

Substanz mit den Proteinstoffen oder Peptonen analog constituirt ist, halten wir nicht einmal für wahrscheinlich. Jedenfalls ist die Structur derselben nichts weniger als aufgeklärt und da das Glycylglycin, wie wir oben nachgewiesen haben, durch Trypsin nicht gespalten wird, so spricht gerade dieser Gegensatz mehr für eine structurelle Verschiedenheit zwischen den Polypeptiden und der Curtius'schen Base.

449. Signe M. Malmgren: Synthesen in der Camphergruppe
mittels Magnesiumpulvers.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juni 1903.)

Als im December 1901 Grignard's berühmte Abhandlung »Sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes etc.« in den »Ann. de Chimie et de Phys.« erschien, war ich im Privatlaboratorium des Hrn. Prof. Brühl, Heidelberg, mit einer Untersuchung der synthetischen Verwerthbarkeit des α -Monobromcamphers beschäftigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. Brühl, welcher meine Aufmerksamkeit auf das Arbeiten mit dem Bromcampher lenkte, und dessen ausgezeichneter Leitung ich die Einführung in das Studium der Campherverbindungen verdanke, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die ausserordentlichen Erfolge, welche mittels des Magnesiums durch Grignard's Arbeit in der Synthese erzielt worden waren, lockten mich, die Anwendbarkeit dieses Metalles in Combination mit dem Bromcampher zu untersuchen. Diese Arbeit ist — vollkommen unabhängig von den auf die Veranlassung von Hrn. Prof. Brühl gemachten Versuchen — im chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors als Doctoralarbeit während der Zeit vom Juni 1902 bis März 1903 ausgeführt worden.

A) Ueber die Einwirkung von Magnesiumpulver auf α -Monobromcampher.

Wenn trocknes Magnesiumpulver auf geschmolzenen Bromcampher (Schmp. 76°) bei der Wasserbadtemperatur einwirkt, findet keine Reaction statt.

Wird die Temperatur auf etwa 120° gesteigert, so tritt die Reaction äusserst heftig ein, und die Masse vertheert sofort. Aus der tiefbraunen Schmiere ist kein reines Product zu erhalten.

Löst man dagegen den Bromcampher in einem indifferenten Mittel, und lässt dann das Magnesium einwirken, so kann die Reaction je nach der Natur des Lösungsmittels und der angewandten Temperatur moderirt werden.

a) Reaction in Xylollösung. $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. Bromcampher + $\frac{1}{2}$ At.-Gew. Magnesiumpulver werden unter 100 ccm über Natrium rectificirtes Xylol, Sdp. 140–143°, gebracht und im Luftbade erhitzt. Die Reaction beginnt schon bei etwa 130–135° unter Grünlichfärbung des Xylols. Bald schlägt aber die Farbe in Braun über, und in $\frac{1}{2}$ Stunde ist alles Magnesium verbraucht. Die Masse wird noch zwei Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Die Versuche, einen Magnesiumüberschuss anzuwenden, haben gezeigt, dass auf je 1 Mol. Bromcampher nur $\frac{1}{2}$ At. Magnesium verbraucht wird. Während der Reaction findet keine Gasentwicklung statt. Nach dem Erkalten setzt sich ein dicker, tiefbrauner Syrup auf dem Kolbenboden ab, während sich das Xylol etwas heller, jedoch stark braunroth gefärbt und undurchsichtig darüber lagert.

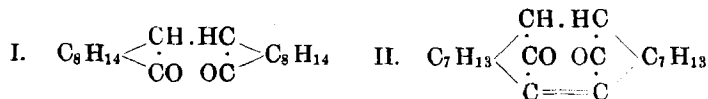
Der Kolbeninhalt wird mit angesäuertem (HCl oder H₂SO₄) Eiswasser herausgespült. Hierbei fällt ein canariengelber Niederschlag aus, welcher sich beim Schütteln wieder im Xylol löst.

Nachdem die anorganischen Theile mit dem Wasser entfernt sind, wird das Xylol im Vacuum verdunstet, wobei auch reichlich Campher mitgerissen wird. Der Xylolrückstand wird der Wasserdampfdestillation unterworfen.

In das Destillat geht viel Campher, Schmp. 175°, über.

Im Destillationsrückstande bleibt eine tiefgelbe, ölige Masse (= 10.2 g) zurück, welche zu etwa drei Vierteln krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden auf Thon vom Oel befreit, in 96-procentigem Alkohol gelöst und nach dem Versetzen der Lösung mit Wasser zur Krystallisation gestellt.

Ich vermuthete, dass man es hier mit einem Gemisch der beiden von Oddo¹⁾ durch Einwirkung des Natriums auf den Bromcampher in Toluollösung, und den später auch von den Höchster Farbwerken²⁾ auf demselben Wege erhaltenen Körpern, dem Dicumpher I und dem



$\beta\beta$ -Dicamphanhexan-1.4-dion (Oddo) II, bezw. Dicamphen-dion (Höchst), zu thun haben würde.

¹⁾ Oddo, Centralbl. 1894 I, 37; 1897 I, 601, 708, 863.

²⁾ Centralblatt 1898 I, 295.

Oddo hat diese beiden Körper durch fractionirte Krystallisation aus Benzol geschieden, während sie die Höchster Farbwerke durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol von einander trennten. Es wurde deshalb dem fractionsweisen Ausfällen der beiden Substanzen ganz besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Aus den beiden Lösungsmitteln fielen aber nur gelbe Blättchen aus.

Dieselben wurden aus einem Ueberschusse von niedrig siedendem Ligroïn in schönen, gelben, bis 2 cm langen, flachprismatischen Nadeln erhalten. Der Schmp. 192—193° blieb constant.

Aus den sämtlichen Mutterlaugen erhielt ich nur eine kleine Menge 2—4° niedriger schmelzender, ähnlicher Krystalle, aber keinen Dicumpher.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 51 pCt. der theoretischen.

Die gelben Nadeln lösen sich ziemlich leicht in allen gewöhnlichen organischen Solventien. Sie sind sowohl in kaltem wie auch in siedendem Ligroïn schwer löslich. Aus verdünnter Essigsäure erhält man schöne glänzende Schuppen.

1. Aus Ligroïn erhaltene Nadeln, Schmp. 192—193°.

0.3465 g Sbst.: 1.0200 g CO₂, 0.2945 g H₂O.

2. Aus verdünnter Essigsäure erhaltene Schuppen, Schmp. 192—193°.

0.2547 g Sbst.: 0.7470 g CO₂, 0.2148 g H₂O.

C₂₀H₂₈O₂. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 80.28, 79.99, » 9.54, 9.46.

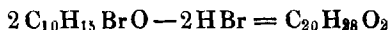
Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

0.2080 g Sbst.: 15 g Benzol, $d = 0.224^{\circ}$.

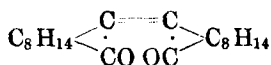
Ber. M 300. Gef. M 309.7.

Das erhaltene Product ist also seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach mit dem Oddo'schen $\beta\beta$ -Dicamphanhexan-1.4-dion sowie mit dem von den Höchster Farbwerken im D. R.-P. 94498 Dicamphendion benannten Körper identisch.

Unter Annahme der Bredt'schen Campherformel ist aber die von Oddo für diesen Körper angegebene Constitution ausgeschlossen. Derselbe entsteht offenbar in Folge einer durch den Einfluss des Magnesiums stattfindenden Abspaltung von Browasserstoff,



und lässt sich also am besten durch die Formel



ausdrücken. Wie schon Oddo nachgewiesen hat, reagirt das Dicamphendion mit Phenylhydrazin unter Bildung rothgefärbter Producte.

Der abgespaltene Bromwasserstoff setzt sich sofort mit dem Magnesium um, jedoch ohne Gasentwicklung, denn der nascirende Wasserstoff reducirt durch eine gleichzeitig verlaufende Reaction den Bromcampher zu Campher. Aus der Abspaltung von HBr erklärt sich auch die Farbe der Reaktionsmasse.

Ausser dem Campher und dem Dicumphenon habe ich bei dieser Reaction nur minimale Spuren (0.1–0.3 pCt.) eines gelben, zähen Oeles erhalten. Dieses Oel kann mittels Natronlauge, nach dem ersten Behandeln der Reaktionsmasse mit Eiswasser, ausgeschüttelt werden. Der Körper ist also eine Säure; er giebt mit FeCl_3 eine starke, schmutzig violette Farbenreaction. Dieselbe Substanz tritt auch bei allen später zu erwähnenden Reactionen des Magnesiums mit Bromcampher auf, und ich bin der Ansicht, dass ihre Entstehung auf irgend eine den Reagentien anhaftende Verunreinigung zurückzuführen ist¹⁾.

b) Beim Arbeiten in wasserfreier Toluollösung bei 110° habe ich unter denselben Bedingungen, neben 50 pCt. Campher und 44 pCt. Dicumphenon, auch den Dicumpher in den alkoholischen Mutterlängen des Dicumphenons nachweisen können. Derselbe entsteht aber nur in sehr kleiner Menge. Bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. (= 23.1 g) Bromcampher und $\frac{1}{20}$ At.-Gew. Magnesium (1.2 g) erhielt ich gerade die für eine Analyse nöthige Menge an reiner, bei 163–164° schmelzender Substanz.

Die Analyse des aus 70-procentigem Alkohol in Nadeln krystallisirenden Körpers ergab:

0.3622 g Sbst.: 1.0545 g CO_2 , 0.3255 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Ber. C 79.47, H 9.93.

Gef. » 79.40, » 10.08.

c) In wasserfreier Benzollösung tritt nach 12-stündigem Erhitzen auf dem kochenden Wasserbade keine Reaction ein.

d) In absolutem Aether schliesslich ist »die Grignard'sche Reaction« der Hauptvorgang.

$\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$ (= 23.1 g) + $\frac{1}{10}$ At.-Gew. Mg (= 2.4 g) werden in einen $\frac{3}{4}$ L fassenden Rundkolben gebracht, 150–200 ccm absoluter Aether zugefügt, und das Gemenge sofort auf das bereits auf etwa 50° erwärmte Wasserbad, mit Rückflusskühler unter Chlorcalciumverschluss, gestellt. Es ist hier gleich hervorzuheben, dass der vollkommenen Abwesenheit von Feuchtigkeit sowohl in den Reagentien, wie auch in den Apparaten, die äusserste Sorgfalt gewidmet werden muss.

¹⁾ Das Magnesium, welches ich bei allen diesen Versuchen angewandt habe, enthielt 99.2–99.6 pCt. Magnesium.

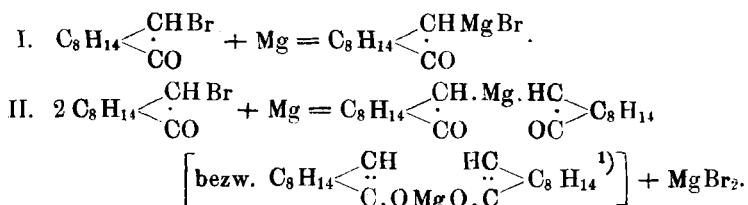
Der Aether geräth in's Sieden, die Reaction tritt augenblicklich — häufig mit grosser Heftigkeit — ein; sie erfordert deshalb, besonders während der ersten 10 Minuten, stetige Ueberwachung.

Ohne gelindes Vorwärmen auf die Siedetemperatur des Lösungsmittels scheint jedoch auch nach mehrtägigem Stehen keine Reaction einzutreten.

Zunächst kann in der schäumenden Masse nur eine schwache Bläulichfärbung des Aethers beobachtet werden. Bald beginnt aber die Ausscheidung eines milchweissen, leichten, feinvertheilten Niederschlages, wobei dann die Reaction ruhiger wird. In $\frac{1}{2}$ Stunde ist sie beendet, und es sind dann nur noch Spuren Magnesium intact geblieben. Nach 2—3-stündigem Erhitzen ist überhaupt kein Magnesium mehr sichtbar; man lässt nun erkalten.

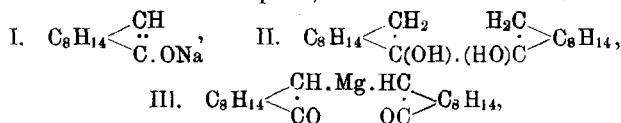
Die Menge des weissen, äusserst fein vertheilten Niederschlages entspricht kaum der Hälfte der angewandten Reagentien; seine leichte, lockere Natur verräth auch, dass man es hier nicht mit $MgBr_2$ allein zu thun hat.

Für den Verlauf der Reaction zwischen 1 Mol. Bromcampher und 1 Atom Magnesium sind nun theoretisch zwei Möglichkeiten vorhanden:



Die erste Gleichung würde der Grignard'schen Reaction entsprechen, die zweite setzt die Bildung eines dem Natriumcampher analogen Magnesiumcamphers voraus.

¹⁾ Nach den Untersuchungen Beckmann's (diese Berichte 22, 912 [1889]; Ann. d. Chem. 266, 1) ist wohl kaum zweifelhaft, dass von den beiden möglichen Formeln des Natriumcamphers, die Enolformel I als die richtige ange-



sehen werden muss. Als Hauptbeweis für dieselbe darf die Entstehung des Pinakons II gelten.

Wie ich weiter unten zeigen werde, habe ich aber aus dem Magnesiumcampher kein Pinakon erhalten, sondern nur den Dicampher. Darum ziehe ich es im Folgenden vor, die am nächsten liegende Ketonformel III für den Magnesiumcampher zu benutzen, ohne jedoch damit die Möglichkeit einer Enolformel ausschliessen zu wollen.

Grignard giebt von den im absoluten Aether erzeugten Magnesiumalkylhalogenen an, dass sie im Aether gelöst bleiben. Von den Magnesiumalkylen dagegen weiss man, nach Löhr¹⁾ und Fleck²⁾, dass sie in Aether unlöslich sind. Auch der Natriumcampher fällt aus Aether aus, und in jedem Falle bleibt etwa entstehendes Magnesiumbromid nicht in Lösung.

Es ist also wahrscheinlich, dass, wenn Magnesiumbromcampher entstanden ist, sich derselbe in Lösung befinden wird. Wenn dagegen Magnesiumcampher und Magnesiumbromid gebildet worden sind, so müssen sie aller Wahrscheinlichkeit nach in dem Niederschlage gesucht werden.

Ich hoffte zunächst, durch die directe Untersuchung der entstandenen Producte über den Reactionsverlauf entscheiden zu können, und schlug daher folgendes Verfahren ein.

Die nach dem Erkalten des Reactionsgemisches erhaltene klare Aetherschicht wird so schnell wie nur möglich bei trockner Zimmerluft durch ein von Feuchtigkeit sorgfältig befreites, im Deckeltrichter befindliches Faltenfilter direct in einen Exsiccator filtrirt. Der Niederschlag wird mit absolutem Aether auf das Filter gespült und einige Male nachgewaschen. Der Trichter mit dem Niederschlage wird abgehoben und der Aether über Natronkalk durch Evacuiren verjagt. Der Exsiccator muss gut von der Wasserstrahlpumpe durch eine lange Chlorcalciumröhre isolirt werden.

Es ist nun selbstverständlich, dass diese Trennung der Reactionsproducte, so einfach sie auch erscheint, eine sehr difficile Manipulation ist, denn man kann sowohl vom Magnesiumbromcampher wie auch vom Magnesiumcampher voraussehen, dass sie leicht durch Luftfeuchtigkeit und Kohlensäure zersetzt werden. In der ätherischen Lösung, welche sich schon beim geringsten Zutritt von Feuchtigkeit trübt, hat man jedoch einen empfindlichen Indicator für das Gelingen der Operation. Ich habe daher dieser Trennung durch einfaches Abfiltriren den Vorzug gegeben³⁾.

Der ätherlösliche Theil. Nachdem alles Lösungsmittel verjagt zu sein scheint, hat der Rückstand das Aussehen eines dicken, durchsichtigen Syrups, welcher fast immer durch die bei der Reaction entstandene, schon erwähnte, gelbe Substanz schwach gefärbt ist.

Eine Probe löst sich noch in absolutem Aether. Wird aber 12 Stunden lang evacuirt, so erstarrt dieser Rückstand zu einer harten,

¹⁾ Löhr, Ann. d. Chem. 261, 48. ²⁾ Fleck, Ann. d. Chem. 276, 129.

³⁾ Man kann auch so verfahren, dass man für die Reaction einen doppelt tubulirten Kolben benutzt und dann den Aether direct in dem Exsiccator überpumpt, ohne dass derselbe mit der äusseren Luft in Berührung kommt.

glasartigen Masse, welche sich mit dem Spatel zu einem weissen, un-
deutlich krystallinischen Pulver aufkratzen lässt.

Dieses Pulver hat die Löslichkeit in Aether total verloren, es ist
auch weder in der Fleck'schen Mischung von absolutem Aether und
Benzol¹⁾, noch in anderen indifferenten Solventien (Ligroin, Toluol,
Xylol, Chloroform, Methylal und Anilin) löslich. Seine Menge be-
trägt 19.8 g, d. h. durchschnittlich 60 pCt. der Summe des angewandten
Bromcamphers und Magnesiums + $\frac{1}{10}$ Mol. Aether. Das Pulver scheint
beim Aufbewahren im Exsiccator keine merkbare Veränderung zu er-
leiden.

I. Mg. 0.3682 g Sbst.: 0.1230 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.2808 g Sbst.: 0.0920 g
 $Mg_2P_2O_7$.

$C_{10}H_{15}MgBrO + (C_2H_5)_2O$. Ber. Mg 7.40. Gef. Mg 7.31, 7.17.

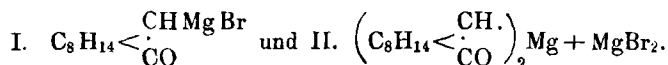
II. Br. 0.8463 g Sbst.: 0.4798 g AgBr. — 0.4258 g Sbst.: 0.2414 g
AgBr.

$C_{10}H_{15}MgBrO + (C_2H_5)_2O$. Ber. Br 24.28. Gef. Br 24.13, 24.12.

III. C, H. 0.1541 g Sbst.: 0.2872 g CO_2 , 0.1030 g H_2O . — 0.2106 g Sbst.
0.3900 g CO_2 , 0.1435 g H_2O .

$C_{10}H_{15}MgBrO + (C_2H_5)_2O$. Ber. C 51.01, H 7.59.
Gef. » 50.83, 50.51, » 7.50, 7.64.

Bei den beiden Möglichkeiten des Reactionsverlaufes stellen nun
die Producte des einen die molekulare Verdoppelung des Productes
des anderen dar:



Was man auch vom Magnesiumcampher voraussetzen möge, das
Magnesiumbromid ist in absolutem Aether unlöslich. Da die Ana-
lysenzahlen jedoch auf das Atomverhältniss



hinweisen, bleibt nur die Möglichkeit übrig, dass in der Aetherlösung
der Magnesiumbromcampher I vorhanden ist.

Eine Molekulargewichtsbestimmung hätte die Frage positiver ent-
scheiden können. Dieselbe scheiterte aber an der Unlöslichkeit des
betreffenden Körpers in allen Medien; ebenso konnte eine Dampf-
dichtebestimmung der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers halber
schon bei niedrigen Temperaturen nicht ausgeführt werden.

Der Niederschlag erscheint nach einigen Stunden im Vacuum
als ein grauweisses, feines Pulver von homogenem Aussehen. Seine
Menge beträgt 10.1 g, also durchschnittlich 40 pCt. der Summe des
angewandten $C_{10}H_{15}BrO + Mg$.

¹⁾ Fleck, Ann. d. Chem. 276, 139.

Dieses Pulver nimmt nach mehrtägigem Aufbewahren im Exsiccator über Natronkalk oder Schwefelsäure Camphergeruch an, und nach einigen Wochen wird sublimirter Campher auf den Exsiccatorwänden beobachtet. Man thut gut, den Niederschlag möglichst bald nach dem Abfiltriren und Befreien vom Aether zu analysiren.

I. Mg. 0.3410 g Sbst.: 0.1530 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.3125 g Sbst.: 0.1375 g $Mg_2P_2O_7$.

$(C_{10}H_{15}O_2)_2Mg + MgBr_2$. Ber. Mg 9.54. Gef. Mg 9.82, 9.63.

II. Br. 0.5631 g Sbst.: 0.4220 g AgBr. — 0.6020 g Sbst.: 0.4400 g AgBr.

$(C_{10}H_{15}O_2)_2Mg + MgBr_2$. Ber. Br 31.32. Gef. Br 31.45, 31.09.

III. C, H. 0.1661 g Sbst.: 0.2830 g CO_2 , 0.0924 g H_2O . — 0.4602 g Sbst.: 0.7863 g CO_2 , 0.2370 g H_2O .

$(C_{10}H_{15}O_2)_2Mg + MgBr_2$. Ber. C 46.99, H 5.87.

Gef. » 46.47, 46.60, » 6.24, 5.78.

Diese Zahlen setzen die Formel



voraus, welche unter Bezugnahme auf das oben Gesagte, nur entsprechend II als Summe von Magnesiumcampher + Magnesiumbromid gedeutet werden kann.

Auch in diesem Falle musste auf eine Molekulargewichtsbestimmung verzichtet werden, denn das weissgraue Pulver ist in keinem Medium löslich. Schon bei 50° giebt dasselbe Campher ab, und über 100° beginnt der Zerfall des Kernes unter Entwicklung von braunen Dämpfen, Phenol und Carvacrolgeruch und unter Verkohlung.

Grignard sowie Blaise geben von der Reaction zwischen Magnesium und Halogenalkyl in absolutem Aether an, dass sie launisch verläuft.

Ueber die Abweichungen der jetzt zu besprechenden Reaction von der allgemeinen Regel weise ich auf die Originalabhandlung¹⁾ hin.

Um den positiven Beweis für die Zusammensetzung der Reactionproducte zu erhalten, wandte ich mich dem Studium ihrer Reactionen zu.

Zunächst war ihr Verhalten gegen

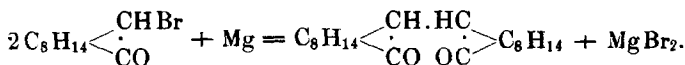
Wasser

zu untersuchen.

1. Das weisse, aus der Aetherlösung erhaltene Pulver reagirt nur langsam mit kaltem Wasser. Erst nach einige Stunden langem Stehen und oftmaligem Umschütteln zersetzt es sich in Campher und basische Magnesiumsalze.

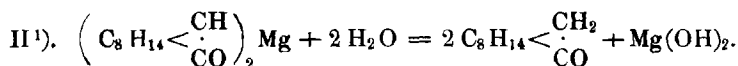
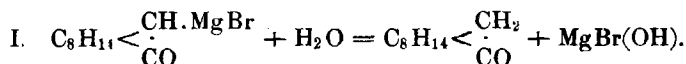
¹⁾ Malmgren: Synthesen vermittels Bromcamphers und Magnesiums. Akad. Abh. Helsingfors, Mai 1903.

Auch der Dicumpher kann spurenweise nachgewiesen werden. Seine Entstehung beruht offenbar auf einer bei der Einwirkung des Magnesiums auf Bromcumpher stattfindenden Nebenreaction im Sinne der Würtz'schen Reaction:



Diese Nebenreaction ist auch von Grignard bei den von ihm untersuchten Substanzen beobachtet worden, welcher fand, dass dieselbe um so beträchtlicher wird, je grösser das von dem Halogen gebundene Alkyl ist. Die Zahlen schwanken zwischen unbedeutenden Mengen und 50 pCt. Beim Bromcumpher beträgt sie nicht mehr als höchstens 0.8 pCt.

Die Entstehung des Cumphers bei der Einwirkung des Wassers lässt sich ebenso gut nach der einen wie nach der anderen Formel erklären:



2. Der im Exsiccator aufbewahrte Niederschlag wird, wie es scheint, von kaltem Wasser zunächst garnicht angegriffen. Die Reaction findet dann aber sehr langsam unter Gasentwicklung statt. Sie wird durch Erwärmen beschleunigt, und das entweichende Gas, über alkoholischer Kalilauge aufgesammelt, brennt mit farbloser Flamme. Dieses Gas kann nichts anderes als Wasserstoff sein, denn die rückständige Masse liefert beim Destilliren im Wasserdampfströme, neben Cumpher vom Schmp. 173.8°, etwa 65 pCt. Dicumpher.

Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Dicumphers, Schmp. 163—164°.

0.3577 g Subst.: 1.0398 g CO₂, 0.3145 g H₂O.

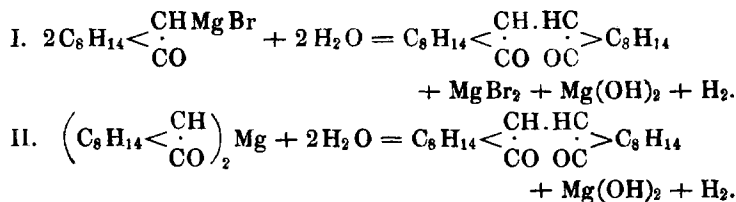
C₂₀H₃₀O₂. Ber. C 79.47, H 9.93.

Gef. » 79.28, » 9.87.

Lässt man aber die Reaction in aller Ruhe bei Zimmertemperatur vor sich gehen, so erhält man fast keinen Cumpher, sondern nur Dicumpher.

¹⁾ Der zweite Glied der Summe (C₁₀H₁₅O)₂Mg + MgBr₂ wird überall in den Reaktionsgleichungen ausgelassen, weil sich ja das MgBr₂ an der Reaction nicht theiligt.

Auch die Entstehung des Dicumphers kann durch die beiden Formeln

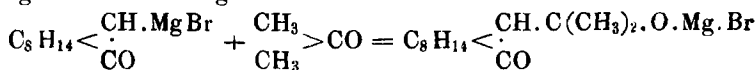


erklärt werden.

Das Verhalten gegen Wasser lässt also keine Schlüsse über die Constitution der betreffenden Körper ziehen.

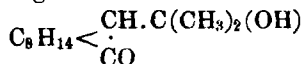
Den Beweis liefert erst die Untersuchung der verschiedenartigen Condensationsproducte, welche sowohl der Magnesiumbromcumpher als auch der Magnesiumcumpher mit verschiedenen Körperklassen zu bilden vermag. Grignard hat die Constitutionsfrage seiner Verbindungen durch die Untersuchung ihrer Reactionsproducte mit den Aldehyden ermittelt. Ich wandte mich den mit Ketonen und Benzoylchlorid erhaltenen Condensationsproducten zu.

Mit Aceton z. B. müsste der Magnesiumbromcumpher in folgender Weise reagieren:



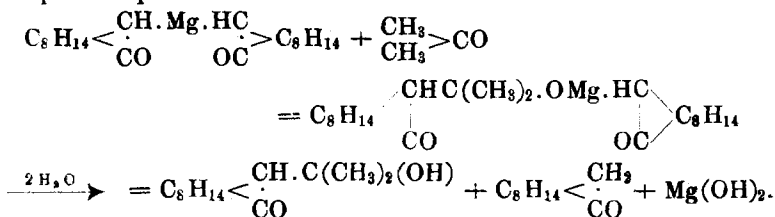
und der erhaltene Körper würde mit Wasser einen tertiären Alkohol geben.

Diese Reaction findet in der That für den ätherlöslichen Theil der Producte aus Bromcumpher und Magnesium in Aether statt, denn wenn man nach vollzogener Reaction zwischen Bromcumpher + Magnesium + Aether vom Niederschlage den Aether trennt und in denselben trockenes Aceton eintropfen lässt, so bleibt das Condensationsproduct in dem Aether gelöst und liefert beim Verarbeiten das Carbinol



sowie nebenbei ein Wasserabspaltungsproduct desselben.

Der Magnesiumcumpher dagegen müsste mit dem Aceton bei darauffolgender Berührung mit Wasser die Hälfte seines Moleküls als Cumpher abspalten:



Bekanntlich greifen aber die Reactionen Butlerow's und Freund's in einander ein. Auch bei den jetzt zu besprechenden Vorgängen kann unter gewissen Bedingungen aus dem ätherlöslichen Theile etwas Benzoylcampher gewonnen werden, jedoch nur als Nebenproduct. Aus dem Niederschlage dagegen wurde nie Carbinol erhalten.

Aus diesen Thatsachen geht also hervor, dass bei der Reaction zwischen Bromcampher + Magnesium + Aether ein Magnesiumbromcampher entsteht, und dass derselbe in der Lösung bleibt. Nebenbei bildet sich aber auch der Magnesiumcampher zu etwa 40 pCt. der Summe des Bromcamphers und Magnesiums, und dieser Körper fällt zusammen mit Magnesiumbromid aus der Lösung aus.

Ueber die Rolle des Aethers bei dieser Reaction habe ich folgende Beobachtungen gemacht.

Wie schon gesagt, findet die Reaction in absolutem Benzol nicht statt. Sie ist auch weder in Aceton noch in leichtflüchtigem (Sdp. bis 60°) Ligroïn hervorzubringen.

Allein der Fall mit dem Aceton ist genügend, um zu beweisen, dass bei dem Reactionsvorgang der absolute Aether nicht nur ein gewöhnliches Lösungsmittel ist. Denn während die im Aether erzeugten Producte momentan mit dem Aceton reagiren, ist ohne den Aether keine Einwirkung der drei Körper Bromcampher, Magnesium und Aceton auf einander möglich.

Bei der Charakteristik des ätherlöslichen Theiles habe ich ein Stadium nach dem Verjagen des Lösungsmittels erwähnt, bei welchem sich der Rückstand noch in Aether löst. Wurde aber noch 12 Stunden (oder länger) evacuirt, so veränderte die Masse ihr Aussehen und verlor die Löslichkeit.

In den Analysenzahlen dieses Rückstandes integrierte noch ein Aethermolekül. Die Versuche, diesen Aether durch Erwärmen im Vacuum zu eliminiren, scheiterten an dem Zerfall der Substanz.

Diese Thatsachen müssen nun zu der Schlussfolgerung leiten, dass der Aether an der Entstehung des Magnesiumbromcamphers constitutiv theilnimmt. Die Löslichkeit der Masse des ersten Stadiums beruht vielleicht auf noch anwesendem Aether. Das letzte Aethermolekül dagegen, welches weder durch Evacuiren des Exsiccators noch durch Hitze entfernt werden kann, würde eine constitutive Function tragen.

Diese Behauptung erhält einen Beweis dadurch, dass auch in Anisol bei Siedetemperatur des Wasserbades dieselbe Reaction stattfindet.

Würde man vielleicht in Uebereinstimmung mit der von Baeyer-Villiger'schen¹⁾ Theorie annehmen können, dass in dem jetzt zu besprechenden Falle das letzte, durch die Analyse nachgewiesene Aethermolekül durch eine Formel



zu erklären wäre?

Auch bei der Bildung des Magnesiumcamphers unter Abspaltung von Magnesiumbromid muss wohl der Aether irgend eine Rolle spielen, denn diese Reaction findet ebenso wenig wie die erstgenannte in den Kohlenwasserstoffen und in Aceton statt. In den bei diesem Vorgange entstehenden Producten habe ich jedoch keinen Aether nachweisen können.

Wenn man die Ergebnisse dieser Versuche über die Einwirkung des Magnesiums auf Bromcampher zusammenstellt, so ergibt sich folgende allgemeine Regel:

Bei einer höheren Temperatur als der Siedetemperatur des Xylols geht die Reaction unter Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich; bei einer etwa niedrigeren Temperatur, z. B. bei der Siedetemperatur des Toluols erleidet zwar die Hauptmenge des Bromcamphers eine Bromwasserstoffabspaltung, es kann aber auch ein Stadium, wo nur das Brom vom Magnesium gebunden wird, festgehalten werden. In Benzol sowie Ligroin findet keine Reaction statt, und in absoluter Aetherlösung verläuft dieselbe schliesslich unter Mitwirkung des Lösungsmittels in dem Grignard'schen Sinne, wobei auch Magnesiumcampher und Magnesiumbromid gebildet werden.

In diesen »Berichten« 36, 668 [1903] hat Prof. Brühl mitgeteilt, dass ich bei der »Grignard'schen Reaction am Bromcampher« eine Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung von Campher, Borneol, Campherpinakon und Dicumphochinon nebst dessen Reductionsproducten erhalten habe.

Dies stimmt mit meinen Resultaten nicht überein, und ich möchte nochmals betonen, dass ich »die Grignard'sche Reaction am Bromcampher« nicht im Laboratorium Brühl, sondern im Universitätslaboratorium Helsingfors in der Zeit Juni — Juli 1902 untersucht habe.

B. Vermittelt der Reactionsproducte ausgeführte Synthesen.

Die nach der Einwirkung von Magnesiumpulver auf α -Monobromcampher in absoluter Aetherlösung entstandenen Producte besitzen ein

¹⁾ v. Baeyer, Villiger, diese Berichte 35, 1201 [1902].

ausserordentliches Reactionsvermögen. Sie lassen sich momentan mit Repräsentanten der verschiedensten Körperklassen condensiren und liefern gewöhnlich gut charakterisirte Producte in hohen Ausbeuten.

In den meisten Fällen habe ich zunächst die Reaction zwischen dem Bromcampher und Magnesium in Aether vor sich gehen lassen, und darauf den zu condensirenden Körper in absoluter Aetherlösung sowohl bei Zimmertemperatur als auch, wenn es erforderlich war, unter Abkühlung hinzugefügt¹⁾.

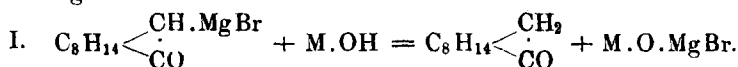
Nachdem die erste Reaction vorüber war, wurde das Reactionsgemisch noch mehrere Stunden lang, gewöhnlich über Nacht, bei gelindem Sieden des Lösungsmittels auf dem Wasserbade erhalten. Ein längeres Nachwärmen scheint stets für die Ausbeute nützlich zu sein.

Die Reactionsmasse wird dann mit angesäuertem (Salzsäure oder Schwefelsäure) Eiswasser zwecks Entfernung der anorganischen Theile behandelt. Der Aether wird mit Sodalösung oder Natronlauge, oder mit beiden nach einander durchgeschüttelt, damit die in Alkalien löslichen Reactionsproducte, — wenn solche gebildet worden sind, — fortgeschafft werden, darauf nachgewaschen und abdestillirt. Der Rückstand wird der Wasserdampfdestillation unterworfen.

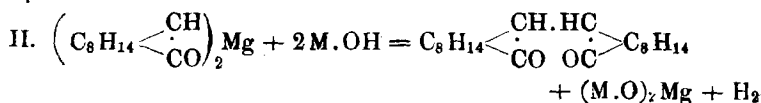
Es geht dann gewöhnlich nichts anderes als Campher über, während das Condensationsproduct bezw. eines derselben zurückbleibt.

Bezüglich der Reaction mit Alkoholen und organischen Säuren vom Typus M.OH habe ich analoge Resultate wie Tissier und Grignard²⁾ erhalten.

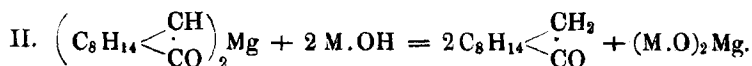
Der im Aether gelöste Magnesiumbromcampher reagirt nach der Gleichung:



Der Niederschlag vom Magnesiumcampher und Magnesiumbromid giebt aus seinem reactiven Bestandtheil sowohl Dicampher als auch Campher:



und



¹⁾ Ich habe denselben immer im Verhältniss 1:1 zu dem Bromcampher angewandt und die erhaltenen Ausbeuten auf die Menge des Bromcamphers berechnet.

²⁾ Tissier und Grignard, Compt. rend. 132, 835.

In diesen Formeln ist M entweder als Wasserstoff, Alkoholradical oder Säureradical aufzufassen.

Reaction mit Kohlensäure.

Wendet man bei der Reaction zwischen Bromcampher und Magnesium in Aether einen doppelt tubulirten Kolben an und leitet, nachdem sie beendet ist, unter Erwärmen einen lebhaften Strom von trockener Kohlensäure in das Reaktionsgemisch ein, so findet eine Addition von Kohlensäure unter Ausscheidung eines reichlichen Niederschlages statt.

In die Producte aus $\frac{1}{10}$ Mol. Gew. Bromcampher (23.1 g) und $\frac{1}{10}$ At.-Gew. Magnesium (= 2.4 g) in 200 ccm absolutem Aether habe ich 5 Stdn Kohlensäure eingeleitet, indem gleichzeitig auf dem Wasserbade der Aether bei Siedetemperatur erhalten wurde. Man lässt dann noch im Kohlensäurestrome erkalten, spült die Masse mit durch Salzsäure angesäuertem Eiswasser aus dem Kolben heraus, trennt die klare Aetherschicht im Scheidetrichter und extrahirt sie mit 10 procentiger Natronlauge.

Der Aether enthält nur Campher und Dicampher, welche durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden. Der rohe Campher schmolz bei 172.5° , der Dicampher wurde nach einmaligem Umkrystallisiren aus 80-procentigem Alkohol rein erhalten. (Schmp. $163 - 164^{\circ}$.)

Die alkalische Lösung gab nach dem Verjagen des Aethers im Luftstrom, Filtriren und Ansäuern (Salzsäure) einen Niederschlag, welcher roh getrocknet 5.2 g wog. Dieser Niederschlag ist die Camphocarbonsäure. Aus 70-procentigem Alkohol krystallisirt sie in feinen Nadeln vom Schmp. 129° aus. Bei der Schmelztemperatur wird die charakteristische Kohlensäureabspaltung beobachtet. Eisenchlorid giebt die bekannte blaue Farbenreaction.

0.1733 g Sbst.: 0.4270 g CO_2 , 0.1288 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 67.35, H 8.16.

Gef. » 67.19, » 8.34.

Das rohe Reactionsproduct wird mit alkoholischer Salzsäure verestert, und man erhält den bei $151 - 152^{\circ}$ (12 mm) überdestillirenden Camphocarbonsäureäthylester.

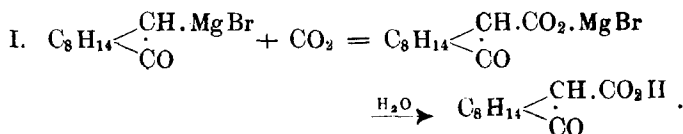
Weil ich hierin eine bequeme Laboratoriumsmethode zur Darstellung kleinerer Quantitäten der Säure sah, so versuchte ich, die Ausbeute dadurch zu erhöhen, dass ich (gemäss den Brühl'schen Angaben¹⁾ betreffs der Darstellung der Camphocarbonsäure aus Campher,

¹⁾ Brühl, diese Berichte 24, 3382 [1891].

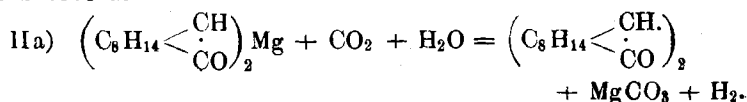
Natrium und Kohlensäure) schon während der Reaction zwischen dem Bromcampher und dem Magnesium Kohlendioxyd einleitete.

Man erhält alsdann zwar einen sehr verzögerten Reactionsverlauf, aber eine etwa 11 pCt. höhere Ausbeute an Säure. Die übrigen Reactionsproducte sind sonst dieselben, nur kann constatirt werden, dass die erhöhte Säureausbeute auf Kosten des Dicumphers entstanden ist.

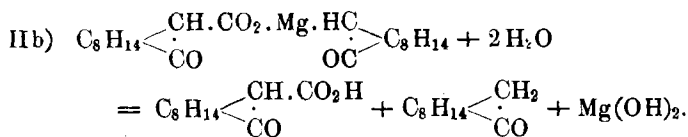
Die Vorgänge sind also die folgenden:



Der Magnesiumcumpher bleibt zum grösseren Theil intact und giebt beim Versetzen der mit Kohlensäure übersättigten Reactions-
masse mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung Dicumpher und Magnesiumcarbonat:



Oder man erhält, wie im letzteren Falle, wenn Kohlensäure gleichzeitig eingeleitet wird, neben MgBr₂ den Körper IIb, welcher in Berührung mit angesäuertem Wasser den an Magnesium gebundenen Campherkernel als Campher abspaltet:



Den Vorversuch dieser Synthese habe ich in Brühl's Laboratorium zu Heidelberg im Februar 1902 angestellt. Die Reactionsvorgänge habe ich im Juli desselben Jahres in Helsingfors untersucht. Ich erwähne dies, da Hr. Zelinsky seine »Neue Synthese der Camphocarbonsäure« (diese Berichte 36, 208 [1903]) zwei Monate später publicirte, nachdem ich in einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 35, 3910 [1902]) gesagt hatte, dass ich das Gebiet der Reaction zwischen Bromcampher und Magnesium bearbeite.

Als Zelinsky's Notiz erschien, war mir die Theorie dieser Synthese schon längst bekannt, und hatte ich ausserdem diese Darstellungsmethode für die Camphocarbonsäure bereits mehrfach benutzt. Ich sah aber gleich ein, dass meine Darstellungsweise mit der elf Jahre älteren und billigeren Brühl'schen Methode¹⁾ ausserhalb der

¹⁾ Brühl, diese Berichte 24, 3382 [1891].

Laboratoriumspraxis nicht concurriren konnte; überdies war ich, da meine Untersuchung als Dissertation verwendet werden sollte, verhindert, von derselben mehr als gerade nöthig zu publiciren.

Dass aber Hr. Prof. Brühl auf Grund meiner Resultate, wie er angeibt, sich über diese Sache äusserte (diese Berichte 36, 668 [1903]), hat mich gewundert; ich sehe mich leider auch an dieser Stelle gezwungen, die mangelnde Uebereinstimmung der von Prof. Brühl auf meinen Namen bezogenen Angaben mit meinen factischen Resultaten zu constatiren.

Condensation mit Alkylhalogenen.

Wenn man ein Alkylhalogenid vom Typus $R.X$ auf die zu besprechenden Reactionsproducte einwirken lässt, so sollte man die Entstehung eines homologen Camphers, C_8H_{14} $\left\langle \begin{array}{l} CH.R \\ CO \end{array} \right.$, erwarten.

Wiederholte Versuche mit verschiedenen Alkylhalogeniden, haben indessen gezeigt, dass weder der Magnesiumbromcampher in Aetherlösung, noch der Magnesiumcampher mit diesen Körpern reagirt.

Lässt man dagegen 1 At.-Gew. Magnesium auf ein gleichzeitig in Aether gelöstes Mol.-Gew. Bromcampher und 1 Mol.-Gew. Alkylhalogenid einwirken, so tritt sofort, bisweilen schon ohne Vorwärmen, eine heftige Reaction ein.

Wenn dieselbe angefangen hat, geht sie durch eigene Wärme weiter; bei dem Methyl-, Aethyl- und Propyl-Jodid muss sogar abgekühlt werden.

Nach beendigter Reaction und darauf folgendem Stehen über Nacht liegt auf dem Kolbenboden ein zähes, grünliches Oel, welches bisweilen — bei der Anwendung einer kleineren Aethermenge — krystallinisch erstarrt. Ueber demselben befindet sich der etwas grünliche, klare Aether.

Bei Anwendung von Methyl-, Aethyl- und Propyl-Jodid sowie auch nach Isoamylbromid (Sdp. 117—118°) und Benzylchlorid erhielt ich immer dasselbe Product, welches nach dem Verarbeiten der Reactionsmasse in der auf S. 2621 angegebenen Weise, im Destillationsrückstande zurückbleibt. Dasselbe stellt eine farblose, krystallinische, zu steinharten Klumpen zusammengeballte Masse dar, welche aus 70-procentigem Alkohol in Sterncomplexen von halbcenimeter langen Nadeln, Schmp. 151°, ausfällt. Die Ausbeute beträgt bei Anwendung von Methyljodid 100 pCt. des angewandten Bromcamphers, bei Aethyljodid durchschnittlich 84 pCt. In beiden Fällen entweicht ausserdem beim Reactionsvorgange ein brennbares Gas, welches dem Geruche sowie der Analogie nach nur das entsprechende Alkylbromid sein kann. Beim Arbeiten mit Propyljodid wurde etwa dieselbe Menge

des weissen, krystallinischen Körpers wie beim Aethyljodid-Versuch isolirt, und nebenbei eine beträchtliche Menge Propylbromid (Sdp. 70—71°).

Das Isoamylbromid und Benzylchlorid ergaben 60 bezw. 50 pCt. desselben festen Körpers; im ersteren Falle wurde fast die angewandte Menge des Bromids zurückgewonnen, im zweiten erhielt man neben Dibenzyl (Schmp. 52°) auch Benzylbromid (Sdp. 210°). Bei wachsender Alkylgruppe des Alkylhalogens findet daneben auch eine Bildung von Campher statt.

Analysen des krystallinischen, bei 151° schmelzenden Productes:

Aus 1. CH₃J. 0.2740 g Sbst.: 0.7950 g CO₂, 0.2540 g H₂O.

» 2. C₂H₅J. 0.1943 g » : 0.5640 g » , 0.1828 g »

» 3. norm. C₃H₇J. 0.2097 g Sbst.: 0.6075 g CO₂, 0.1971 g H₂O.

» 4. C₆H₅.CH₂Cl. 0.1895 g » : 0.5510 g » , 0.1766 g »

(C₁₀H₁₆O)x. Ber. C 78.95. Gef. 1. C 79.13, 2. 79.11, 3. 79.01, 4. 79.29.
» H 10.53. » H 10.43, 10.53, 10.55, 10.46.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Aus 1. CH₃J. 0.3080 g Sbst.: 15 g Benzol $\Delta = 0.345^{\circ}$.

» 2. C₃H₇J. 0.2305 g » : 15 g » $\Delta = 0.264^{\circ}$.

» 3. C₆H₅.CH₂Cl. 0.2318 g » : 15 g » $\Delta = 0.260^{\circ}$.

(C₁₀H₁₆O)₂. Ber. M 304. Gef. M 1. 297.6, 2. 290.9, 3. 297.0.

Dieser Körper (C₁₀H₁₆O)₂ reagirt nicht mit Hydroxylamin, er besitzt also keine Carbonylgruppen. Die Kaliumpermanganat- und Bromproben ergeben, dass keine Doppelbindung vorhanden ist. Auf Grund aller dieser Thatsachen schliesse ich, dass hier das Dicampherpinakon, C₈H₁₄ $\begin{matrix} \text{CH} & \text{---} & \text{HC} \\ \diagdown & & / \\ \text{C}(\text{OH}) & \text{---} & \text{C} \end{matrix}> \text{C}_8\text{H}_{14}$, vorliegt.

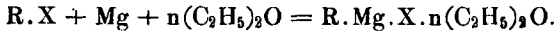
Das Dicampherpinakon ist in siedendem Alkohol, in Aether, Benzol, Aceton und Chloroform sehr löslich und fällt aus diesen Solventien in flachprismatischen Nadeln aus. In Ligroin löst es sich schwerer und wird hieraus bei mässiger Verdünnung in blumenkohl-ähnlichen Flocken, bei starker Verdünnung entweder in feinen gewirnten Nadeln, oder auch in grossen sechsseitigen Platten erhalten. Mit siedendem Essigsäureanhydrid wurde keine Reaction beobachtet. Mit Acetylchlorid findet dagegen eine Umsetzung statt; es scheint sich aber kein Diacetylderivat zu bilden. Die Reaction verläuft wahrscheinlich ähnlich wie es Beckmann¹⁾ für das Campherpinakon und das Acetylchlorid angebt.

Nach Beckmann's Angaben ist das Campherpinakon im Wasserdampfströme etwas flüchtig. Das Dicampherpinakon dagegen geht mit

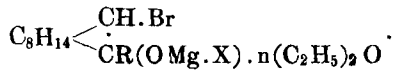
¹⁾ Beckmann, diese Berichte 27, 2348 [1894]; Ann. d. Chem. 292, 1.

den Dämpfen nicht über. Die Dicampherbindung $\langle \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{HC}\overset{\cdot}{\text{C}} \rangle$ verursacht also hier denselben Unterschied in der Flüchtigkeit der beiden Körper wie zwischen den Muttersubstanzen Campher und Dicampher. Es ist meine Absicht, auf die nähere Untersuchung des Dicampherpinakons zurückzukommen.

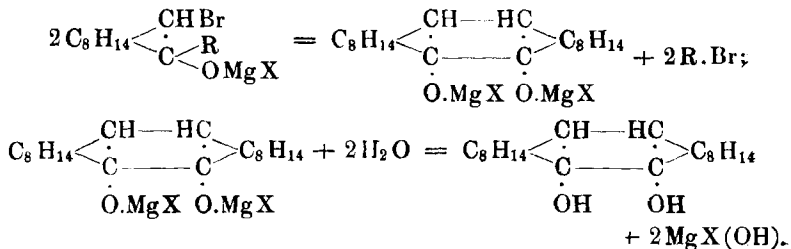
Der Reactionsverlauf scheint der folgende zu sein. Bei der Einwirkung von Magnesium auf die ätherische Lösung von Bromcampher und Alkylhalogenid findet zunächst die Grignard'sche Reaction statt:



Das gebildete Alkylmagnesiumhalogenid wirkt sofort auf den Bromcampher, und zwar in dem Sinne wie es Zelinsky für die cyclischen Ketone nachgewiesen hat:



Schon während der Reaction beginnt aber dieses Product das R. Br, unter Vereinigung zweier Campherkerne mit einander sowohl durch Pinakon- wie Dicampher-Bindung, abzuspalten.



Um die Richtigkeit dieser Theorie zu prüfen, ging ich auf das Grignard-Zelinsky'sche Gebiet ein und stellte zunächst die Verbindungen $\text{CH}_3.\text{MgJ}$ und $\text{C}_2\text{H}_5.\text{MgJ}$ in Aether dar. Zu diesen Körpern fügte ich dann den Bromcampher in Aetherlösung hinzu und erhielt genau dieselben Ergebnisse wie oben. In diesem Falle entsteht aber das Dicampherpinakon in nur kleiner Ausbeute, während der Campher als Hauptproduct auftritt.

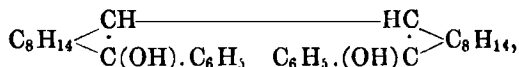
Nach der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Campher erhielt bekanntlich Zelinsky¹⁾ unter denselben Bedingungen einen bei 154—156° schmelzenden und im Wasserdampfströme flüchtigen Körper, von welchem er vermuthete, dass derselbe das Methylborneol sei. Nähere Angaben über diesen Gegenstand liegen noch nicht vor.

Das Allyljodid hat mit Bromcampher und Magnesium in Aether, ausser unangenehm riechenden und die Schleimhäute reizenden Gasen

¹⁾ Zelinsky, diese Berichte 34, 2883 [1901].

sowie Campher, auch ein grünliches, aromatisches Oel ergeben, welches ich aber bis jetzt nicht frei von Bromcampher erhielt. Dasselbe ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und destillirt fast farblos constant bei 125° (11 mm) über.

Brombenzol schliesslich reagiert unter Bildung eines Körpers



welcher bei 176° schmilzt und aus Ligroin in grossen, würfelförmigen Prismenaggregaten erhalten wird.

0.2300 g Sbst.: 0.7060 g CO₂, 0.1936 g H₂O.

(C₁₆H₂₁O)_x. Ber. C 83.84, H 9.17.

Gef. » 83.72, » 9.45.

Molekulargewichtsbestimmung.

0.1300 g Sbst.: 15 g Benzol $\Delta = 0.110$.

(C₁₆H₂₁O)₂. Ber. M 458. Gef. M 395.5.

Ausserdem werden auch, und zwar als Hauptausbeute, Campher sowie Diphenyl (Schmp. 71°) erhalten.

Bromcampher. Zwei Moleküle Bromcampher auf 1 Atom Magnesium geben keine anderen Producte als die schon bei der Einwirkung von Magnesium auf Bromcampher beschriebenen.

Condensation mit Aldehyden.

Die Umsetzung des Acetaldehyds mit der Reactionsmasse aus Bromcampher und Magnesium erfolgt mit so grosser Heftigkeit, dass der Kolben mit Eiswasser abgekühlt werden muss. Ist etwa die Hälfte der berechneten Menge (1 Mol. Aldehyd auf je 1 Mol. Bromcampher) hinzugefügt, so hat sich der Niederschlag aufgelöst, und man beobachtet nur einen grünen, im Aether suspendirten Schleim. Schon bei den nächsten Tropfen Aldehyd findet die Ausscheidung eines weissen, körnigen Niederschlages statt, und nach 24-stündigem Erwärmen ist fast die ganze Masse in einen cavernösen Niederschlag übergegangen, in dessen Cavernen noch der farblose Aether siedet. Beim Verarbeiten bemerkt man keine Gasentwicklung. Durch das angesäuerte Eiswasser färbt sich der Aether tiefroth. Diese Färbung bleibt auch nach dem Durchschwenken des Aethers mit Sodalösung bestehen.

Die Sodalösung giebt beim Ansäuern eine Trübung, deren Ursache unten erklärt wird (s. S. 2637), enthält aber keine Essigsäure.

Der rothe, klare Aether wird mit 10-procentiger Natronlauge behandelt und nachgewaschen, wobei ein grosser Theil der Reactionsausbeute in die Natronlauge übergeht; der völlig entfärbte Aether ent-

hält dann neben einer kleinen Menge Campher eine beträchtliche Quantität gewöhnlichen Aethylalkohols und dann noch den erwarteten secundären Alkohol.

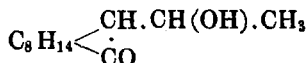
Man destillirt den Aether ab, erhöht die Temperatur, sodass aller Alkohol fortgeht, und lässt den Campher absubliren (aus $\frac{1}{10}$ g Mol.-Gew. Bromcampher erhält man etwa 2.5 g Campher). Das rückständige, schwach gelbliche Oel wird bei 223—226° und gewöhnlichem Druck (758.3 mm) überdestillirt. Dasselbe hat aber immer Spuren von intact gebliebenem Bromcampher mitgerissen. Für die Analyse habe ich dieses Oel zweimal über Natrium destillirt.

0.1642 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.1522 g H₂O. — 0.2806 g Sbst.: 0.7551 g CO₂, 0.2554 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.47, H 10.20.

Gef. » 73.41, 73.39, » 10.40, 10.21.

Man hat es somit mit dem secundären Alkohol



zu thun. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt aber kaum 12 pCt.; völlig rein habe ich nicht einmal die Hälfte erhalten.

Die tiefgelbe Natronlauge wird im Luftstrome von mitgerissenem Aether befreit, filtrirt und angesäuert (Salzsäure). Durch die Säure entsteht eine dicke Emulsion, welche nach dem Aussalzen mit Aether extrahirt wird. Dieser Aether zeigt wieder grosse Neigung, sich roth zu färben und lässt ein gelbes Oel von etwas scharfem Geruch zurück, dessen Menge durchschnittlich 64 pCt. der Ausbeute beträgt. Bei der Destillation im Vacuum geht dasselbe bei 127° (11 mm) farblos über. Der Vorlauf beträgt nur zwei oder drei Tropfen, im Rückstande verbleibt etwa dieselbe Quantität unzersetzt Product.

Das Destillat färbt sich fast sofort in der Vorlage gelblich und scheint gegen Luft ausserordentlich empfindlich zu sein. Es giebt eine starke Eisenchloridreaction, welche von kirschroth durch violett in schmutzig blauviolett übergeht.

Die Analyse ergibt, dass hier der Acetylcampher vorliegt.

0.2103 g Sbst.: 0.5721 g CO₂, 0.1743 g H₂O. — 0.2801 g Sbst.: 0.7608 g CO₂, 0.2320 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.23, H 9.28.

Gef. » 74.19, 74.07, » 9.30, 9.29.

Ich habe aber denselben Körper, bevor ich die Reaction mit den Aldehyden untersucht hatte, durch die Mitwirkung von Essigester bei der Reaction zwischen Bromcampher und Magnesium in Aether dargestellt und bei dieser Gelegenheit näher definiert (s. u.).

Der mit dem Aldehyd erhaltene Acetylcampher verhält sich in allen Hinsichten mit den später zu besprechenden ähnlich. Die Iden-

tität ist zunächst durch das Kupfersalz und die Reaction mit Hydroxylamin nachgewiesen.

Benzaldehyd. Frisch destillirter Benzaldehyd reagirt analog und kaum weniger heftig. Es scheidet sich jedoch kein Niederschlag, sondern ein dicker, grünlicher Syrup ab.

Sodalösung nimmt bei der Verarbeitung keine Benzoësäure auf, die Natronlauge enthält die halbe Menge der Ausbeute.

Im Aether verbleibt dieselbe Quantität Campher wie im vorigen Falle, eine beträchtliche Menge Benzylalkohol (Sdp. 206°), und dann noch dieselbe Substanz, welche in die Natronlauge überging. Der Aetherrückstand wird durch Wasserdampfdestillation in seine Componenten getrennt.

Die im Destillationsrückstande verbleibende, weisse, krystallinische Substanz, sowie die aus der Natronlösung beim Ansäuern (Salzsäure) erhaltene, ist reiner Benzoylcampher.

Nach einmaliger Umkrystallisation aus Ligroïn, in welchem Mittel dieser Körper mässig löslich ist, wird der von Forster¹⁾ angegebene Schmp. 88° erreicht, und man hat den Körper in sehr schönen, durchsichtigen, rhombischen Platten und Prismen erhalten. Aus heissem 80-procentigen Alkohl fällt er in prismatischen Säulen aus.

0.1406 g Sbst.: 0.4098 g CO₂, 0.0997 g H₂O. — 0.1751 g Sbst.: 0.5114 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79.69, H 7.81.

Gef. » 79.49, 79.71, » 7.96, 8.01.

Dieser Körper besitzt, so weit ich bis jetzt seine Untersuchung verfolgt habe, die von Forster angegebenen Eigenschaften. Die Eisenchloridreaction geht von roth, über violet und blau, in grün über. Der Benzoylcampher ist mit Wasserdämpfen fast garnicht flüchtig und in Sodalösung vollkommen unlöslich. In Natriumhydrat löst er sich, aber durchaus nicht so leicht wie die niedrigsten Acylcampher der Fettreihe, und nach der Extraction aus dem Reaktionsgemisch bleibt daher noch die Hälfte des Benzoylcamphers in der Aetherlösung zurück.

Wenn man darauf Rücksicht nimmt, dass der eine Campher Kern des Magnesiumcamphers für die Reaction verloren geht, so entspricht die Ausbeute an Benzoylcampher (= 86.8 pCt.) genau der theoretischen Menge.

Den secundären Alkohol, welchen man bei dieser Reaction erwarten sollte, habe ich nicht isoliren können.

Diese Ergebnisse entsprechen nun keinen bezüglich der Magnesiumalkylhaloïdreactionen bekannten Thatsachen.

¹⁾ Forster, Journ. chem. Soc. 1901, 937; 1903, 98.

Sie bieten aber eine directe Analogie mit den von Wagner¹⁾ bei der Darstellung von secundären Alkoholen aus Aldehyd und Zinkpropyl erhaltenen Resultaten. Betreffend des Reactionsverlaufes zwischen dem Magnesiumbromcampher, bezw. Magnesiumcampher und Aldehyd, müsste man annehmen, dass zunächst eine Carbinolcondensation in dem Grignard'schen Sinne stattfindet, und dass dann das entstandene Carbinol in Gegenwart des Aldehydüberschusses, welcher nach Anwendung äquimolekularer Mengen der Reagentien immer vorhanden ist, eine Wasserstoffabspaltung erleidet.

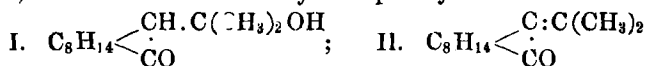
Auf den Reactionsvorgang sowie auf die Constitution dieser beiden Acylcampher und auch auf die ihrer Homologen, beabsichtige ich in einer künftigen Untersuchung zurückzukommen, weshalb ich mir die Frage zu weiterer Ausarbeitung vorbehalte.

Condensation mit Ketonen²⁾.

Aceton. Wasserfreies, frisch destillirtes Aceton reagirt sofort mit den Producten aus Bromcampher und Magnesium in Aether. Die Verarbeitung ergibt Folgendes:

In Alkalien lösliche Producte sind nicht gebildet worden. Mit den Wasserdämpfen gehen etwa 15—20 pCt. Campher über und ausserdem 5—10 pCt. eines äusserst flüchtigen, frisch aromatisch riechenden farblosen Oeles, welches, auf Eis gestellt, erstarrt. Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, diesen Körper vollständig von Campher und Bromcampher zu befreien, denn die Löslichkeitsverhältnisse der drei Körper sind dieselben, und ein wiederholtes Destilliren zersetzt das Product. Dieses enthält eine Doppelbindung und ist wahrscheinlich derselbe Körper wie der, den ich gleich erwähnen werde. Die Bemühungen, diesen Körper rein darzustellen, werden fortgesetzt.

Im Destillationsrückstande verbleibt, nach vorsichtigem Ueberreiben der leichter flüchtigen Reactionsproducte, ein krystallinischer Körper, welcher das Dimethylcamphorylcarbinol I ist. Die



Ausbeute beträgt 75—80 pCt. Dieser Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich, in Ligroin dagegen schwerer. Aus Ligroin scheidet er sich in grossen, schönen Prismenaggregaten aus, deren Schmp. bei 88° liegt. Bei 210—215° lässt sich dieses Carbinol unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt destilliren.

¹⁾ G. Wagner, diese Berichte 17, Ref. 314 [1884].

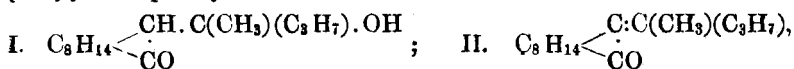
²⁾ Vorläufige Mittheilung, diese Berichte 35, 3910 [1902].

Die Analysenzahlen dieser Verbindung, sowie dieselben einiger der später zu erwähnenden Körper sind schon in diesen Berichten 35, 3910 [1902] angeführt worden.

Beim Behandeln mit 20-procentiger Schwefelsäure bei der Siedetemperatur der Säure, spaltet dieses Carbinol ein Molekül Wasser ab und geht in den ungesättigten Körper II über, welcher den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der französischen Forscher¹⁾ entsprechen würde. Dasselbe Product wird beim Erhitzen mit wasserfreiem $ZnCl_2$ auf 100° erhalten und ist ein aromatisch riechendes, farbloses Oel, dessen Sdp. bei $200-204^\circ$ (758 mm) liegt.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuremischung habe ich das Aceton nachweisen können, woraus folgt, dass die Wasserabspaltung in der Richtung zum Kern stattgefunden hat. Der betreffende Körper ist somit kein Allylcampher.

Methylpropylketon ergibt in 75-79-procentiger Ausbeute ein schweres, farbloses Oel, welches nichts anderes als das Methylpropylcamphorylcarbinol I sein kann. Die Versuche, das Roh-



product durch Destillation zu reinigen, sind gescheitert; denn sowohl im Vacuum wie beim gewöhnlichen Druck spaltet dasselbe schon bei niedrigen Temperaturen (bei 10 mm Druck unter 45° , bei 756.7 mm unter 90°) ein Molekül Wasser ab und liefert die ungesättigte Substanz $C_{15}H_{24}O$, deren Constitution (II) ebenfalls durch Oxydationsversuche ermittelt wurde.

Dieser Körper, $C_{15}H_{24}O$, ist ein leichtes, farbloses, bei $253-260^\circ$ (756 mm) oder bei $158-163^\circ$ (10 mm) siedendes Oel von angenehmem, aromatischem Geruch.

0.3601 g Sbst.: 1.0787 g CO_2 , 0.3535 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.82, H 10.91.

Gef. » 81.70, » 11.02.

Mit Benzophenon erhält man das Diphenylcamphorylcarbinol, $C_8H_{14} \begin{cases} \text{CH. C(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{OH} \\ \text{CO} \end{cases}$, in einer Ausbeute von durchschnitt-

lich 70 pCt. und ausserdem Campher, sowie etwa 5 pCt. einer mit den Wasserdämpfen übergelenden, ungesättigten, festen Substanz, welche ich noch nicht näher untersucht habe. Das erhaltene Carbinol zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die oben beschriebenen; das beste Krystallisationsmittel ist das leichtflüchtige Ligroin. Hieraus

¹⁾ Grignard, Ann. de Chem. et de Phys. 24, 476 [1901]; Béhal, Compt. rend. 132, 480; Masson, Compt. rend. 132, 483 [1901].

scheidet sich der Körper in schönen, durchsichtigen Würfeln vom Schmp. 122.5° aus.

Die krystallographische Untersuchung dieser Substanz, sowie auch die des Dimethylcamphorylcarbinols und anderer, durch diese Arbeit erhaltener Körper ist von den HHrn. Mag. phil. L. H. Borgström und Stud. E. Florin liebenswürdigst übernommen worden.

Im Zusammenhange hiermit möchte ich noch erwähnen, dass, wenn man das Benzophenon von Anfang an hinzufügt und also die Reaction zwischen Bromcampher, Magnesium, Benzophenon und Aether vorgehen lässt, der Kolbeninhalt sich blutroth färbt. Die Ausbeute an Carbinol wird in diesem Falle auf etwa 48 pCt. heruntergedrückt, und es bildet sich die gleiche Menge Benzpinakon vom Schmp. 184°. Das Pinakon ist in Ligroin unlöslich und kann durch dieses Mittel von dem Carbinol getrennt werden.

0.1105 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.24, H 6.01.

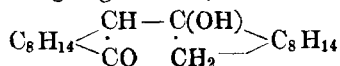
Gef. » 85.13, » 6.24.

Es findet also hier das Analogon der von Beckmann¹⁾ beschriebenen Reaction zwischen Benzophenon und Natrium gleichzeitig mit der Reaction Bromcampher + Magnesium statt; die Magnesiumverbindung des Benzophenons ist ein blutroth gefärbter Körper.

Mit Acetophenon verläuft die Reaction ähnlich wie mit dem Methylpropylketon. Ich habe auch hier kein reines Carbinol, sondern nur das Wasserabspaltungsproduct desselben isoliren können.

Mit Campher scheint zunächst keine Reaction stattzufinden. Nach mehrtägigem Erwärmen auf die Siedetemperatur des Aethers nimmt aber allmählich der Aether eine stark braunrothe Farbe an, ohne dass sich der Niederschlag von Magnesiumcampher + MgBr₂ auflöst.

Bei der Verarbeitung ergibt sich, dass in der That das Carbinol



zu etwa 28 pCt. gebildet worden ist. Der Rest ist Campher.

Dieses Carbinol löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin und wird aus dem letztgenannten Medium in schönen, centimeterlangen, flach prismatischen Nadeln vom Schmp. 160° erhalten.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.1307 g Sbst.: 15 g Benzol. $d = 0.148^\circ$.

C₂₀H₃₂O₂. Ber. M 304. Gef. M 294.2.

Merkwürdigerweise wird derselbe Körper aus Bromcampher, Campher und Magnesium in Xylol in etwas höherer Ausbeute gewonnen.

¹⁾ Beckmann, Ann. d. Chem. 266, 6.

Die Reactionen mit den Ketonen verlaufen also nach den im ersten Kapitel angegebenen Formeln.

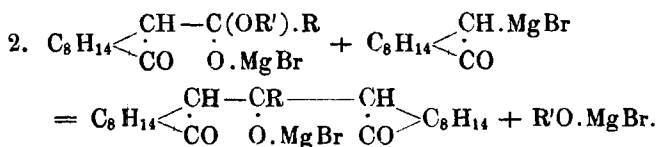
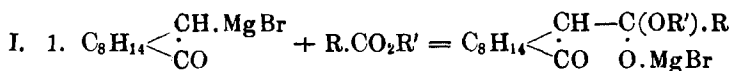
Alle die erhaltenen Carbinole sind im Wasserdampfströme etwas flüchtig und lassen ihre Hydroxylgruppe durch Reactionsfähigkeit gegen Benzoylchlorid erkennen. Die Neigung dieser Carbinole, unter Wasserabspaltung in ungesättigte Substanzen überzugehen, entsprechen völlig den Beobachtungen Grignard's¹⁾, Zelinsky's²⁾ und Klages's³⁾ betreffs der speciell aus den cyclischen Ketonen dargestellten Carbinole.

Ich beabsichtige, diese ungesättigten Substanzen bei einer anderen Gelegenheit näher zu erörtern.

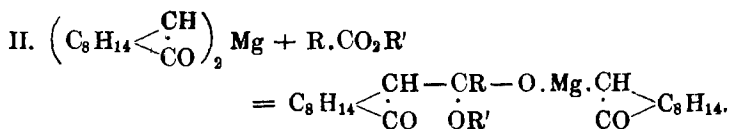
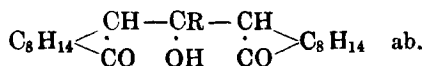
Condensation mit Estern der einbasischen Säuren⁴⁾.

Wenn ein wasserfreier, frisch destillirter Ester vom Typus des Essigesters zu dem Reactionsgemenge aus Bromcampher und Magnesium in Aether getropft wird, so findet sofort eine Umetaetzung unter Auflösen des Magnesiumcamphers und Ausscheiden eines dicken, braunen Syrups statt. Bei dem niedrigsten Glied der Reihe, dem Ameisensäureester, tritt indessen ein reichlicher Niederschlag auf.

Die Reactionsvorgänge scheinen den von Wagner und Saytzeff⁵⁾ beschriebenen analog zu sein:



Wasser spaltet das Carbinol:



¹⁾ Grignard, Ann. Chem. Phys. 24, 476 [1901].

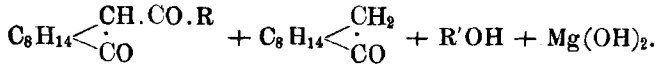
²⁾ Zelinsky, diese Berichte 34, 2882 [1901].

³⁾ Klages, diese Berichte 35, 2633, 2646, 3506 [1902].

⁴⁾ Vorl. Mittheilung. Chem. Ztg. 1903, No. 20. Ref. der Sitzung des finnischen Chemikervereins vom 13. Februar.

⁵⁾ G. Wagner und A. Saytzeff, Ann. d. Chem. 175, 351.

Dieses Product wird durch Wasser in Diketon, Campher, Alkohol und Magnesiumsalz zerlegt:



Durch getrenntes Behandeln des Magnesiumbromcamphers und des Niederschlages mit Essigester habe ich nachgewiesen, dass das Diketon seiner Hauptmenge nach aus dem Magnesiumcampher entsteht. Die Reactionen der Producte I und die des Productes II greifen aber ähnlich wie Freund's¹⁾ und Butlerow's²⁾ Reactionen in einander ein. Somit entsteht auch bei der Zersetzung der Producte I, 1 und I, 2 mit Wasser eine kleine Menge Diketon.

Die Totalausbeuten verhalten sich, auf die organische Substanz des angewandten Bromcamphers berechnet, durchschnittlich folgendermaassen:

Carbinol und dessen Wasserabspaltungsproduct	55 pCt.
Diketon	10 »
Campher	35 »

Lässt man dagegen die Reaction zwischen dem Bromcampher und Magnesium im Aether in Gegenwart des Esters (1 Molekül $C_{10}H_{13}BrO$: 1 Atom Mg : 1 Molekül Ester) vorgehen, so verändert sich das gegenseitige Verhältniss der Reactionsproducte, und zwar in dem Sinne, dass mehr Diketon und Campher und weniger Carbinol gebildet werden:

Carbinol und dessen Wasserabspaltungsproduct	23 pCt.
Diketon	37 »
Campher und Harz	40 »

Ameisensäureamylester. Dieser Ester ist, wie gesagt, der einzige, welcher in der Reactionsmasse einen Niederschlag verursacht. Der Niederschlag besteht offenbar aus den Magnesium-, bezw. Brommagnesium-Salzen des entstandenen Oxymethylencamphers³⁾.

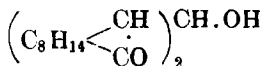
Die Reactionsmasse wird nach 24-stündigem Nachwärmen mit angesäuertem Eiswasser in einen Scheidetrichter hineinspült und tüchtig umgeschwenkt: die klaren Schichten werden getrennt, und man beobachtet, dass beide stark nach Amylalkohol riechen. Der Aether wird mit Sodalösung und dann mit 10-procentiger Natronlauge gewaschen. Er enthält dann Amylalkohol, bedeutende Mengen Campher

¹⁾ Freund, Ann. d. Chem. 118, 1.

²⁾ Butlerow, Zeitschr. für Chem. 1864, 385; 1865, 614. Pawlow, Ann. d. Chem. 188, 104.

³⁾ Vergl. die Angabe von Bishop, Claisen und Sinclair, Ann. d. Chem. 281, 332.

und sehr wenig eines farblosen, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Oeles, welches, der Analogie nach, den secundären Alkohol



darstellen muss. Wegen der kleinen Menge dieses Körpers und der Schwierigkeit, ihn vom Campher und von Spuren des intact gebliebenen Bromcamphers zu befreien, habe ich ihn nicht näher untersucht.

Sodalösung nimmt einen Theil desselben Körpers wie die Natronlauge auf.

Die farblose NatronlaugeLösung wird von mitgerissenem Aether im Luftstrome befreit, filtrirt und angesäuert (10-procentige Salzsäure). Hierbei fällt ein weisser, krystallinischer Körper aus, welcher nichts anderes ist als der Oxymethylencampher. Derselbe wird abfiltrirt und durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Er hat dann den Schmp. 79° und ist, seinem ganzen chemischen Verhalten nach, mit dem Bishop-Claisen-Sinclair'schen Körper identisch. Sein Anilid schmilzt bei 167—170°, und das nach der Schottens-Baumann'schen Methode dargestellte α -Benzoat bei 119—120°.

Essigester. In Gegenwart eines Moleküls Essigester verläuft die Reaction äusserst glatt.

In dem Aether verbleibt nach dem Ausschütteln mit Soda- und Natriumhydrat-Lösung neben viel Campher auch das Carbinol und sein Wasserabspaltungs-Product, bezw. -Producte.

Der Campher wird mit Wasserdampf übergetrieben, das Carbinol aus dem Rückstande durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 70-procentigem Alkohol und schliesslich aus Lignoïn als eine farblose Substanz, vom Schmp. 148—149°, erhalten. Die Krystalle stellen eigenthümlich gezwirnte, säulenförmige Aggregate dar und geben bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0.3142 g Sbst.: 0.8788 g CO₂, 0.2796 g H₂O. — 2. 0.2380 g Sbst.: 0.6650 g CO₂, 0.2180 g H₂O.

C₂₂H₃₄O₃. Ber. C 76.30, H 9.83.
Gef. » 76.28, 76.20, » 9.99, 10.28.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

0.2393 g Sbst.: 15 g Benzol, $d = 0.270^\circ$.

C₂₂H₃₄O₃. Ber. M 346. Gef. M 296.3.

Man hat es also mit dem Methylcamphorylcarbinol

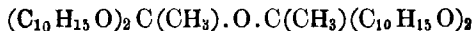


zu thun.

Aus den Mutterlauge des Carbinols habe ich ein krystallinisches Product vom Schmp. 90—95° isolirt. Wie aus dem unscharfen Schmelz-

punkt hervorgeht, ist aber das Product nicht rein, und ich musste deshalb bis jetzt auf eine Analyse desselben verzichten.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergibt aber, dass hier ein sehr grosses Molekül, wahrscheinlich der Aether,



vorliegt¹⁾.

0.1982 g Sbst.: 15 g Benzol, $d = 0.11^\circ$.

$\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{O}_5$. Ber. M 674. Gef. M 600.5.

Die gelbe Sodalösung enthält keine Essigsäure, nur eine kleine Menge desselben Körpers, welcher sich in der tiefgelben Natriumhydratlösung vorfindet.

Diese giebt nach der Reinigung, beim Zusatz von 10-procentiger Salzsäure, eine dicke Emulsion. Diese Emulsion wird ausgesalzen und das Oel in Aether aufgenommen. Der zunächst fast farblose Aetherrückstand färbt sich an der Luft gelb, und es ist zu empfehlen, ihn sofort durch Destillation im Vacuum zu reinigen. Es geht dann die ganze Menge, mit Ausnahme einiger Tropfen Vorlauf und ebenso viel Rückstand, bei 127° (11 mm) farblos über.

Die Analyse des frisch destillirten, sehr schwer verbrennbaren Oeles ergibt, dass auch hier der Acetylcampher vorliegt.

0.2407 g Sbst.: 0.6520 g CO_2 , 0.2010 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 74.23, H 9.23.

Gef. » 73.88, » 9.37.

Der Luft ausgesetzt, färbt sich dieses Oel aber sofort gelb. Die Färbung tritt auch beim Aufbewahren im evacuirten Exsiccator im Dunkeln ein; in diesem Falle geht aber der Farbenwechsel etwas langsamer vor sich. Ich habe beobachtet, dass, wenn man den Acetylcampher tagelang unter einer Glasglocke — bei gewöhnlicher trockener Zimmerluft — stehen lässt, die inneren Wände des Gefässes sich mit Feuchtigkeit beschlagen. Der Acetylcampher zieht also Feuchtigkeit an.

Bei der Destillation des gelbgefärbten Oeles geht dasselbe wieder bis fast zum letzten Tropfen farblos über.

Das Gelbwerden dieses Körpers scheint also auf die Anziehung von Feuchtigkeit zurückzuführen zu sein²⁾.

Lässt man den destillirten Acetylcampher während einiger Wochen im Exsiccator stehen, so geht er in eine feste, amorphe Masse über, welche der amorphen Modification des Oxymethylenamphers ähnlich,

¹⁾ Vgl. die Angaben über die Wasserabspaltungsproducte der Carbinole Bôhal, *Compt. rend.* 132, 480; Masson, ebenda 135, 533.

²⁾ Vgl. die Bishop-Claisen-Sinclair'schen Angaben über Oxymethylenampher, *Ann. d. Chem.* 281, 335.

jedoch etwas weniger teigig ist. Diese Masse konnte ebenso wenig wie der Acetylcampher selbst zur Krystallisation gebracht werden.

Der rohe, nicht destillierte Acetylcampher dagegen wird beim längeren Stehen an der Luft sehr zäh und scheidet allmählich eine weisse, krystallinische Substanz aus. Die sehr undeutlich ausgebildeten Krystalle erscheinen meistens als kleine Lamellen oder Blättchen. Auf Thon vom Oele befreit, geben sie keine Eisenchloridreaction und schmelzen bei 123—127°. Sie stellen wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Acetylcamphers dar.

Der Acetylcampher ist eine ziemlich starke Säure. Seine wässrig-alkoholische Lösung färbt Lakmus roth, und er wird von Kohlensäure nur theilweise ausgefällt. Denn, wenn man Kohlensäure in die Wasserlösung des Natriumacetylcamphers einleitet, entsteht eine Trübung, welche beim Umschütteln fast ganz verschwindet. Aus diesem Grunde kann der Acetylcampher, gleich seinen unten zu besprechenden Homologen, nur zu geringem Theil mit Sodalösung aus dem Reactionsgemenge extrahirt werden.

Das Natriumsalz des Acetylcamphers stellt eine gelatinöse Masse dar.

Das Baryumsalz wird schon mit Baryumchlorid aus der wässrigen Natriumsalzlösung ausgefällt und ist ein weisses, krystallinisches Pulver.

Das Kupfersalz wird nach der W. Wislicenus'schen Methode¹⁾ erhalten und krystallisirt aus heissem, leichtflüchtigem Ligroin in sehr schönen, dunkelgrünen Aggregaten aus. Die krystallographische Untersuchung dieses stark pleochroitischen Salzes wird von den HHrn. Mag. phil. L. H. Borgström und Stud. E. Florin ausgeführt.

Die Krystalle sind monoklin und tafelförmig nach dem Klinopinakoidtypus ausgebildet.

0.1294 g Sbst.: 0.3010 g CO₂, 0.0873 g H₂O. — 0.2077 g Sbst.: 0.0355 g Cu O.

(C₁₂H₁₇O₂)₂Cu. Ber. C 64.11, H 7.57, Cu 14.06.

Gef. » 63.93, » 7.63, » 13.98.

Mit Hydroxylamin nach der Auwers'schen Methode²⁾ behandelt, giebt der Acetylcampher eine fast quantitative Ausbeute an Monoxim C₁₂H₁₉O₂N. Schmp. 164°.

0.2890 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 761.3 mm).

C₁₂H₁₉O₂N. Ber. N 6.70. Gef. N 6.73.

Dieses Oxim krystallisirt in langen, glänzenden, sehr dünnen Nadeln, und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Farbenreaction.

¹⁾ W. Wislicenus, diese Berichte 31, 3153 [1898].

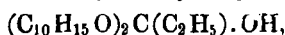
²⁾ Auwers, diese Berichte 22, 604 [1889].

Mit Anilin wird nicht die für den Oxymethylenampher charakteristische Reaction erhalten. Ebenso hat sich der Acetylcampher, weder durch einfaches Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140—160°, noch nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoyliren lassen¹⁾.

Beim mehrtägigem Stehen in concentrirter, wässriger Ammoniaklösung scheidet aber der Acetylcampher schöne Krystalle von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{19}ON$ aus.

Das essigsaure Amyl gab denselben Acetylcampher, aber in verminderter Ausbeute.

Propionsäureester. Die Ergebnisse sind analog denen bei Essigester. Neben dem Aethylcamphorylcarbinol,



Schmp. 158—160°, das man kaum von seinem Wasserabspaltungsproduct völlig trennen kann, erhält man den Propionylcampher in 37-procentiger Ausbeute.

Im Gegensatz zu dem Acetylcampher kann aber dieses Homologe aus dem Reactionsäther nicht vollständig mit Natronlauge extrahirt werden. Etwa die Hälfte der entstandenen Menge bleibt im Aether gelöst und wird erst bei der Wasserdampfdestillation neben Campher im Destillate erhalten. Die beiden Portionen haben denselben Sdp. 138.5° (11 mm) und geben in alkoholischer Lösung dieselbe Eisenchloridreaction, welche von intensiv roth durch violett in tiefblau übergeht.

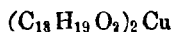
Nach der Destillation im Vacuum scheint hier ein einheitlicher Propionylcampher vorzuliegen.

0.2952 g Subst.: 0.8100 g CO_2 , 0.2604 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.62.

Gef. » 74.83, » 9.90.

Das Kupfersalz des Propionylcamphers bildet meistens eine dunkelgrüne, dickölige Masse, deren Analysenzahlen auf die Formel



stimmen. Nach längerem Aufbewahren scheidet diese Masse jedoch Krystalle von ähnlicher Structur wie die des Acetylcamphersalzes aus.

Propionylcampher verhält sich gegen Hydroxylamin, Benzoylchlorid und Anilin ähnlich wie der Acetylcampher. Sein Uebergang in die feste, amorphe Modification geschieht rascher und fängt mit dem Auftreten kleiner, weisser Partikelchen an, welche sich allmählich vergrössern und schliesslich die ganze Masse durchsetzen. Diese Mo-

¹⁾ Vergl. Forster's Angaben über den Phenyloxymethylenampher. Journ. Chem. Soc. 1903, 98.

dification ist teigig, wie die des Oxymethylenecamphers, und giebt keine Eisenchloridreaction.

Buttersäureester. Das in nur kleiner Menge entstandene Carbinol ist mit viel Harz vermengt, ich habe es daher nicht völlig rein erhalten. Das Ergebniss betreffs der Extraction mit Natronlauge ist hier dasselbe wie bei dem Propionylcampher. Ein Theil des Butyrylcamphers geht in die Natronlauge über, der weitaus grössere Theil wird aber erst nach der Wasserdampfdestillation aus dem Destillat erhalten. Beide Portionen sieden bei 146° (12 mm) und gehen farblos über. Der Butyrylcampher scheint sich etwas langsamer als seine beiden niederen Homologen an der Luft gelb zu färben, auch tritt das Festwerden hier erst nach mehreren Monaten ein.

0.2004 g Sbst. · 0.5550 g CO_2 , 0.1796 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 75.68, H 9.91.

Gef. • 75.53, » 10.06.

Der reine Butyrylcampher giebt dieselbe Eisenchloridreaction wie der Acetylcampher, d. h. kirschroth-violet-blauviolet. Die tiefblaue Farbe, welche als Endfarbe beim Propionylcampher auftritt, habe ich weder beim Acetyl- noch beim Butyryl-Campher bemerkt.

Das chemische Verhalten dieses Körpers ist dem in den vorigen Fällen beschriebenen analog.

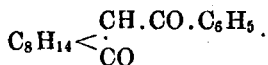
Benzoësäureester. Sowohl der Methyl- als auch der Aethyl- und Amyl-Ester wurde angewandt. Die besten Ausbeuten gab der Methylester, denn bei der Anwendung seiner Homologen, besonders beim Amylester, tritt eine beträchtliche Verharzung ein.

Neben dem Carbinol ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$) $_2$ C(C_6H_5).OH, Schmp. $155-156^{\circ}$ (S. 2640) habe ich hier den Benzoylcampher isolirt, und zwar mit einer Ausbeute von 39 pCt. (auf die organische Substanz des Bromcamphers berechnet). Auch hier tritt der Uebelstand ein, dass der Acylcampher nicht mit Natronlauge aus dem Aether vollständig extrahirt werden kann.

Man hat daher auch in dem Rückstande nach der Wasserdampfdestillation neben dem Carbinol erhebliche Mengen von Benzoylcampher. Diese beiden Körper habe ich nur durch mechanische Trennung der aus Ligoïn erhaltenen verschiedenartigen Krystalle voneinander scheiden können.

Der Benzoylcampher fällt in grossen, schwach violet gefärbten, rhombischen Platten aus und wird erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligoïn, in welchem Medium er nur mässig löslich ist, farblos erhalten. Die durchsichtigen Krystalle, unter denen auch

rhombische Prismen zu sehen sind, schmelzen bei 88° und zeigen die chemischen Eigenschaften des Forster'schen α -Benzoylcamphers



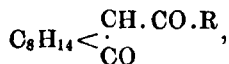
0.1944 g Sbst.: 0.5660 g CO_2 , 0.1386 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 79.69, H 7.81.

Gef. » 79.41, » 8.00.

Die Eisenchloridreaction ist zunächst rothviolett, sie schlägt aber beim Zufügen von mehr FeCl_3 in blauviolett und tiefgrün um.

Wie ich schon oben bei der Beschreibung der Aldehydcondensationen hervorgehoben habe, ist es meine Absicht, die Untersuchung über die acylyrten Campher fortzusetzen. Ich hoffe, sowohl die Ausbeuten, speciell in Hinsicht auf die Ester, zu verbessern, als auch die Constitutionsfrage entscheiden zu können. Die bis jetzt beobachteten Thatsachen würden darauf hindeuten, dass in beiden Fällen, mit den Aldehyden wie mit den Estern, die wirklichen β -Diketone,



entstehen.

Condensation mit Säurechloriden.

Die Einwirkung geschieht momentan unter Auflösung des ursprünglichen Niederschlages. Mit Acetylchlorid erhielt ich neben Campher und Essigsäure auch 1.5—2.5 pCt. Acetylcampher und ausserdem noch einen weissen, krystallinischen Körper, welcher im Rückstande nach der Wasserdampfdestillation verblieb. Dieser Körper war aber in solche Mengen Harz eingebettet, dass ich auf die Reindarstellung desselben verzichten musste. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt aber hier dasselbe Methylcamphorylcarbinol vor, welches ich bei der Reaction der Bromcamphers und Magnesiums mit Essigester isolirte.

Acetylbromid giebt ein ähnliches Resultat, man erhält aber hier, wenn möglich, noch mehr Harz.

Benzoylchlorid giebt ausser Campher 3—4 pCt. Benzoylcampher (Schmp. 88°) und 55—60 pCt. des im Rückstande nach der Wasserdampfdestillation verbleibenden Phenylcamphorylcarbinols, welches als Condensationsproduct mit Hilfe der Benzoësäureester (s. S. 2639) isolirt wurde. Dieses Carbinol ist in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht, in Ligroin etwas schwerer löslich. Es zeigt ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen und kann in verschiedenen Krystallformen erhalten werden. Aus verdünntem Al-

kohol fällt es in Schuppen aus, aus 96-procentigem Alkohol habe ich es in Prismenaggregaten erhalten. Lässt man den Aether, in welchem dieses Carbinol aus dem Destillationsrückstande aufgenommen wurde, sehr langsam verdunsten, so bleiben an den Gefässwänden grosse, durchsichtige Krystallklumpen haften. Aus Lignoïn fällt diese Substanz, je nach der Verdünnung, entweder in blumenkohllähnlichen Flocken oder in grossen, schönen Tetraëdern aus. Alle diese verschiedenen Krystalle schmelzen bei 155—156°.

Tetraëder aus Lignoïn: 0.1798 g Sbst.: 0.5235 g CO₂, 0.1448 g H₂O. —
0.2433 g Sbst.: 0.7060 g CO₂, 0.1980 g H₂O.

C₂₇H₃₆O₂. Ber. C 79.41, H 8.82.
Gef. » 79.41, 79.14, » 9.04, 9.13.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2367 g Sbst.: 15 g Benzol, $d = 0^{\circ}.205$.
C₂₇H₃₆O₂. Ber. M 408. Gef. M 380.0.

Wasserabspaltungsproducte dieses Carbinols habe ich nicht mit Sicherheit nachweisen können.

Der Reactionsverlauf ist im ersten Capitel erörtert worden.

Reaction mit Säureanhydriden.

Mit Essigsäureanhydrid erhielt ich a) in der Sodalösung wenig Essigsäure, b) in der Natronlösung 5—6.5 pCt. Acetylcampher, während c) in dem ursprünglichen Aether Campher, ein mit den Wasserdämpfen flüchtiges, farbloses Oel und eine nicht flüchtige, krystallinische Masse zurückblieben. Die Menge des Oeles betrug 57 pCt., die der krystallinischen Masse 9 pCt.

Der Acetylcampher destillirt bei 127° (11 mm) und zeigt die charakteristische Eisenchloridreaction.

Das farblose Oel geht bei 143—146° (11 mm) über, ist geruchlos und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Lignoïn. Ich erhielt dieses Product nicht ganz frei von Bromcampher und habe es auch nicht näher untersucht.

Die im Rückstande nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende feste Masse scheint sowohl dasselbe Carbinol, als auch das Wasserabspaltungsproduct, welches ich bei der Condensation mit Essigester isolirte, zu enthalten.

Mit Benzoësäureanhydrid erhielt ich neben Campher und etwas Benzoësäure etwa 6 pCt. Benzoylcampher, das Phenyldicamphorylcarbinol (s. o.), sowie auch eine mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Substanz, welche aus 90-proc. Alkohol in schönen, centimeterlangen Nadeln vom Schmp. 146° ausfällt.

Weil ich aber die Versuche mit den beiden Säureanhydriden nur in der Absicht angestellt habe, um zu prüfen, ob auch hier die Acyl-

campher und in welchen Ausbeuten sie entstehen, habe ich nach dem Ermitteln dieser Thatsachen die neuen Condensationsproducte nicht näher untersucht.

Das Arbeiten mit dem Bromcampher nach der Grignard'schen Methode bietet also die Möglichkeit, die Camphorylgruppe $C_{10}H_{15}O$ in alle die Hauptcombinationen, zu deren Bildung die Alkylmagnesiumhalogene fähig sind, einzuführen.

Ausserdem werden auch andere synthetische Möglichkeiten gewonnen, welche für die Camphergruppe spezifisch zu sein scheinen. Einerseits beruhen dieselben auf der Labilität der zunächst entstandenen typischen Complexe, andererseits sind sie auf die Entstehung eines dem Natriumcampher analogen Magnesiumcamphers zurückzuführen. In beiden Fällen resultiren als interessanteste Producte die Acylcampherverbindungen bezw. β -Diketone.

In einem folgenden Capitel werde ich die Condensationsproducte mit den die Cyangruppe enthaltenden Körpern behandeln.

450. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.
VIII. Mittheilung: Autoxydation der Cerosalze und die indirecte Autoxydation ¹⁾.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

In einer gemeinschaftlich mit J. Weissberg verfassten und demnächst (bei Vieweg & Sohn) erscheinenden Schrift »Kritische Studien über die Autoxydationsvorgänge« ²⁾ zeigen wir an einer grossen Zahl von Beispielen, dass die antoxydirende Wirkung eines Körpers nur die Folge ist seines ungesättigten Charakters, das heisst seiner Fähigkeit, theilweise oder ganz zu dissociiren. Dabei sind in der Hauptsache zwei Fälle auseinander zu halten:

1. Ein ungesättigter Körper A sättigt sich in der Weise ab, dass er molekularen Sauerstoff direct an sich addirt: es bildet sich ein Peroxyd $A_n(O_2)_m$.

¹⁾ Siehe diese Berichte 30, 1669 [1897]; 31, 3046, 3055 [1898]; 33, 1090, 1097, 1109 [1900]; 34, 2933 [1901].

²⁾ Eine damit im Zusammenhang stehende Abhandlung »über den Aufbau und Abbau in der lebenden Zelle« ist in den Verhandlungen des Naturwiss. Vereins zu Karlsruhe 1903/04 im Erscheinen begriffen.