

77. Giuseppe Oddo: Zur Geschichte der Constitutionsfrage des Camphers.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Cagliari.]

(Eingegangen am 18. Januar 1904.)

Nachdem nunmehr in so glänzender Weise von G. Komppa¹⁾ die Synthese der Camphersäure und damit auch des Camphers nach der Bredt'schen Formel durchgeführt worden ist, sollte auch bezüglich der Geschichte der Constitutions-Erkenntniss dieser Substanz die Wahrheit zu vollem Rechte kommen.

In dem interessanten, kürzlich veröffentlichten Werk von O. Aschan²⁾ »Die Constitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate« heisst es Seite 11 und 12, dass die Campherformel von N. Collie älter ist als die, welche ich vorgeschlagen habe.

Diese Behauptung, die ich auch in anderen Büchern³⁾ und in einigen Originalabhandlungen⁴⁾ gefunden habe, ist nun durchaus ungenau⁵⁾; denn thatsächlich ist meine Formel bereits im Jahrgang 1891 der Gazzetta chimica italiana mit dem Datum vom März⁶⁾ veröffentlicht worden; dagegen trägt die von N. Collie das Datum London, Februar 1892, und findet sich in diesen Berichten, im Heft der Sitzung

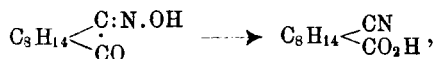
¹⁾ Diese Berichte 36, 4332 [1903]

²⁾ Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1903.

³⁾ Handbuch der Stereochemie von Bischoff-Walden.

⁴⁾ Cazeneuve, Bull. Soc. chim. [3] 9, 39—40.

⁵⁾ Diese Ungenauigkeit ist die grösste, aber nicht die einzige, welche der Autor zu meinem Schaden begeht; so schreibt er S. 19 Hoogewerff und van Dorp die von mir in Gemeinschaft mit Leonardi entdeckte Umwandlung von Isonitrosocampher in das Mononitril der Camphersäure:



(Gazz. chim. ital. 1896, I, 405) und S. 27 Angeli das von mir ausgeführte Studium (vergl. dieselbe Arbeit und vorher Gazz. chim. ital. 1893, I, 300) über die Einwirkung von Acetylchlorid auf den Isonitrosocampher zu.

⁶⁾ S. 505—569. Eine Bestätigung dieses Datums kann jeder aus meiner These in den Verhandlungen der Universität Palermo ersehen, die ich behufs Habilitation als Privatdocent in der allgemeinen Chemie verfasst hatte. Die Prüfungscommission hatte mir als These gerade das Studium der Constitution des Camphers gestellt, und in den ersten Tagen des März 1891 reichte ich von der in den 6 Monaten, die mir Zeit gelassen waren, fertiggestellten Arbeit eine Abschrift, die noch dort ist, bei der Commission ein, eine andere sandte ich zur Veröffentlichung an die Redaction der Gazzetta chimica ital.

vom 28. März¹⁾, abgedruckt: sie ist demnach etwa ein Jahr jünger als meine Formel.

Aber was veranlasst mich, die Priorität meiner Formel gegenüber der von N. Collie hervorzuheben?

Ein kurzer historischer Rückblick soll dies zeigen.

Bis zum Jahre 1891 handelte es sich bei den zahlreichen Formeln, die vorgeschlagen waren, die Constitution des Camphers zu veranschaulichen, nur um einige wenige Grundformen, die man im Wesentlichen, fast chronologisch, wie folgt zusammenfassen kann:

1. Die 10 Kohlenstoffatome des Moleküls wurden in offener Kette verbunden angenommen, mit zwei Doppelbindungen (Formeln von V. Meyer und Flawitzky).

2. Der Campher wurde als Derivat des Tetrahydrocymols aufgefasst und enthielt darnach vorgebildet in seinem Molekül die beiden Seitenketten CH_3 und C_3H_7 in *p*-Stellung (Formel von Kekulé mit den Modificationen von Bruylants, Ballo, Haller, U. Schiff, Kanonnikow und Bredt bezüglich der Stellung der Doppelbindung und der Function des Sauerstoffs).

3. Das Campher-molekül sollte ein hydrirtes Benzolsechseck enthalten und die anderen vier Kohlenstoffatome zum Theil als Seitenketten (eine oder zwei), und zum Theil an jenen Kern durch zwei Kohlenstoffatome in *o* Stellung derart gebunden, dass ein zweiter Ring sich bildet; hierbei sind die directen Beziehungen des Camphers zum Cymol, wie sie doch aus vielen Reactionen sich ergaben, ausser acht gelassen (Formeln von Kachler, Armstrong, Armstrong und Miller, Marsh, ausser der älteren von Hlasiwetz mit drei Kernen, bei der ein Sauerstoffatom mit Aetherfunction ein Glied des einen der Ringe bildete).

Ich veröffentlichte nun Anfangs 1891 meine Formel und bin so der Erste gewesen, der unter Berücksichtigung der innigen Beziehungen zwischen Campher und Cymol die neue Vorstellung aufgebracht hat, dass die C_3H_7 -Gruppe des Cymols im Campher statt als offene Seitenkette sich direct an das Sechseck des Hexahydrobenzols gebunden vorfindet, um so einen zweiten Kern zu bilden; dabei blieb einer der Angriffspunkte dieses zweiten Kernes immer in *p*-Stellung zum Methyl, der einzigen offenen Kette dieses Moleküls.

¹⁾ S. 1073 und 1108—1118.

Zudem bin ich der Erste gewesen, der die Möglichkeit der Existenz von zwei alicyclischen Kernen annahm, die untereinander anders als in *o*-Stellung verknüpft sind — bislang kannte man nur solche in *o*-Stellung —, und der zeigte, wie man durch ihre Sprengung an verschiedenen Stellen die zahlreichen damals bekannten Derivate des Camphers zu erklären in der Lage war, ohne zu erkünstelten Deutungen seine Zuflucht nehmen zu müssen.

Wenn die von mir vorgeschlagene Formel selbst auch kein Glück hatte, so hatten es dagegen in vollem Maasse die beiden Grundvorstellungen, denen sie entstammte, und diese führten zu den heutigen Erfolgen. Meine Formel dagegen stiess beim Erscheinen auf einen schwerwiegenden Einwand, den ich allerdings nicht erwarten konnte. Fast gleichzeitig nämlich zeigte Widmann¹⁾, dass das altbekannte, seit langem studirte Cymol statt der Propylgruppe, welche bisher darin allgemein angenommen und auch bei meiner Campherformel vorausgesetzt war, eine Isopropylgruppe enthielt.

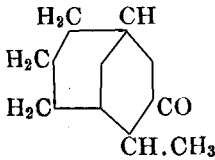
Die beiden neuen Grundanschauungen aber, von denen meine Formel ausgegangen war, wiesen den Weg zu einer Reihe von neuen Speculationen. Denn in der That, wie bereits erwähnt, ändert etwa ein Jahr später N. Collie²⁾, der schon die Entdeckung von Widmann kennt, meine Formel derart um, dass er die Isopropylgruppe des Cymols an das zu ihr orthoständige Kohlenstoffatom mittels des endständigen Kohlenstoffatoms bindet; einige Monate darauf verbindet Bouveault³⁾ die Isopropylgruppe, immer mittels des endständigen Kohlenstoffatoms, mit dem Kohlenstoffatom in *p*-Stellung, das die Methylgruppe trägt — und alle beide beeeilen sich, rein theoretische Abhandlungen zu veröffentlichen, wie ich es fast ausschliesslich gemacht hatte; und schliesslich — ein Jahr später — verbindet Bredt, auf Grund seiner Entdeckung der Trimethylbernsteinsäure unter den Destillationsproducten der Camphoronsäure, die Isopropylgruppe wie Bouveault in *p*-Stellung, jedoch vermittels des mittelständigen Kohlenstoffatoms. Demnach ist es also die von mir begründete Auffassung, die nunmehr in allen neu vorgeschlagenen Formeln vorherrscht — wie früher, von 1873 an, vorwiegend die Kekulé'sche Auffassung vorgeherrscht hatte —, und je nach den durch die neuaufgefundenen

¹⁾ Diese Berichte 24, 439 [1891].

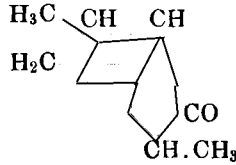
²⁾ loc. cit.

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, 527 [1892]. Seite 530 schreibt er: M. Collie admet la présence d'un noyau latéral fixé en ortho: avant lui M. Odde avait proposé un noyau latéral fixé en meta . . . «

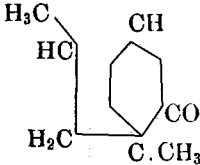
Thatsachen bedingten Forderungen änderte man sie ab. Dies geht klar hervor aus einem Vergleich der betreffenden vier Formeln:



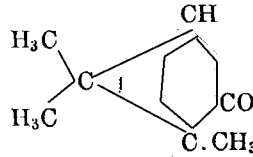
G. Oddo (März 1891).



N. Collie (Februar 1892).

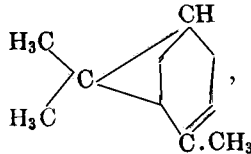


L. Bouveault (Juni 1892).



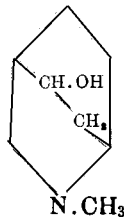
J. Bredt (December 1893).

Ich sagte, dass auch meine zweite grundsätzliche Vorstellung von der Möglichkeit der Existenz von zwei alicyclischen Kernen, die unter einander anders als in *o*-Stellung verbunden sind, sogleich einen Erfolg hatte, der jetzt ein vollständiger ist; und das beweist ausser den oben wiedergegebenen Campherformeln von Bouveault und von Bredt die Pinenformel mit Bindungen in *m*-Stellung:



welche von G. Wagner Juni 1894 vorgeschlagen und 1896 von A. von Baeyer mit der an ihm gewohnten Classicität bewiesen wurde.

Allerdings ist diese letztere Darstellungsweise, wenn ich auch der erste war, der sie auf dem Gebiete des Camphers und der Terpene annahm, auf dem Gebiete der Alkaloide einige Monate nach mir, nämlich October 1891, von G. Merling¹⁾ durch eine neue Tropinformel:



in den Vordergrund gerückt worden. Auch diese Formel hatte, wie

¹⁾ Diese Berichte 24, 3113 [1891].

meine Campherformel, selbst keinen Erfolg, wohl aber wirkte sie durch die neuen Ansichten, zu denen sie Veranlassung gab.

Man muss also folgern: Das Jahr 1891 ist zweifelsohne als der Beginn einer Reihe neuer Anschauungen auf dem Gebiete der natürlichen, mehrkernigen, alicyclischen Verbindungen zu bezeichnen; denn damals erst schwand das Vertrauen zu den etwas zu starren Vorstellungen, die nach den genialen Speculationen von Kekulé in der Chemie vorherrschten — und niemand wird leugnen können, dass das Verdienst, diese Erneuerung in's Werk gesetzt zu haben, anf dem Gebiete des Camphers und der Terpene mir zukommt, wie es Merling auf dem Gebiete der Alkaloide gebührt.

78. H. Geisow: Ueber die Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden.

[Mittheilung a. d. chem. Laboratorium d. Physikal. Vereins zu Frankfurt a./M.]

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Bei der grossen physiologischen Bedeutung des Formaldehyds schien es wünschenswerth, die Producte seiner Oxydation und Reduction mit verschiedenartigen Agentien genau zu untersuchen.

Im Folgenden seien die Resultate mitgetheilt, die ich bei Einwirkung einiger Superoxyde auf Formaldehyd erhielt:

1. Theoretischer Theil.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd in alkalischer Lösung ist bereits von Blank und Finkenbeiner¹⁾ untersucht und zu einer quantitativen Bestimmungsmethode des Formaldehyds ausgearbeitet worden. — Blank und Finkenbeiner stellten fest, dass bei der Oxydation in alkalischer Lösung neben Ameisensäure ein Gas entsteht, das alle charakteristischen Eigenschaften des Wasserstoffs zeigt.

Ich habe meine Versuche in neutraler und schwach saurer Lösung angestellt und konnte auch so das Auftreten von Wasserstoff beobachten, den ich durch alle typischen Reactionen (Verbrennung, spec. Gewicht, sowie durch Explosion mit Luft über Quecksilber) einwandfrei nachweisen konnte.

Im Gegensatz zu der Oxydation in alkalischer Lösung, die nach Blank und Finkenbeiner Ameisensäure liefert, konnte als Oxy-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2979 [1898].