

Bequem verfährt man auf die folgende Weise: Zu einer abgewogenen Menge Natriumsuperoxyd fügt man den 25. Theil ihres Gewichtes einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält und nicht hygroskopisch ist, wie z. B. Naphtalin, Zimmtsäure etc. Die Mischung verwahrt man zur gelegentlichen Benutzung in einer gut verschlossenen Flasche.

Eine kleine Messerspitze des Oxydationsgemisches bringt man in eine Eisenprouvette, mischt zu diesem einige Körnchen einer festen oder ein paar Tropfen einer flüssigen Substanz und erhitzt das Rohr im Bunsen-Brenner, bis die Reaction eintritt, was sich durch ein deutlich wahrnehmbares Geräusch zu erkennen giebt. Dann kühlt man die Eprouvette und löst das Reactionsproduct durch Zusatz von etwas Wasser. Darauf theilt man die Lösung in zwei Theile und säuert den einen mit Salpeter-, den anderen mit Salz-Säure an. Einen Theil der salpetersauren Lösung verwendet man zum Nachweis von Halogen durch Fällen mit Silbernitrat, einen anderen zur Phosphorbestimmung mit molybdänsaurem Ammonium. In einem Theil der salzsauren Lösung fällt man schwefelsaures Baryum, in einem anderen Schwefelarsen oder arsensaure Ammoniakmagnesia in der bekannten Weise.

Im Falle der Anwesenheit von Brom und Jod neben Chlor kann man diese Elemente bequem in der schwach salpetersauren Lösung durch Zusatz von Chlorwasser und Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff unterscheiden.

Neben vielen anderen Bestimmungen konnte ich auf diese Weise z. B. Brom neben Chlor bei der Oxydation eines Tropfens Tetrachlorkohlenstoff und eines Tropfens Isobutylbromid erkennen.

Cambridge, Mass., U. S. A., 5. Mai 1904.

325. J. W. Brühl: Untersuchungen in der Camphergruppe. I.

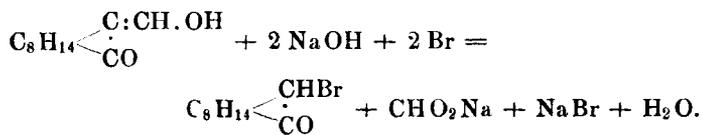
(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

Seitdem Kekulé, genial wie immer, die erste brauchbare Campherformel erdachte, und damit die Grundlage für die moderne Terpenchemie schuf, ist eine ungeheure Menge von Arbeiten über den Campher veröffentlicht worden. Obwohl die heute geltende Constitutionsformel, eine Fortbildung und gereifte Frucht der Kekulé'schen Idee, namentlich Dank der schönen, analytischen Untersuchungen Bredt's und der glänzenden Synthese Komppa's, als wohlbegründet zu bezeichnen ist, und obwohl dadurch langjährige Bemühungen mit Erfolg gekrönt wurden, so ist doch damit die Chemie des Camphers

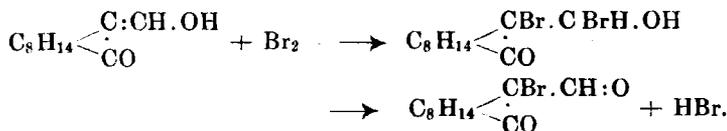
keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. Im Gegenteil: wie durch die Aufstellung von Kekulé's Benzoltheorie die Erforschung der aromatischen Verbindungen erst ihren Aufschwung nahm, so hat auch schon die Bredt'sche Campherformel die Terpenforschung befruchtet und wird es noch weiter thun. Was speciell den Campher anbelangt, so sind die sehr merkwürdigen chemischen und physiologischen Eigenschaften dieser wichtigsten aller Terpenverbindungen, ungeachtet der zahllosen Arbeiten, noch immer nur recht lückenhaft bekannt, und insbesondere der Zusammenhang derselben mit der so eigenartigen Atomgruppierung des Körpers bedarf noch durchaus der näheren Erforschung. So wird also der uralte Campher unzweifelhaft noch weiter Gegenstand der Untersuchung bilden.

Die vorliegende Arbeit bietet einen neuen Beitrag zur Kenntniss der einfachsten Substitutionsverbindungen, speciell der Halogenderivate, mit welchen ich mich schon mehrfach beschäftigte, und deren Synthese und Ortsbestimmung ein bisher noch wenig erforschtes Gebiet darstellen, obwohl sie doch fraglos für die Chemie des Camphers von grundlegender Bedeutung sind. — In dieser ersten Abhandlung werde ich die allgemeinen Resultate mittheilen, in der folgenden die Einzelheiten der Beobachtungen.

Lässt man in eine alkalische Lösung von Oxymethylencampher Brom eintropfen, so krystallisirt, wie Claisen¹⁾ gezeigt hat, der bei 76° schmelzende *o*-Bromcampher aus. Die Reaction vollzieht sich also unter Abspaltung der Oxymethylengruppe, als Ameisensäure, nach der Gleichung:



Dagegen erfolgt diese Abspaltung nicht, wenn man anstatt in alkalischer Lösung, in einem indifferenten Medium (Perchlormethan) operirt. Unter diesen Umständen erhielt ich in Gemeinschaft mit Aschan²⁾ den Bromcampheraldehyd oder Bromformylcampher:

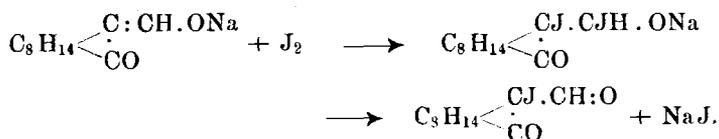


¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 345 [1894]. ²⁾ Diese Berichte 27, 2398 [1894].

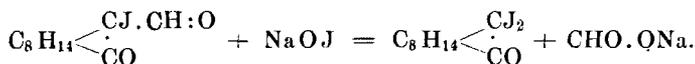
Es war hiernach wenig wahrscheinlich, den entsprechenden Jodformylcampher fassen zu können. In der That wird eine Perchlormethanolösung von Jod durch Oxymethylenecampher nicht entfärbt, und es ist leicht verständlich, weshalb dieses Halogen im Gegensatz zu Brom nicht aufgenommen wird.

Als nun eine alkalische Lösung von Jod bis zur Färbung versetzt wurde, fiel augenblicklich ein in prächtigen, leuchtend gelben Blättern krystallisirender, dem Jodoform täuschend ähnlicher Körper aus, welcher sich aber nicht, der Claisen'schen Beobachtung entsprechend, als Jodcampher erwies, sondern zu meiner nicht geringen Ueberraschung, als ein Dijod-campher.

Die zuerst schwer verständliche Bildung dieses Dijodids erfuhr bald eine Aufklärung dadurch, dass die Entstehung eines Zwischenproductes beobachtet wurde, welches sich leicht isoliren liess. Dies intermediäre Product wird erhalten, indem man in Abwesenheit überschüssigen Alkalis operirt, also zu einer genau neutralisirten Lösung von Oxymethylenecampher Jod bis zur Färbung hinzufügt. Es krystallisirt dann sofort ein neuer Körper in grossen, fast farblosen Blättern aus, welcher sich als nichts anderes als der anfangs kaum erwartete Jodformyl-campher herausstellte. Die Umsetzung erfolgt so gut wie quantitativ nach der Gleichung:



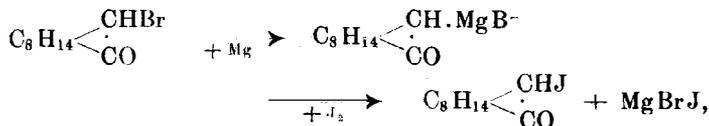
Setzt man nun zu einer alkoholischen Lösung dieses Körpers Alkali im Ueberschuss hinzu und alsdann Jod, so fällt der vorher erwähnte Dijodcampher sofort in gelben Krystallen aus; und es ist damit zugleich auch seine Constitution als die eines *o,o*-Dijod-camphers festgestellt. Diese Verbindung entsteht also durch Vermittelung des aus Alkalien und Jod gebildeten Hypojodits, und zwar nach der Gleichung:



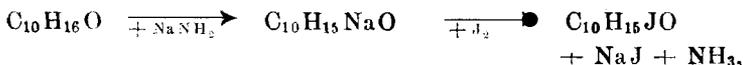
Der Jodformylcampher, wie auch der Dijodcampher, sind sehr reactionsfähige Körper. In dem Ersteren lässt sich die Formylgruppe nicht nur durch Jod, sondern ebenso leicht auch durch Wasserstoff ersetzen, und auch in dem Dijodcampher kann eines der beiden Jodatome gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Durch Einwirkung von Alkalien und Alkoholaten bildet sich in einem wie im anderen

Falle ein und derselbe Monojod-campher, welcher durch diese Synthesen als Ortho-Verbindung charakterisirt wird.

Den nämlichen *o*-Jodcampher habe ich ausser nach diesen beiden noch nach drei anderen Verfahren erhalten. Nämlich aus *o*-Bromcampher durch successive Einwirkung von Magnesium und Jod:



ferner aus Campher, Natriumamid und Jod:



und endlich aus Campher, Natrium und Jod:



Nach einer im Princip dieser letzteren gleichen Methode ist der nämliche Jodcampher bereits früher von Haller¹⁾ dargestellt worden, doch nur in sehr geringer Ausbeute. Durch eine zweckmässige Abänderung des Verfahrens habe ich die Ausbeute zu einer so gut wie theoretischen gestaltet. Die Stellung des Halogens in diesem Jodcampher Haller's, welche bisher unbekannt war, ist durch die drei ersten Synthesen fixirt.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Campher wird bekanntlich der nascirende Wasserstoff nicht in Freiheit gesetzt, sondern zur Reduction einer äquimolaren Menge von Campher benutzt. Das in Gegenwart von Natrium entstehende Natriumborneolat reagirt nun ebenfalls auf Jod und bildet ein leicht zersetzliches Jodborneolat oder Bornylhypoiodit:



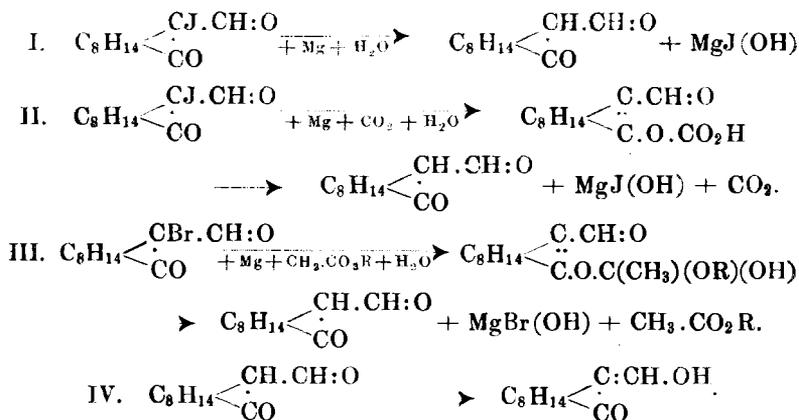
Wir werden in der folgenden Abhandlung auf diesen Gegenstand näher eingehen.

In dem vorher erwähnten Jod-formyl-campher ist nicht allein die Formylgruppe leicht zu verdrängen und durch ein zweites Halogenatom oder durch Wasserstoff zu ersetzen, sondern mit der gleichen Leichtigkeit lässt sich in dem erstgenannten Körper auch das Formyl conserviren, dagegen das Jod eliminiren und gegen Wasserstoff austauschen. Die Hoffnung, auf diesem Wege den eigentlichen Formylcampher, oder Campheraldehyd, zu fassen, auf welche interessante Verbindung ich schon lange Jagd mache, hat sich leider nicht erfüllt.

¹⁾ Theses, Paris 1879, p. 7: Compt. rend. 87, 695, 843 [1878].

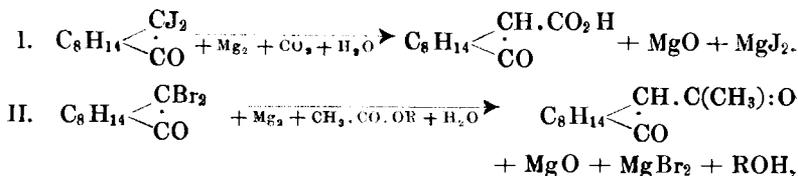
Denn im Momente des Entstehens sieht man immer diesen Proteus sich metamorphosiren und in seine tautomere Enolform, den Oxy-methylenecampher, umwandeln.

Die Ersetzung des Jods im Jodformylcampher und auch die des Broms im Bromformylcampher gegen Wasserstoff gelingt ohne Schwierigkeit durch successive Einwirkung von Magnesium und Wasser, und noch viel leichter unter gleichzeitiger Mitwirkung von Kohlendioxyd oder Alkylacetaten, wobei diese Körper lediglich als katalytische Kuppler functioniren:



Da ich diese merkwürdigen und für die Halogenformylcampher höchst charakteristischen Umsetzungen vor kurzem in anderem Zusammenhang eingehend beschrieben habe¹⁾, so werde ich im Folgenden nicht mehr darauf zurückkommen.

Bezüglich der Umsetzungen des *o,o*-Dijod-camphers sind ebenfalls als die bemerkenswerthesten hier zu erwähnen diejenigen mit Magnesium, Kohlendioxyd, resp. Alkylacetat und Wasser. Es werden durch successive Einwirkung dieser Agentien beide Halogenatome herausgenommen, aber nur das eine wird dabei durch die Carboxyl- resp. die Acetyl-Gruppe ersetzt, das andere dagegen durch Wasserstoff. Ganz gleich verhält sich auch der *o,o*-Dibrom-campher. In summarischer Weise formulirt, würden sich also diese Vorgänge so darstellen:



¹⁾ Diese Berichte 36, 4286 [1903]; 37, 759 [1904].

wobei das hier entstehende Keton: Campher-methylketon oder Acetylcampher, sich ebenfalls in statu nascendi tautomerisirt und zwar in Oxyäthylidencampher verwandelt:



In Wirklichkeit sind allerdings diese Umsetzungen des Dijod- resp. Dibrom-Camphers nicht ganz so einfach, als sie hier in abgekürzter Formulirung erscheinen, wie bei anderer Gelegenheit des näheren dargelegt worden ist, wo ich die Besprechung dieser Umsetzungen der *o,o*-Dihalogenampher bereits vorweg genommen habe¹⁾.

Das Verhalten des Oxymethylencamphers gegen Brom und gegen Jod ist, wie sich aus dem eingangs Erörterten ergibt, kein gleichartiges, und es schien daher wünschenswerth, die vorher citirten älteren Beobachtungen von Claisen, sowie von Aschan und mir einer Revision zu unterziehen. Claisen hat, wie gesagt, gefunden, dass bei Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung von Oxymethylencampher *o*-Bromcampher auskrystallisirt, während ich bei Anwendung von Jod *o,o*-Dijodcampher erhalten habe. Ferner konnte ich durch Zufügung von Jod zu mit Alkali neutralisirtem Oxymethylencampher den Jodformylcampher gewinnen, während Claisen auf diesem Wege Bromformylcampher nicht beobachtete.

Es war daher zu prüfen: erstens, ob nicht auch der Bromformylcampher nach dem gleichen Verfahren wie der Jodformylcampher zu gewinnen sei, und zweitens, ob unter veränderten Versuchsbedingungen nicht auch direct *o,o*-Dibromcampher, wie die entsprechende Jodverbindung, aus Oxymethylencampher entstehen könne. Drittens war noch nachzusehen, ob der Claisen'schen Bildung des *o*-Monobromcamphers aus Oxymethylencampher nicht auch eine unmittelbare Gewinnung von *o*-Monojodcampher an die Seite zu stellen wäre.

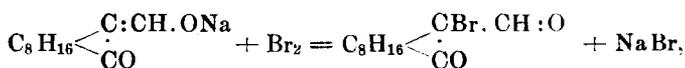
Es zeigte sich nun zunächst, dass der Bromformylcampher in der That ebenso leicht wie die Jodverbindung entsteht, wenn man eine mit wässrigem Alkali genau neutralisirte Lösung von Oxymethylencampher mit Brom bis zur Röthung versetzt. Es fällt dann keine Spur von prismatischem *o*-Bromcampher aus, sondern ausschliesslich der grossblättrig krystallisirte Bromformylcampher, und nach dieser Methode ist der Körper viel rascher und glatter darstellbar als nach dem früher von Aschan und mir angewandten Verfahren.

Dagegen gelang es auf keine Weise, wie auch die Versuchsbedingungen variirt werden mochten, aus einer mit Alkali übersättigten Lösung von Oxymethylencampher den bei 61° schmelzenden *o,o*-Dibrom-

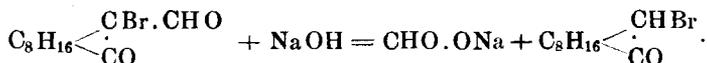
¹⁾ Diese Berichte 36, 4289 [1903]; 37, 757, 761 ff. [1904].

campher zu erhalten. Auch nicht die geringsten Spuren dieses Körpers waren nachzuweisen, sondern im wesentlichen entsteht in der That, wie Claisen angiebt, der bei 76° schmelzende *o*-Monobromcampher. Auch aus fertig gebildetem Bromformylcampher ist mittels Alkali und Brom kein *o,o*-Dibromcampher, sondern nur *o*-Monobromcampher erhältlich.

Dieses eigenartige Verhalten des Oxymethylencamphers gegen Brom veranlasste mich, auch mit Oxymethylenm enthon einige Versuche anzustellen. Es zeigte sich auch in diesem Falle, dass das neutrale Alkalisalz durch Brom in eine Bromformylverbindung umgewandelt wird:



dass dagegen in alkalischer Lösung ein *o,o*-Dibromid ebenso wenig wie beim Oxymethylencampher entsteht, sondern wieder nur ein Monobromid, das bisher ebenfalls noch nicht bekannte *o*-Brommenthon:



Die ganz verschiedenartige Wirkung von Brom und von Jod auf alkalische Lösungen von Oxymethylencampher ist um so auffallender, als der *o,o*-Dibromcampher, welcher bei dieser Reaction nicht entsteht, eine vollkommen stabile Verbindung ist, während gerade das hierbei gebildete Dijodid weit weniger beständig ist. Ebenso ist auch von den beiden Halogenformylverbindungen, welche aus dem neutralen Salze des Oxymethylencamphers in gleicher Weise entstehen, der Bromformylcampher bei weitem beständiger als der Jodformylcampher.

Die Aufklärung dieses seltsam differenzirten Verhaltens von Brom und von Jod brachte die Lösung der dritten der oben aufgestellten Fragen: ob nämlich der Claisen'schen Bildung des *o*-Monobromcamphers aus Oxymethylencampher auch eine entsprechende Bildung von *o*-Monojodcampher an die Seite gestellt werden kann.

Bei der Prüfung zeigte sich zunächst, dass bei genauer Neutralisirung des Oxymethylencamphers das Product der Einwirkung von Jod unter allen Umständen einzig und allein der Jodformylcampher ist. Fügt man aber von vornherein mehr Alkali hinzu, als zur Neutralisation des Oxymethylencamphers erforderlich, jedoch weniger, als zur Bildung des Dijodcamphers nöthig ist, so fällt, namentlich bei hoher Concentration und ungenügender Kühlung, keine einheitliche Verbindung mehr aus, sondern ein niedrig schmelzendes oder gar öliges Gemenge, welches neben einander sowohl den farblosen Jodformylcampher, als auch den tiefgelben Dijodcampher enthält, *aber niemals Monojodcampher*. Der

Jodformylcampher schien demnach, obwohl für sich unbeständiger als der Bromformylcampher, doch gegenüber Alkali stabiler zu sein und seine Formylgruppe weniger leicht abzugeben. — Directe Versuche bestätigten dies: Jodformylcampher wird von wässrigen Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, nicht in Monojodcampher umgewandelt, während Bromformylcampher rasch in Monobromcampher und Alkaliformiat gespalten wird. — Da nun bei Einwirkung von Jod wie von Brom auf ein Salz des Oxymethylencamphers im ersten Stadium immer zunächst die Halogenformylverbindung entsteht, so ist es nach dem obigen klar, dass bei Anwesenheit von genügenden Mengen Alkalis und Zugabe einer aequivalenten Menge von Jod nur Dijodcampher, im Falle von Brom aber Monobromcampher gebildet werden muss.

So konnten denn diese sämtlichen, zum Theil ganz neuen Reactionen und Bildungen von Halogenverbindungen vollkommen aufgeklärt werden.

Heidelberg, Mai 1904.

326. J. W. Brühl: Untersuchungen in der Camphergruppe. II.

(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

Inhalt: I. Jodformylcampher. — II. *o,o*-Dijodcampher. — III. *o*-Jodecampher: 1. aus Jodformylcampher; 2. aus Dijodcampher; 3. aus *o*-Bromcampher; 4. aus Campher und Natriumamid; 5. aus Campher und Natrium. — IV. Bromformylcampher und *o*-Bromcampher. — V. Bromformylmenthon und *o*-Brommenthon.

I. Jod-formyl-campher.

Wie in der vorstehenden Abhandlung erörtert wurde, bildet sich der Jodformylcampher aus einer mit Alkali genau neutralisirten Lösung von Oxymethylencampher durch Zufügen von Jod, während, wenn die Lösung auch nur schwach alkalisch ist, ein Gemenge von Jodformylcampher und Dijodcampher erhalten wird, welches sich nur schwer trennen lässt. Es ist deshalb zweckmässig, das überschüssige Alkali nicht nur abzustumpfen, sondern sogar in schwach angesäuertem Lösung zu operiren. Man verfährt wie folgt:

$\frac{1}{10}$ Mol Oxymethylencampher (18 g) wird in $\frac{1}{10}$ Mol Normalnatronlauge gelöst, 300 ccm Wasser, 100 ccm Alkohol und ein Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt und alsdann noch so viel Oxymethylencampher zugegeben, bis die rothe Lösung eben entfärbt ist. Man stellt in Eis und lässt unter stetigem Turbiniren eine kalt gesättigte,