

Mittheilungen.

131. J. W. Brühl: Neuere Versuche mit Camphocarbonsäure¹⁾.

[V. Mittheilung.]

(Eingeg. am 31. Jan. 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Inhalt: I. Einwirkung von Magnesium und Kohlensäure auf Bromcampher. II. Farbreactionen der Camphocarbonsäure und ihrer Ester mit Eisenchlorid.

Obwohl es meine Absicht war, über meine fortgesetzten Versuche mit Camphocarbonsäure erst später wieder im Zusammenhänge zu berichten, veranlasst mich eine Notiz des Hrn. N. Zelir (Heft 1 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift²⁾) schon jetzt einige Beobachtungen herauszugreifen.

I. Einwirkung von Magnesium und Kohlensäure auf Bromcampher.

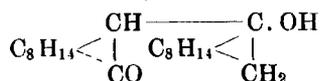
Nachdem ich bereits vor 12 Jahren³⁾ gefunden hatte, dass bei Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Bromcampher (Schmp. 76°) neben Borneol Camphocarbonsäure gebildet wird, war es zu erwarten, dass bei der Grignard'schen Reaction dieselben Producte entstehen würden. Versuche, die ich vor mehr als Jahresfrist mit Hrn. Dr. G. van Oordt anstellte, zeigten denn auch, dass Magnesium auf Bromcampher sowohl in ätherischer Lösung, als auch in Benzolkohlenwasserstoffen sehr lebhaft einwirkt, und dass man bei gleichzeitiger Einleitung von trockenem Kohlendioxyd leicht Camphocarbonsäure erhält. Fr. Signe M. Malmgren, welche dann auf meine Veranlassung die Grignard'sche Reaction am Bromcampher studirte [sie hat inzwischen eine vorläufige Mittheilung über diesen Gegenstand veröffentlicht⁴⁾] hat neben der Camphocarbonsäure auch bedeutende Mengen von Campher, Borneol und anderen Producten, welche bei Anwendung von Natrium ebenfalls auftreten, beobachtet. Zelinsky, der in der citirten Notiz diese Synthese der Camphocarbonsäure anzeigt, theilt über die Nebenproducte der Reaction nichts mit. Die Bildung von Campher ist leicht verständlich. Denn bei der Grignard'schen Reaction wird

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte 24, 3382, 3708 [1891]; 26, 290 [1893]; 35, 3510, 3619, 4030, 4113 [1902].

²⁾ »Ueber eine neue Synthese der Camphocarbonsäure«, diese Berichte 36, 203 [1903].

³⁾ Diese Berichte 24, 3381 [1891]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 3910 [1902].

offenbar gerade so wie bei der Einwirkung von Natrium nicht nur das Bromatom des Bromcamphers, sondern gleichzeitig auch der orthoständige Wasserstoff in einem anderen Theil des Bromcamphers eliminiert, und dieser nascirende Wasserstoff reducirt dann zunächst den Bromcampher partiell zu Campher, ferner zu Borneol und Campherpinakon, und daneben bildet sich noch eine kleine Menge des sogen. Dicumphochinons, $(C_{10}H_{14}O)_2$, und dessen Reducionsproducte. Endlich entstehen nebenbei auch noch die der Grignard'schen Synthese specifischen Reactionsproducte des Campher-magnesiumbromids auf Campher und sonstige gegenwärtige Ketone, also das von Frl. Malmgren loc. cit. erwähnte Campherproduct



und analoge Ketonderivate.

Aus alledem ergibt sich, dass die Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd auf Bromcampher eine ausserordentlich complicirte ist, wodurch denn auch die Ausbeute an Camphocarbonsäure, die nicht einmal 50 pCt. der Theorie erreicht. keine befriedigende sein kann. Bei der früher von mir ausgearbeiteten Synthese mittelst Campher und Natrium¹⁾ wird dagegen die theoretische Menge an Camphocarbonsäure gewonnen. Als einziges Nebenproduct entsteht dabei Borneol, von welchem sich ja die Säure leicht abscheiden lässt. Da nun das Borneol selbst ein werthvoller Körper und auch leicht in Campher zurückführbar ist, da ferner Bromcampher ungefähr doppelt so theuer als Campher und Magnesium 6 Mal theurer als Natrium ist, so kann von einer Concurrenz der Grignard'schen Methode mit dem Natriumverfahren bei der Herstellung von Camphocarbonsäure niemals die Rede sein.

II. Farbreactionen der Camphocarbonsäure und ihrer Ester mit Eisenchlorid.

Ich möchte nun nochmals auf die Farbreactionen zurückkommen, welche die Camphocarbonsäure mit Eisenchlorid liefert und die sehr merkwürdig sind. Hr. Zelinsky findet, dass eine Lösung von Camphocarbonsäure in reinem Methylalkohol mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung giebt, die tagelang unverändert bleibt. Ich habe dagegen vor Kurzem mitgetheilt²⁾, dass die Säure in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine helle Blaufärbung zeigt, welche in wenigen Secunden in ein unreines Grün umschlägt und alsbald ganz verschwindet. So widerspruchsvoll diese Beobachtungen zu sein scheinen,

¹⁾ Diese Berichte 24, 3382 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3511 [1902].

sind sie doch beide vollkommen richtig. Die eingehendere Prüfung ergab nämlich das Fe

Wird eine concentrirte Lösung von Camphocarbonsäure in Methylalkohol mit einem Tropfen 1-procentigen wässrigen Eisenchlorids versetzt, so entsteht keine smaragdgrüne, sondern eine rein saphirblaue Färbung, welche allmählich verblasst. Setzt man dagegen auf einmal mehrere Tropfen dieser Eisenchloridlösung hinzu, so wird die Lösung sofort grün, dann schnell missfarbig und in einigen Minuten verschwindet sie ganz. Bei tropfenweisem Eintragen des Eisenchlorids beobachtet man aber deutlich den allmählichen Uebergang der blauen in die grüne (unbeständige) Färbung.

Benutzt man dagegen anstatt einer wässrigen eine methylalkoholische Lösung von Eisenchlorid, so entsteht bei Zusatz des ersten Tropfens eine prächtige, rein saphirblaue Färbung, welche weit länger ist, nur langsam verblasst und erst nach ca. 6 Stunden vollständig verschwindet. Fügt man aber zu der blauen Lösung sofort einen Tropfen Wasser hinzu, so verblasst die Lösung momentan und bei Zusatz von zwei Tropfen Wasser wird sie absolut farblos.

Die von Zelinsky beschriebene smaragdgrüne und tagelang beständige Färbung entsteht nur unter ganz bestimmten Bedingungen: nämlich nur dann, wenn die methylalkoholische Lösung der Camphocarbonsäure mit einem Ueberschuss von methylalkoholischem Eisenchlorid versetzt wird. Bei langsamem Zufügen des Eisenchlorids kann man auch in diesem Falle den allmählichen Uebergang von saphirblau in smaragdgrün genau beobachten.

Man könnte nun annehmen, dass die smaragdgrüne Färbung nur eine Mischfarbe aus der wahren blauen Eigenfarbe des Reactionsproducts und der gelben des überschüssigen Eisenchlorids darstellt. Dies ist aber nicht der Fall, denn die smaragdgrüne Färbung ist viel beständiger als die saphirblaue, und auf Zusatz von Wasser schlägt sie nicht in Gelb um, sondern verblasst nur allmählich, aber sehr viel langsamer als die blaue Färbung. Es scheint demnach, dass die Camphocarbonsäure mehrere, verschieden gefärbte Eisenverbindungen (R_3Fe , R_2FeCl , $RFeCl_2$) liefert, was ja nach anderweitigen Erfahrungen nichts Ueberraschendes bietet.

Bei Anwendung von äthylalkoholischen Lösungen der Camphocarbonsäure und des Eisenchlorids sind die Erscheinungen im Ganzen die gleichen, nur ist die Beständigkeit der Farbreactionen nicht ganz so gross wie in methylalkoholischen Lösungen. Zusatz von Wasser zerstört die Blaufärbung sofort, die Grünfärbung dagegen viel langsamer. Daher kommt es denn auch, dass bei Verwendung wässrigen Eisenchlorids die Farbreactionen der Camphocarbonsäure, wie ich dies früher beschrieben habe, nur von Secunden langer Dauer sind. Offen-

bar bildet die Camphocarbonsäure in alkoholischen Medien mit Eisenchlorid Verbindungen vom Typus der 1.3-Diketonsalze, bei Zusatz von Wasser werden diese farbigen Verbindungen dissociirt und in die farblosen Salze der Carbonsäuregruppe umgewandelt.

Ganz anders verhalten sich nämlich die Ester der Camphocarbonsäure.

Versetzt man eine methylalkoholische Lösung von camphocarbonsaurem Methyl mit einem Tropfen einer 1-procentigen methylalkoholischen Lösung von wasserfreiem Eisenchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb, dann grün und binnen einigen Secunden grünblau. Diese Färbung bleibt Tage lang unverändert und ist sogar beim Kochen beständig. Auf Zusatz von Wasser tritt aber keineswegs Entfärbung ein, wie im Falle von Camphocarbonsäure, sondern im Gegentheil vertieft sich die grünblaue Färbung zu einer prachtvollen, rein saphirblauen, welche auch Tage lang beständig ist und ebenfalls das Kochen verträgt.

In äthylalkoholischer Lösung wird camphocarbonsaures Methyl mit äthylalkoholischem Eisenchlorid lilafarbig, welche Färbung Stunden lang beständig ist, beim Kochen heller wird, beim Abkühlen aber wieder die ursprüngliche Nuance annimmt. Auf Zusatz von Wasser tritt auch in diesem Falle keine Entfärbung, sondern im Gegentheil eine Vertiefung des Farbentons ein. Diese äthylalkoholisch-wässrige Farblösung verträgt aber das Kochen nicht, sondern wird dadurch sofort zerstört.

Alle die verschieden blau nuancirten, methyl- und äthylalkoholischen Lösungen schlagen auf Zusatz eines Tropfens Natriumacetat in ein rasch vergängliches Roth um.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich ein fundamentaler Unterschied in dem Verhalten der alkoholischen Lösungen von Camphocarbonsäure einerseits und von Estern derselben andererseits. Die blauen Eisenchloridfärbungen der Camphocarbonsäure werden nämlich durch Wasser momentan vernichtet, die Färbungen der Ester sind dagegen beständig und werden in Gegenwart von Wasser sogar noch vertieft. Damit ist der oben erwähnte Einfluss der freien Carboxylgruppe erwiesen.

Während nun alkoholische Lösungen sowohl der Camphocarbonsäure als auch ihrer Ester durch Eisenchlorid prächtig gefärbt werden, sind Lösungen dieser beiden Körper in Benzol gegen wasserfreies Eisenchlorid (ebenfalls in Benzol) gänzlich indifferent.

Im Falle der Camphocarbonsäure ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, dass die Säure, wie ich früher nachgewiesen habe¹⁾, in Benzollösung Doppelmole bildet. Diese, aller Wasserscheinlichkeit

¹⁾ Diese Berichte 35, 3516 [1902].

nach in der Ketoform bestehenden Doppelmole reagiren auf undissociirtes (benzolisches) Eisenchlorid nicht. In alkoholischen Lösungen ist die Camphocarbonsäure hingegen nachgewiesenermaassen monomolekular¹⁾ und höchst wahrscheinlich auch enolisirt, daher reagirt sie unter diesen Umständen auf Eisenchlorid. Das Eisen tritt also in den alkoholischen Lösungen der Camphocarbonsäure zunächst an die Stelle des Enolwasserstoffs, und diese Salze der Enolform sind eben die gefärbten; sie sind wahrscheinlich nicht dissociirt. Auf Zusatz von Wasser wird nun die freie Carboxylgruppe ionisirt, also activ, sie tauscht das Enoleisen gegen ihren Wasserstoff aus und verwandelt es in ein farbloses Eisenion. Daher die Zerstörung der Farbreaction bei der Camphocarbonsäure durch Wasser, und eben daher auch die Beständigkeit bei den Estern, welchen die freie Carboxylgruppe fehlt.

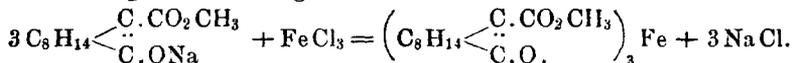
Diese Ester der Camphocarbonsäure, welche in alkoholischen Lösungen offenbar ebenso wie die Camphocarbonsäure selbst enolisirt sind, liefern aus eben demselben Grunde gefärbte Eisensalze der Enolform. In benzolischen Lösungen sind aber die Ester der Camphocarbonsäure nicht enolisirt, und daher reagiren sie, weil in der Ketoform, mit Eisenchlorid nicht.

Wenn es nun gelingen würde, diese Ester auch in Benzollösung zur Enolisation zu bringen, so müssten sie nach den obigen Darlegungen auch in benzolischen Lösungen zur Bildung gefärbter, enolartiger Eisensalze gezwungen werden können. Und dies ist nun auch in der That der Fall. Das entscheidende Experiment hat damit den Schlüssel zu allen diesen verschlungenen Farbenrätsheln geliefert.

Wird nämlich camphocarbonsaures Methyl, wie ich früher gezeigt habe²⁾, in benzolischer Lösung mit Natriumstaub zusammengebracht, so bildet sich ein benzollösliches Salz, welches nach seinem ganzen, bisher studirten Verhalten als ein Enolsalz zu betrachten ist:



Fügt man zu dieser Lösung wasserfreies Eisenchlorid in Substanz oder in Benzol gelöst hinzu, und zwar in dem Verhältniss von $3(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ONa} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3) : \text{FeCl}_3$, so entsteht augenblicklich eine tief blauviolett gefärbte Lösung des Eisensalzes der Enolform:



Die einige Zeit gekochte und vom Kochsalz abfiltrirte, klare Benzollösung hinterlässt beim Abdunsten und Trocknen auf Thon ein fast

¹⁾ loc. cit. und a. a. O. 24, 3382 ff. [1891].

²⁾ Diese Berichte 35, 3627, 4039 [1902].

schwarzes, pulverförmiges Eisensalz, welches sowohl in Benzol als auch in Petroläther, Aether, Alkoholen etc. mit blauvioletter Farbe löslich ist. Dieses gefärbte Eisensalz ist auch in Gegenwart von Wasser beständig, was ja nach dem Vorstehenden, mangels einer freien Carboxylgruppe, zu erwarten war. Es löst sich in Wasser wie in den organischen Solventien mit tief blauvioletter Farbe.

Dass die farbigen, enolartigen Eisensalze der Camphocarbonsäure und ihrer Ester nicht ionisirt sind, ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit aus ihrer Löslichkeit in Alkoholen, Benzol, Aether, Petroläther und anderen wenig oder garnicht dissociirenden Medien. Ebenso darf man annehmen, dass das Natriumsalz des camphocarbonsauren Methyls nicht ionisirt ist, da es sich in Benzol und auch in Petroläther leicht löst.

Interessant ist es, dass das nicht ionisirte enolartige Natriumsalz des Camphocarbonsäureesters mit nicht dissociirtem, wasserfreiem Eisenchlorid (in Substanz oder in Benzol gelöst) momentan in das enolartige Eisensalz umgewandelt wird. Diese im Schosse von Benzol, also innerhalb eines nicht dissociirenden Mediums, verlaufende Umsetzung ist also keine Ionenreaction. Man ersieht hieraus, dass auch zwischen nicht ionisirten Salzen Umwandlungen stattfinden können, und zwar gerade innerhalb eines nicht dissociirenden Mediums, wenn dasselbe die reagirenden Stoffe aufzulösen im Stande ist.

Die eben so schönen als überraschend mannigfaltigen Farbreactionen, welche die Camphocarbonsäure und ihre Ester mit Eisenchlorid zeigen, finden also in dem chemischen Bau dieser 1.3-Ketosäureverbindungen eine befriedigende Aufklärung.

Diese hier geschilderten Reactionen eignen sich auch zu ebenso lehrreichen als glänzenden Vorlesungsexperimenten, um den Einfluss der Natur der Medien auf die Vorgänge der Enolisation (durch Alkohole), der Conservirung der Ketoform (durch Benzol u. a. Kohlenwasserstoffe) und der Ionisation (durch Wasser) zu demonstrieren¹⁾.

Ausser Hrn. Dr. van Oordt und Frl. Signe M. Malmgren hat sich an den vorstehend beschriebenen Versuchen auch Hr. Dr. A. Bühner mit vielem Geschick betheiligt.

Heidelberg, Januar 1903.

¹⁾ Vergl. J. W. Brühl: Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Zeitschr. physik. Chem. 30, 1 [1899].