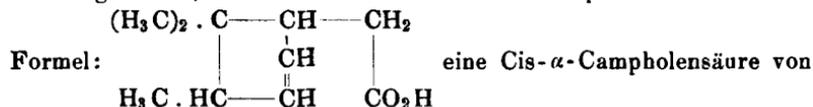
Ich will diese Zeilen nicht schliessen, ohne mit dankbarer Anerkennung der werthvollen Hülfe zu gedenken, welche mir mein langjähriger Mitarbeiter, Hr. Dr. G. Lemme, wie auch Hr. Dr. R. Schmidt, der letztere im Laboratorium von Haarmann & Reimer, bei Ausführung der Campheruntersuchung geleistet haben.

Nachschrift. Soeben bei dem Correcturlesen der vorstehenden Mittheilung gelangt Heft 17 der Comptes rendus vom 29. April d. J. in meine Hände, in welchem Hr. A. Béhal von Neuem über Campholenamide und Campholensäuren berichtet. Hr. A. Béhal hat sich nunmehr selbst überzeugt, dass das von ihm früher verarbeitete Nitril ein Gemisch von zwei isomeren Verbindungen gewesen ist. Er hat, wie ich, gefunden, dass nur zwei isomere Campholenamide und zwei denselben entsprechende Campholensäuren zu erhalten sind und dass die Glieder der  $\alpha$ -Reihe optisch activ, die der  $\beta$ -Reihe optisch inactiv sind. Hr. Béhal hat beobachtet, dass das bei 130° schmelzende  $\alpha$ -Campholenamid in Benzollösung zwei Moleküle Jodwasserstoff fixirt, bereits beim Aufbewahren in vacuo einen Theil der Jodwasserstoffsäure verliert, und dass daraus vor oder nach dem Aufbewahren im luftverdünnten Raume, so lange es mit Wasser nicht in Berührung gekommen ist, unter der Einwirkung von Natriumbicarbonat und Wasser das  $\alpha$ -Amid regenerirt wird. Hr. Béhal ist aber der Oxydihydrocampholensäure im unreinen Zustande vom Schmelzpunkt 30° bezw. deren Lacton zusammen mit  $\beta$ -Campholenamid begegnet, als er das Dijodhydrat des  $\alpha$ -Campholenamids mehrere Tage der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt und alsdann erst mit Natriumbicarbonat und Wasser zersetzt hat. Das lose Fixiren überschüssiger Halogene bezw. Halogenwasserstoffsäuren ist in der Campherreihe keine sehr auffallende Erscheinung. Die gesättigte Camphersäure verbindet sich bekanntlich mit 1 Mol. Brom zu einer schön krystallisirten, allerdings sehr losen Verbindung. Das gleichzeitige Auftreten von Oxydihydrocampholensäure bezw. Dihydrocampholenolacton und  $\beta$ -Campholenamid unter den soeben erwähnten Versuchsbedingungen erklärt sich nach meinen Beobachtungen in sehr einfacher Weise. Das  $\alpha$ -Campholenamid ist dabei vorübergehend in das Jodhydrat des Isoamidocampfers umgewandelt worden, welcher, wie ich gezeigt habe, durch Wasser bei Anwesenheit von Säuren entweder zu  $\beta$ -Campholenamid oder Dihydrocampholenolacton bezw. Oxydihydrocampholensäure zerlegt wird.

Hr. Béhal hat aus der  $\alpha$ -Campholensäure  $\beta$ -Campholensäure erhalten, als er die erste in alkoholischer Lösung mit gasförmiger Salz-

säure esterificirte und den entstandenen Ester verseifte; er hat dagegen constatirt, dass aus dem mit Jodäthyl aus dem Kaliumsalz der  $\alpha$ -Campholensäure dargestellten Ester beim Verseifen die  $\alpha$ -Campholensäure regenerirt wird. Diese Beobachtung ist jetzt leicht verständlich, da die Glieder der  $\alpha$ -Campholenreihe durch Säuren bei nicht völligem Ausschluss von Wasser ganz allgemein in Glieder der  $\beta$ -Reihe übergehen, so lange dabei die Bildung von Dihydrocampholenolacton nicht eintreten kann. Hr. Béhal hält die beiden Campholensäuren für stereoisomer, während sie sich nach meinen Versuchen durch die Lage der doppelten Bindung unterscheiden.

Wie alle cyclischen Verbindungen, welche ihrer Zusammensetzung und ihrem Sättigungsgrade nach die Bildung von Cis- und Cis-Trans-Formen gestatten, wird auch einer Cis-Trans- $\alpha$ -Campholensäure von der



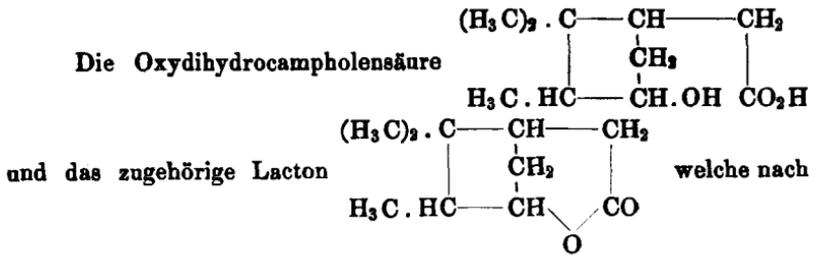
der gleichen Structurformel entsprechen, welche indess, wie ich glaube, nicht zu fassen ist, weil sie sich sofort in Dihydrocampholenolacton umlagert. Die sehr beständige  $\beta$ -Campholensäure, welche ausserdem, geeignete Bedingungen vorausgesetzt, sich bei der Aboxydation wesentlich anders wie die  $\alpha$ -Säure verhält, zeigt nach meinem Dafürhalten noch weniger als die  $\alpha$ -Campholensäure die von einer solchen Cisform zu erwartende leichte Veränderlichkeit.



enthält zwar noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; es ist aber im höchsten Grade wahrscheinlich, dass eine Verbindung von einer solchen Zusammensetzung unter der die Umlagerung bezw. die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes erleichternden Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren in ein Gemisch aus gleichen Molekülen optisch entgegengesetzt drehender Säuren übergeht.

Hr. Béhal hat vergeblich versucht, durch Strychnin und Cinchonin die  $\beta$ -Campholensäure in zwei optische Isomere zu spalten. Sollte diese Spaltung später durch Pilze u. s. w. gelingen, so werden sich die erhaltenen optisch activen Säuren voraussichtlich als verschieden von der  $\alpha$ -Campholensäure erweisen.

Es ist nach meinem Dafürhalten besonders bemerkenswerth, dass die optische Activität auch bei Ausschluss von Halogenwasserstoffsäuren verschwindet, sobald eine Verbindung der  $\alpha$ -Campholenreihe in ein Glied der  $\beta$ -Reihe übergeht und in Folge der dabei eintretenden Verschiebung der doppelten Bindung das die  $\text{CH}_3$ -Gruppe tragende Kohlenstoffatom aufhört, asymmetrisch zu sein.



den obigen Formeln drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, sind bislang ebenfalls nur optisch inactiv erhalten worden.

