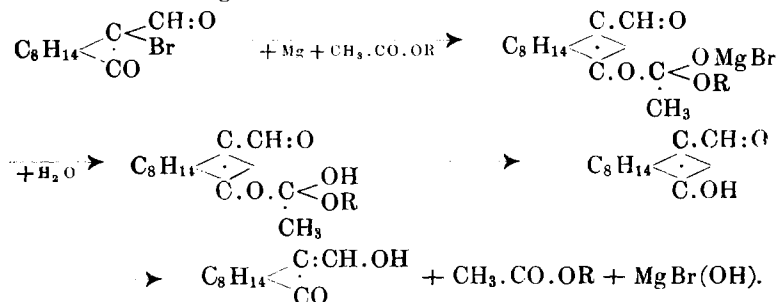


esters keine Schwierigkeit. Diese Umsetzung vollzieht sich in nachstehender Stufenfolge:



Heidelberg, 13. Februar 1904.

### 115. J. W. Brühl: Chemische und physikalische Eigenschaften und Constitution der Acylcampher.

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

Wie sich aus der vorstehenden Mittheilung ergibt, lassen sich aus dem Campher durch Synthesen mittels Natrium nur der Benzoyl- und der sogen. Formyl-Campher darstellen. Die Homologen des letzteren aliphatischen Acylcamphers sind auf diesem Wege nicht zugänglich. Dagegen können aus den Halogencamphern durch magnesium- oder zink-organische Synthesen alle Acylcampher erhalten werden.

Nun ist sowohl durch Claisen's<sup>1)</sup> chemische, als auch durch meine<sup>2)</sup> physikalischen Untersuchungen mit aller Sicherheit bewiesen worden, dass der ursprünglich für Formylcampher gehaltene Körper in Wirklichkeit keine Aldoverbindung  $\text{C}_8\text{H}_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{CH:O} \\ \text{CO} \end{array} \right.$ , sondern

ein Enol,  $\text{C}_8\text{H}_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \end{array} \right.$ , also Oxymethylencampher, darstellt. Andererseits ist von Forster<sup>3)</sup> gezeigt worden, dass der Benzoylcampher sowohl in der Keto-, als auch in der Enol-Form auftritt und in jeder derselben beständig ist. — Wie sind nun Acetylcampher und seine höheren Homologen constituirt? Die Synthese giebt hierauf, wie ersichtlich, keinerlei Antwort, und wir sind also auf die Vergleiche

<sup>1)</sup> L. Claisen, Ann. d. Chem. 281, 306 [1894].

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 209 [1894]; Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 31 [1900].

<sup>3)</sup> M. O. Forster, Proceed. chem. Soc. 17, 167, 257 [1901]; Journ. chem. Soc. 79, 987 [1901], 81, 160 [1902]; Proceed. chem. Soc. 18, 237 [1902]; Journ. chem. Soc. 83, 98 [1903].

chung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper angewiesen, wodurch in der That die Frage entschieden werden konnte.

Die dem Oxymethylencampher homologe Zusammensetzung des Acetylcamphers wurde zunächst durch die Elementaranalyse bestätigt, bei den höheren Gliedern ergab sich das nämliche mittels der optischen Analyse (s. das Folgende). Ein aus Bromcampher, Magnesium und Essigester, ohne anderweitiges Lösungsmittel, dargestelltes Präparat von Acetylcampher, welches unter 10 mm Druck zwischen 115—117° destillirte, lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.2128 g Sbst.: 0.5750 g CO<sub>2</sub>, 0.1790 g H<sub>2</sub>O. — 0.2050 g Sbst.: 0.5534 g CO<sub>2</sub>, 0.1717 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.17, H 9.34.  
(Rüdiger) Gef. » 73.69, 73.62, » 9.41, 9.34.

Von den aliphatischen Acylcamphern ist nur das Anfangsglied der Reihe — eine ja nicht seltene Erscheinung — bei gewöhnlicher Temperatur fest. Der Oxymethylencampher schmilzt unscharf bei ca. 80°. Die Homologen sind dagegen alle flüssig, frisch dargestellt farblos, aber an der Luft sehr rasch gelblich werdend. In Glasröhren eingeschmolzen, halten sich alle diese Verbindungen unter Abschluss von Licht lange Zeit unverändert. Präparate, welche ich ca. ein Jahr aufbewahre, zeigen weder im Aussehen, noch in den physikalischen Constanten eine merkliche Aenderung.

Der Geruch ist bei dem Oxymethylencampher im festen Zustande äusserst schwach, beim Verflüchtigen des Körpers mit Wasserdampf tritt der Geruch deutlich hervor und ist campherartig. Der Acetylcampher dagegen riecht ausgesprochen mentholartig, der Propionyl-, Butyryl- und *i*-Valeryl-Campher schwächer und weniger charakteristisch, gewürzhaft, aber immer noch an Menthol erinnernd.

Für den Oxymethylencampher hat Claisen den Siedepunkt bei 28 mm Druck zu 138° festgestellt. Bei 11 mm, unter welchem Drucke ungefähr ich die Siedepunkte der Homologen bestimmte, wird er um ca. 105° sieden. Es ergibt sich dann folgende Scala:

	Sdp.	Druck
Oxymethylencampher (Claisen)	105°	11.0 mm (circa)
Acetylcampher . . . . .	118—118.5°	11.2 »
» . . . . .	127—128°	15.5 »
Propionylcampher . . . . .	129°	11.0 »
Butyrylcampher . . . . .	132—133°	11.2 »
» . . . . .	134—135°	12.0 »
<i>i</i> -Valerylcampher . . . . .	141—148°	11.0 »

Die Siedetemperaturen<sup>1)</sup> zeigen also ein continuirliches, aber nicht der Zusammensetzung proportionales Ansteigen, wie dies ja in manchen

<sup>1)</sup> Malmgren, diese Berichte 36, 2636—2639 [1903], giebt für Acetyl-, Propionyl- und Butyryl-Campher unter dem nämlichen Drucke (11—12 mm) um ca. 10° höhere Siedepunkte an.

homologen Reihen vorkommt. Den Valerylcampher habe ich übrigens, was hier gleich bemerkt werden mag, nur in sehr kleiner Menge, 3—4 g, und daher nicht in vollkommen reinem Zustande in Händen gehabt.

Die Säureeigenschaften des Oxymethylenamphers hat Claisen bereits festgestellt und gezeigt, dass er Essigsäure aus ihren Salzen austreibt, sich in der berechneten Menge *n*-Natronlauge, aber auch in Soda und nicht unbeträchtlich sogar in Natriumbicarbonat löst. Ich habe gefunden, dass sich der Oxymethylenampher in wässrig-alkoholischer Lösung mit Normallaugen und Phenolphthalein scharf titriren lässt. Den Eintritt der Alkalität erkennt man übrigens auch ohne Indicatoren, indem die farblose Lösung hellgelb wird. — Nach alledem ist also die hydrolytische Spaltung der Alkalisalze des Oxymethylenamphers nur sehr gering, und demgemäss lässt sich denn auch der Körper aus einer ätherischen Lösung sehr rasch und vollständig mit wässrigem Alkali ausziehen.

Schon merklich schwächere Acidität zeigt der Acetylcampher. Zwar röthet er in wässrig-alkoholischer Lösung ebenfalls blaues Lakmuspapier momentan, wie der Oxymethylenampher, und löst sich auch glatt in der molaren Menge Normallauge. Aber diese Lösung reagirt stark alkalisch und trübt sich an der Luft durch Kohlensäureanziehung. Bei Versuchen zur Titrirung in wässrig-alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein und Normalnatron erfolgte der Farbumschlag schon bei einem Fehlbetrage von

I. 18.83. II. 18.10 pCt.

Alkali bis zur Normalität. Mit  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge trat der Umschlag sogar schon auf, als noch

19.95 pCt.

Alkali bis zur Normalität fehlten. Noch schlechtere Resultate gab Lakmusindicator, da Farbenwechsel schon eintrat, als bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge noch

79.06 pCt.

Alkali bis zur Normalität fehlten.

Obwohl eine Lösung von Acetylcampher in der molaren Menge Normalalkali durch Kohlensäure getrübt und ein Theil des Acetylcamphers abgeschieden wird, ist der Körper in Soda doch löslich, allein man bedarf hierzu anstatt der berechneten die 13-fache Menge.

Ungeachtet dieser schon beträchtlich geringeren Acidität und grösseren Hydrolyse lässt sich der Acetylcampher aus ätherischer Lösung noch sehr leicht und vollständig mit Alkali extrahiren.

Auch der Propionylcampher löst sich noch in der molaren Menge Normallauge, aber nicht mehr momentan, und diese Lösung scheidet schon sehr leicht einen Theil des Gelösten wieder aus. Bei der Titration mit Phenolphthaleïn und  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge sind bis zur Röthung

46.15 pCt. NaOH

weniger als normal erforderlich. Mit Lakmüstinctur ist der Körper noch weniger titrirbar, da der violette Farbenton dadurch nicht deutlich geändert wird.

Ans ätherischer Lösung lässt sich der Propionylcampher mit doppelt normaler Natronlauge (8-proc.) dennoch gut ausziehen.

Der Butyrylcampher ist noch schwächer sauer und lässt sich einer ätherischen Lösung mit 8-procentigem Natron schon weit schwerer entziehen, und noch weniger der *i*-Valerylcampher, zu dessen Extraction 50-procentige Kalilauge benutzt wurde. Der Valerylcampher war durch alkalische Extraction nur in sehr geringer Ausbeute zu erhalten, die Hauptmenge blieb in der ätherischen Lösung des ursprünglichen metallorganischen Reactionsproductes mit dem gleichzeitig gebildeten Campher, Carbinol etc. vermischt und liess sich weder durch Dampfdestillation, Bildung unlöslicher Salze oder auf eine andere Weise herausbringen, während seine Anwesenheit nach vielfach wiederholter alkalischer Extraction durch die fast gleich bleibende Eisenchloridfärbung der Aetherlösung nachgewiesen werden konnte.

Der Oxymethylencampher bildet ein in zeisiggrünen Nadelchen krystallisirendes, saures Kupfersalz,  $\text{CuR}_2 + 2\text{R}^1$ , und ein in dunkelolivengrünen Blättern anschliessendes, neutrales Salz,  $\text{CuR}_2^2$ . Der Acetylcampher dagegen liefert nur ein neutrales Kupfersalz. Es wurde erhalten, indem 1.94 g ( $\frac{1}{190}$  Mol) reinen Acetylcamphers in 25 ccm Methylalkohol gelöst und mit einem grossen Ueberschuss concentrirter, wässriger Kupferacetatlösung ( $4 \text{ g} = \frac{2}{100}$  Mol) versetzt wurde. Beim Zutropfen von Wasser fällt aus der tief dunkelgrünen Lösung ein in Wasser völlig unlösliches, olivengrünes Pulver quantitativ aus, welches nach dem Auswaschen und Trocknen auf Thon im Exsiccator aus heissem Petrol umkrystallisirt wurde und den schon constanten Schmp.  $201-202^\circ$  zeigte. Prächtig glänzende, dunkel olivengrüne Blätter, in den gebräuchlichen organischen Medien, ausser in kaltem Petrol, Gasolin u. dergl., leicht löslich.

0.3904 g Sbst.: 0.0686 g Cu O.

$(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2\text{Cu}$  (Bühner). Ber. Cu 14.14. Gef. Cu 14.04.

<sup>1)</sup> L. Claisen, Ann. d. Chem. 281, 340 [1894].

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 36, 4283 [1903].

Auch die höheren Homologen bilden dem äusseren Anschein nach nur neutrale Kupfersalze, die aber nicht analysirt wurden. Dasjenige des *i*-Valerylcamphers, welches zur Reinigung dieses Körpers benutzt werden sollte, wurde nur in Form eines olivengrünen, in allen organischen Solventien so leicht löslichen Pulvers erhalten, dass es nicht zum Krystallisiren gebracht und daher auch nicht zu dem gedachten Zwecke verwerthet werden konnte.

Der Oxymethylencampher und alle seine Homologen zeigen die nämliche prächtige, sehr intensive und charakteristische Farbenreaction mit Eisenchlorid. Setzt man der alkoholischen Lösung dieser Körper tropfenweise eine 1-procentige alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht momentan eine purpurrothe Färbung, welche bei weiterem Zutropfen von Eisenchlorid durch Rothviolet und Blauviolet in Indigo-blau übergeht. Auf Zusatz von Natriumacetat schlägt die Färbung plötzlich in ein reines Rubinrothum.

Oxymethylencampher entfärbt in wässrig-alkoholischer Lösung Bromwasser und Permanganat momentan, ebenso verhalten sich gegen das erstgenannte Reagens sämtliche Homologen, während dieselben Permanganat etwas langsamer, binnen ca. 15—30 Secunden, entfärben.

Ueberblickt man die oben zusammengestellten Eigenschaften, so ist in allem Wesentlichen eine weitgehende Uebereinstimmung bei diesen sämtlichen Acylcamphern nicht zu verkennen, welche somit auch auf eine gleichartige Constitution hindeutet. Die positiven Ergebnisse der Brom- und der Permanganat-Probe machen die Gegenwart einer Aethylenbindung in allen diesen Körpern wahrscheinlich, während die Säureeigenschaften dies und die Anwesenheit der Hydroxylgruppe bestätigen. Dass die Acidität der genannten Verbindungen mit wachsendem Molgewicht abnimmt, bietet nichts Ungewöhnliches, da ja durch den gleichen Umstand auch bei den echten Carbonsäuren, obwohl in minder rascher Aenderung, die Säurestärke fällt und die Hydrolyse der Salze steigt.

Freilich könnte die Abnahme der Acidität bei den Acylcamphern auch in einer anderen Weise gedeutet werden, indem man nämlich annimmt, dass bei diesen Verbindungen im flüssigen Aggregatzustande Gleichgewichte von Enol- und Keto-Form vorliegen, in welchen der Gehalt an der neutralen Ketoform mit wachsendem Molgewicht zunimmt. Die schon mehrfach geäusserte Ansicht, dass alle flüssigen tautomerisirbaren Gebilde derartige Gleichgewichte darstellen, ist allerdings niemals in exacter Weise oder gar quantitativ begründet worden.

Wir können nun die Frage, ob hier homogene Formen oder tautomere Gemische vorliegen, auf spectrochemischen Wege prüfen und die von mir ausgeführten Untersuchungen ergeben das Folgende.

Tabelle 1.

	$t^0$	$d_4^t$	$P/d_4^t$	$n$			Sdp. in vacuo
				$H_z$	$N_a$	$H_\beta$	
Acetylcampher I (Mg-Methode)	18.95	1.0314	188.09	1.49051	1.49387	1.50254	Sdp. <sub>11.2</sub> 118—118.5 <sup>0</sup>
» II (Zn-Methode)	17.9	1.0314	188.09	1.49077	1.49415	1.50284	Sdp. <sub>11.4</sub> 118—119 <sup>0</sup>
» III ( » ) redest.	19.1	1.0305	188.26	1.49059	1.49398	1.50272	Sdp. <sub>11.5</sub> 127—128 <sup>0</sup>
nach 10 Monaten	18.1	1.0187	204.18	1.48729	1.49051	1.49857	Sdp. <sub>11</sub> 129 <sup>0</sup>
Propionylcampher	17.35	1.0161	218.49	1.48900	1.49238	1.50088	Sdp. <sub>12</sub> 134—135 <sup>0</sup>
Butyrylcampher	18.6	0.9925	237.78	1.48712	1.49063	1.49971	Sdp. <sub>11</sub> 141—148 <sup>0</sup>
i-Valerylcampher							

Tabelle 2.

	$\mathfrak{N}_a$		$\mathfrak{N}_e$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_a$	Differenz	$\mathfrak{N}_{Na}$	Differenz	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_a$	Differenz
	$\mathfrak{N}_a$	$\mathfrak{N}_{Na}$							
Oxymethylencampher (Lösung, Mittel)	0.2815	0.2835	50.67	0.0105		51.02		1.94	
Acetylcampher I	0.2806	0.2822	54.43	0.0095		54.75		1.84	
» II	0.2807	0.2823	54.45	0.0096	3.78	54.78	3.73	1.85	
» III	0.2809	0.2825	54.48	0.0095		54.81		1.86	
Acetylcampher (Mitt.)	0.2807	0.2823	54.45	0.0095		54.75		1.85	
Propionylcampher	0.2825	0.2841	58.75	0.0090	4.30	59.08	4.33	1.88	+ 0.03
Butyrylcampher	0.2840	0.2857	63.06	0.0096	4.31	63.42	4.34	1.88	0.24
i-Valerylcampher	0.2898	0.2916	68.40	0.0105	5.34	68.82	5.40	2.12	0.34

In der Tabelle 1 sind zunächst für den Acetylcampher und seine Homologen die Dichte  $d_4^t$  bei der Beobachtungstemperatur  $t^0$ , das Molvolum  $P/d_4^t$ , die Brechungsindices  $n$  für die drei Wasserstofflinien und für Natriumlicht und schliesslich die Siedetemperaturen der betreffenden Präparate zusammengestellt. Von dem Acetylcampher wurden drei Proben untersucht; I war nach der Grignard'schen Methode mittels Magnesium, II nach der Zinkmethode dargestellt. Dieses Präparat wurde dann, nachdem es ca. 10 Monate im zugeschmolzenen Rohre im Dunkeln aufbewahrt worden war und keine äussere Veränderung erlitten hatte, von Neuem in vacuo destillirt und untersucht; es ist mit III bezeichnet. — Zunächst ergibt sich sowohl aus den Siedepunkten, als auch aus allen übrigen Constanten, dass die beiden Präparate, von denen das eine nach der Magnesiummethode, das andere nach der Zinkmethode bereitet wurde, absolut identisch sind. Ferner sieht man, dass durch 10-monatliches Aufbewahren unter Luft- und Licht-Abschluss weder die Dichte noch die Brechungsindices, noch auch der Siedepunkt (unter Berücksichtigung der Druckdifferenz) eine merkliche Aenderung erfahren haben.

In der Tabelle 2 sind die specifische Refraction und Dispersion  $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{R}$  resp.  $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$  und die molaren Werthe  $\mathfrak{R}.P = \mathfrak{M}$  resp.  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$  vereinigt. In der ersten Horizontalreihe findet man auch die betreffenden Constanten für den Oxymethylencampher, welche einer meiner früheren Arbeiten<sup>1)</sup> entnommen sind. Bei der Uebersicht der Verticalcolumnen ergibt sich nun auf den ersten Blick, dass während vom Acetylcampher bis Valerylcampher sämtliche Constanten continuirlich anwachsen (nur  $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$  beim Uebergang von Acetyl- zu Propionyl-Campher zeigt eine geringe, wohl auf Beobachtungsfehler zurückzuführende Abnahme), das Anfangsglied der Reihe, nämlich der Oxymethylencampher, nicht in die Scala passt und sowohl in Bezug auf alle  $\mathfrak{R}$ -Werthe wie auch für  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$  grössere Zahlen aufweist, als das zweite Glied, der Acetylcampher. Man darf aber annehmen, dass diese Anomalie nicht auf eine abweichende Constitution des Oxymethylencamphers, sondern wahrscheinlich auf andere Umstände zurückzuführen ist. Zunächst wohl zum Theil darauf, dass diese Verbindung wegen ihres hohen Schmelzpunktes nicht im homogenen, sondern im gelösten Zustande zur Untersuchung kam. Denn a. a. O. ist nachgewiesen worden, dass die Constanten des gelösten Oxymethylencamphers von der Natur des Lösungsmittels und von der Concentration nicht unabhängig sind und in Bezug auf Refraction durchgehends mit wachsender Verdünnung zunehmen. Die höchsten

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 31 [1900].

Concentrationen waren 32.012 pCt. (Chloroformlösung) und 51.399 pCt. (Methylalkohollösung), und die Mittelwerthe aus den betreffenden Constanten sind in Tabelle 2 (S. 766) eingesetzt worden. Man hätte also wahrscheinlich bei 100-procentiger Concentration, d. h. für den ungelösten Oxymethylencampher, nicht unbedeutend geringere Constanten erhalten, welche sich dann in die Scala der homologen Reihe besser eingefügt hätten. Ausserdem wäre aber noch in Betracht zu ziehen, dass bekanntlich die physikalischen Constanten einer homologen Reihe in Bezug auf das Anfangsglied oft eine Irregularität aufweisen.

Vergleicht man nun die Molrefractionen  $\mathfrak{M}_\alpha$  resp.  $\mathfrak{M}_{Na}$  der Homologen in Tabelle 2, so fügt sich mit Berücksichtigung des eben Erwähnten der Oxymethylencampher in genügender Weise in die Reihe. Zwischen Acetyl-, Propionyl- und Butyryl-Campher sind die Incremente der Molrefractionen constant, zwischen Oxymethylencampher und Acetylcampher sind sie aus den angeführten Gründen etwas kleiner, zwischen Butyryl- und Valeryl-Campher dagegen etwas grösser, in letzterem Falle zweifellos wegen der unvollkommenen Reinheit des Valerylcamphers. Das Homologie-Increment für den Zuwachs von  $\text{CH}_2$  beträgt nach den früheren Bestimmungen im Durchschnitt 4.57 für  $\mathfrak{M}_\alpha$  und 4.60 für  $\mathfrak{M}_{Na}$ . Diesen Grundwerthen sehr nahe liegen also die zwischen Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-Campher gefundenen Differenzen, während die Anfangsglieder der homologen Reihe etwas zu kleine, die Endglieder etwas zu grosse Differenzen ergeben. Unstimmig sind dagegen hier die für die Moldispersion ermittelten Zahlenwerthe. Die Differenzen für  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$  zeigen nicht einmal annähernde Constanz, und anstatt der bei der Molrefraction gefundenen Schwankungen um einen Mittelwerth findet man eine continuirliche Zunahme des Dispersionsincrements für den Zuwachs von  $\text{CH}_2$ . Die Ursache dieser Erscheinung ist wohl nicht so sehr in dem Einfluss der, bei diesen kleinen Zahlenwerthen allerdings viel mehr in Betracht kommenden Versuchsfehler zu suchen, als in constitutiven Umständen, auf welche wir weiter unten zu sprechen kommen.

Die Homologie in dem Intervall Acetyl- bis Valeryl-Campher können wir auch noch an der Hand des Molvolums  $P/d_4'$  prüfen, welche Constante in Tabelle 1 enthalten ist. Wir finden nun zwischen Acetyl- und Propionyl-Campher eine Volumdifferenz von ca. 16, zwischen Propionyl- und Butyryl- von 14.3 und zwischen Butyryl- und *i*-Valeryl-Campher von 19.3<sup>1)</sup>, also im Mittel 16.5. Nach Horst-

<sup>1)</sup> Die Differenz würde geringer sein und sich also dem Mittelwerth 16.5 besser anschliessen, wenn der normale Valerylcampher anstatt der eigentlich hier nicht hergehörigen Isoverbindung zur Anwendung gekommen wäre; denn das Molvolumen der normalen Verbindung pflegt stets kleiner zu sein, als dasjenige der verzweigten Isomeren (vergl. J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 203, 10 ff. [1880]).



mann<sup>1)</sup> beträgt die durchschnittliche Homologiedifferenz der Molvolumina für CH<sub>2</sub> bei 0° ungefähr 16—17, mit merklichen Abweichungen von diesem Mittelwerth in einzelnen Fällen. Wie ersichtlich, schliesst sich die hier zwischen Acetyl- und Propionyl-Campher gefundene Molfdifferenz dem Horstmann'schen Mittelwerth sehr genau an, während die Differenz zwischen Propionyl- und Butyryl-Campher etwas kleiner, die zwischen Butyryl- und *i*-Valeryl-Campher um annähernd eben so viel grösser ist. Die Homologie in dem Intervall Acetyl- bis *i*-Valeryl-Campher wird also auch hinsichtlich der Molvolumina in hinreichendem Maasse bestätigt.

Wenn das Anfangsglied der Reihe nicht Formyl- sondern Oxy-methylen-Campher ist, was, wie gesagt, chemisch und physikalisch ausser allem Zweifel steht, so folgt schon aus den Zahlenergebnissen der Tabellen 1 und 2, dass auch die höheren Glieder, als wahre Homologe, von gleicher Constitution sind, also Oxyalkyridenverbindungen. Dieses Resultat lässt sich aber in anderem Zahlenzusammenhang noch deutlicher veranschaulichen, wenn wir nämlich unter Annahme, dass alle diese Körper nicht Enole, sondern die entsprechenden Tautomeren wären, ihre Mol-Refraction resp. -Dispersion berechnen und diese Werthe mit den thatsächlich beobachteten vergleichen. Eine entsprechende Zusammenstellung enthält die Tabelle 3.

Tabelle 3.

		$M_x$	$M_{Na}$	$M_y - M_x$
Formylcampher (Lösung; Mittel)	gef.	50.67	51.02	1.94
	ber.	48.32	48.90	1.18
	Differenz +	2.35	+ 2.12	+ 0.76
Acetylcampher (Mittel) . . . .	gef.	54.45	54.75	1.85
	ber.	52.89	53.50	1.29
	Differenz +	1.56	+ 1.25	+ 0.56
Propionylcampher . . . . .	gef.	58.75	59.08	1.88
	ber.	57.46	58.11	1.40
	Differenz +	1.29	+ 0.97	+ 0.48
Butyrylcampher . . . . .	gef.	63.06	63.42	2.12
	ber.	62.03	62.71	1.51
	Differenz +	1.03	+ 0.71	+ 0.61
<i>i</i> -Valerylcampher . . . . .	gef.	68.40	68.82	2.46
	ber.	66.60	67.31	1.62
	Differenz +	1.80	+ 1.51	+ 0.84.

Man sieht auf den ersten Blick, dass zwischen den unter obiger Voraussetzung berechneten und den wirklich gefundenen Werthen nicht einmal eine grobe Annäherung besteht. Sowohl hinsichtlich

<sup>1)</sup> Graham-Otto 1, 3 [1898].

der Mol-Refraction, wie ganz besonders auch der Mol-Dispersion sind die beobachteten Zahlen in allen Fällen viel höher. Diese Erscheinung wäre aber gänzlich unverstänlich und ohne jegliches

Präcedens, wenn hier thatsächlich  $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{H} \\ \text{CO} \end{matrix}$  (Formylcampher),

$C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \\ \text{CO} \end{matrix}$  (Acetylcampher u. s. w.) vorläge. Denn diese

Körper müssten als echte Aldoketone resp. Diketone ganz normale, nach der Additionsregel berechenbare Mol-Refraction und Mol-Dispersion besitzen, wie ich in einer besonderen Untersuchung und an einem reichen Versuchsmaterial schon vor zehn Jahren nachgewiesen habe<sup>1)</sup>. Derartige ketoforme Acylcampher müssten insbesondere auch eine

optische Analogie mit den Camphocarbonsäureestern,  $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR} \\ \text{CO} \end{matrix}$ ,

und den Alkylcamphocarbonsäureestern,  $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CR}' \cdot \text{CO} \cdot \text{OR} \\ \text{CO} \end{matrix}$ , aufwei-

sen, welche ja zweifellos nicht enolisirte, sondern echte 1.3-Ketonsäurederivate darstellen, also wirklich ketonartigen Acylcamphern völlig entsprechen würden. Nun habe ich aber nachgewiesen, dass die Methyl-, Aethyl- und Amyl-Ester der Camphocarbonsäure normale Mol-Refraction und, was hier ganz speciell charakteristisch, auch normale Mol-Dispersion besitzen<sup>2)</sup>, und ebenso normale Werthe zeigten auch äthylcamphocarbonsaures Aethyl, allylcamphocarbonsaures Methyl und allylcamphocarbonsaures Aethyl<sup>3)</sup>.

Die Ergebnisse der Tabelle lehren also, dass die sämtlichen, hier betrachteten Verbindungen durchaus nicht den Camphocarbonsäureestern und Alkylcamphocarbonsäureestern entsprechen, d. h. also, dass sie keine Aldoketone resp. Diketone sind, sondern die enolisirten Gebilde darstellen, und die Grösse der Differenzen in Bezug auf die Mol-Refraction, ganz besonders aber hinsichtlich der Mol-Dispersion, giebt in keinem Falle Anlass zu der Annahme, dass hier etwa im Gleichgewichtszustande befindliche Mischungen der beiden tautomeren Formen vorliegen. Wir haben vielmehr allen Grund zu dem Schlusse, dass auch die flüssigen Körper dieser Reihe, ebenso wie das feste Anfangsglied, homogene Enolformen sind.

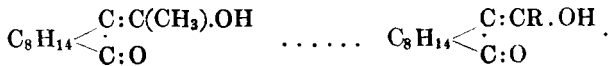
Man hätte demnach, der Claisen'schen Bezeichnung des ersten Gliedes als »Oxymethylencampher« folgend, die Homologen nicht als Acetyl- und Propionyl-Campher etc. zu benennen, sondern diese Derivate

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Studien über Tautomerie, Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 119 [1894].

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte **35**, 3513 [1902].

<sup>3)</sup> J. W. Brühl, loc. cit. 3621, 3625.

des Aethylidens u. s. w. als »Oxyäthylidencampher«, »Oxypropylidencampher« u. s. f., zu bezeichnen, entsprechend den Constitutionsformeln



In Tabelle 4, in welcher nunmehr alle diese Körper mit den ihnen nach ihrer Constitution wirklich zukommenden Namen bezeichnet sind, ist ausser der gefundenen Mol-Refraction und -Dispersion auch

in jedem Falle der aus der betreffenden Ketenolform  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \text{C}:\text{CR}.\text{OH} \\ \text{CO} \end{array}$

nach der Additionsregel berechnete Werth zusammengestellt.

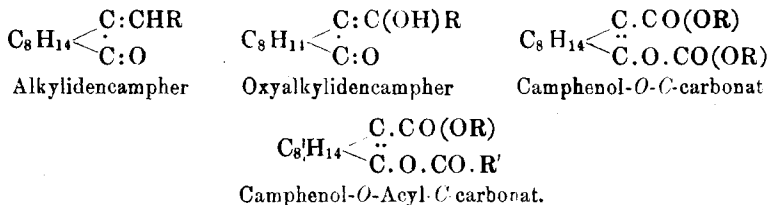
Tabelle 4.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{N_\alpha}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Oxymethylencampher (Lösung; Mittel) gef.	50.67	51.02	1.94
	ber. 49.33	49.84	1.34
	Differenz + 1.34	+ 1.18	+ 0.60
Oxyäthylidencampher (Mittel) . . . gef.	54.45	54.75	1.85
	ber. 53.90	54.45	1.45
	Differenz + 0.55	+ 0.30	+ 0.40
Oxypropylidencampher . . . . . gef.	58.75	59.08	1.88
	ber. 58.48	59.05	1.56
	Differenz + 0.27	+ 0.03	+ 0.32
Oxybutylidencampher . . . . . gef.	63.06	63.42	2.12
	ber. 63.05	63.65	1.67
	Differenz + 0.01	- 0.23	+ 0.45
Oxy- <i>i</i> -amylidencampher . . . . . gef.	68.40	68.82	2.46
	ber. 67.62	68.25	1.78
	Differenz + 0.78	+ 0.57	+ 0.68

Man sieht nun sofort, dass auch bei dieser Art der Berechnung die gefundenen Werthe der Mol-Dispersion,  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ , in allen Fällen erheblich grösser sind. In Bezug auf die Mol-Refraction,  $\mathfrak{M}$ , zeigt sich beim Anfangsglied der Reihe, dem Oxymethylencampher, ebenfalls ein starker Ueberschuss des beobachteten gegenüber dem berechneten Werth. Dieser *Refractions*-Ueberschuss nimmt mit wachsendem Molgewicht ab, und die höheren Glieder der homologen Reihe zeigen zwischen der beobachteten und der nach der Enolform berechneten Mol-Refraction keine merkliche Abweichung mehr. Das nicht ganz reine letzte Homologe ergibt auch hier eine Unregelmässigkeit, nämlich wieder etwas grössere Beobachtungswerthe.

Diese eben besprochenen spectrochemischen Ueberschüsse bieten nun nichts Ueberraschendes, waren vielmehr auf Grund der vorliegenden constitutiven Verhältnisse von vornherein zu erwarten.

Die Oxyalkylidencampher zeigen nämlich eine charakteristische Eigenthümlichkeit der Structur, welche auch bei den von mir entdeckten Camphenolderivaten und den von Haller aufgefundenen Alkylidencamphern vorkommt:



In den Körpern aller dieser Klassen ist eine conjugirte Aethylen- und Carbonyl-Bindung



vorhanden, und es ist schon durch frühere Arbeiten<sup>1)</sup>, sowie neuerdings im Speciellen für die Camphenol-Abkömmlinge<sup>2)</sup> festgestellt worden, dass bei derartiger directer Vereinigung dieser beiden ungesättigten Gruppen der spectrochemische Effect verstärkt und insbesondere die Mol-Dispersion in auffallendem Maasse erhöht wird. Haller und Müller<sup>3)</sup> haben das Nämliche für die Alkylidencampher nachgewiesen und gezeigt, dass auch zugleich eine abnorme Erhöhung der Circularrotation stattfindet. Dass in unserer homologen Reihe der Oxyalkylidencampher der Einfluss der überall gleich bleibenden Energiequelle, nämlich einer conjugirten Gruppe  $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$ , graduell um so schwächer wird, je mehr das Molgewicht ansteigt, bedarf keiner besonderen Auseinandersetzung. Auch dass diese Abschwächung des optischen Effectes sich vorzugsweise in Bezug auf die weniger empfindliche Refraction bemerkbar macht, während die weit sensitivere Dispersion durchgehend stärker auf die constitutive Einwirkung reagirt, bietet nichts Ueberraschendes.

Das übereinstimmende chemische und physikalische Gesamtverhalten der hier untersuchten Acylcampher führt daher zu dem Schlusse, dass alle diese Körper Oxyalkylidenverbindungen, also Ketenole, sind, und irgend ein sicheres experimentelles Anzeichen dafür, dass in den flüssigen Repräsentanten dieser Reihe auch etwas von der Diketoform beigemischt sei, ist vorläufig in keinem Falle zu erkennen.

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 165 ff. [1894].

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 35, 4033 ff. [1902]; auch loc. cit. 24, 3709 [1891].

<sup>3)</sup> A. Haller und P. Th. Müller, Compt. rend. 128, 1370 [1899]; s. auch loc. cit. 129, 1005 [1899].

Bei den hier und in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Untersuchungen habe ich mich hauptsächlich der vortrefflichen Mitwirkung des Hrn. Dr. M. Rüdiger zu erfreuen gehabt, ausserdem möchte ich noch den HHrn. Dr. Dr. G. v. Oordt, A. Bühner, C. Jäger und A. Kahn für Ausführung von Versuchen danken. Die Firma E. Merck in Darmstadt hat mich durch werthvolle Präparate in sehr entgegenkommender Weise unterstützt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Heidelberg, 13. Februar 1904.

### 116. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Synthese des 2-Oxyflavonols.

(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

Vor zwei Jahren haben Kostanecki und Tambor<sup>1)</sup> über Versuche zur Synthese von Oxyflavonolen berichtet. Zu diesem Zwecke wurden drei verschiedene Wege eingeschlagen:

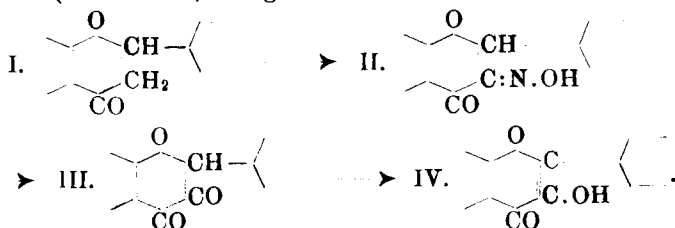
1. Die Einführung einer Hydroxylgruppe in die Oxyflavone oder ihre Derivate.

2. Die Uebertragung der Methoden, welche zu Flavonsynthesen geführt hatten, auf hydroxyl- resp. methoxyl-haltige Componenten.

3. Die Darstellung von geeigneten Derivaten der zu Flavonen führenden Verbindungen (der *o*-Oxychalkone, der Flavanone und der *o*-Oxy- $\beta$ -Diketone).

Nachdem der erste und der zweite Weg zu keinem Resultate geführt hatte, unternahmen sie auf dem dritten Wege systematische Versuche und haben bereits über verschiedene Umsetzungsproducte der *o*-Oxy- $\beta$ -Diketone berichtet. Die Umwandlung der letzteren Verbindungen in Oxyflavonole ist aber bisher nicht geglückt. Wir wandten uns deshalb dem Studium der Flavanone zu und versuchten, dieselben nach folgendem Plane in Oxyflavonole umzuwandeln.

Es wurde angestrebt, aus den Flavanonen (I) Isonitrosoflavanone (II) zu erhalten, die alsdann unter Abspaltung von Hydroxylamin in Flavonole (III oder IV) übergeführt werden könnten:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1679 [1902].