

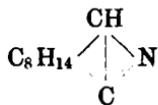
**101. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Abkömmlinge des Camphoroxims.**

(Eingegangen am 17. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Seit drei Jahren mit Arbeiten über Champhoroxim beschäftigt, habe ich es dennoch so viel wie möglich vermieden, die von mir beobachteten Reactionen zu discutiren, bevor meine Untersuchungen zu einem vollständigen Abschluss gelangt sind. Herr R. Leuckart in Göttingen hat sich nun veranlasst gesehen, im Anschluss an eine Arbeit über Bornylamin<sup>1)</sup> eine Discussion der von mir erhaltenen Resultate und der darüber angedeuteten Ansichten zu geben, der ich nun meine Anschauung der fraglichen Punkte entgegenstellen möchte.

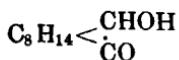
Vor Allem halte ich durchaus nicht, wie dies Herr Leuckart zu denken scheint, den Campher für ein Aldehyd, das Camphoroxim für ein Aldoxim. Ich verweise diesbezüglich auf die Arbeit »zur Kenntniss des Camphers« von mir und Dr. Zürrer (diese Berichte XVII, 2072). Nichtsdestoweniger scheinen mir alle Beobachtungen dafür zu sprechen, dass die von mir aufgestellten Formeln für das Anhydrid des Camphoroxims  $C_9H_{15} \cdot CN$ , für das Isocamphoroxim  $C_9H_{15} \cdot CONH_2$ , die Campholensäure  $C_9H_{15} \cdot COOH$ , und das Camphylamin  $C_9H_{15} \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , die einzige zulässigen sind.

Für die Nitrlnatur des Anhydrids spricht die Fähigkeit des Körpers, durch Verseifung in Verbindungen vom Charakter eines Säureamids und einer Carbonsäure überzugehen und die Rückbildung aus diesen Verbindungen durch Wasserentziehung. Ferner gibt das Anhydrid mit Hydroxylamin ein Amidoxim, mit salzaurem Amin und *p*-Toluidin Amidine, mit nascirendem Wasserstoff ein primäres Amin, lauter Reactionen, die für ein Nitril charakteristisch sind. Zwar decretirt Herr Leuckart, auch eine Verbindung



müsste Nitrlnatur besitzen, so lange er aber keinen analogen nitrilartigen Körper anführen kann, wird durch eine derartige Behauptung wenig bewiesen. Was Herr Leuckart mit dem Hinweis auf das Aethylenoxyd bezweckt, ist mir leider nicht verständlich.

Die Natur der Campholensäure als Carboxylverbindung erscheint Herrn Leuckart zweifelhaft, weil es Zürrer<sup>2)</sup> nicht gelungen sei, das Vorhandensein der Carboxylgruppe direct nachzuweisen. Er stellt für die Campholensäure die Formel

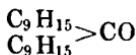


<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 104.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2228.

auf, die an die Formel des Benzoins erinnert, das doch gar keine saueren Eigenschaften besitzt.

Es ist übrigens Dr. Zürrer möglich gewesen, einen directen Beweis für das Vorhandensein von Carboxyl in der Campholensäure zu erbringen. Derselbe ist bis jetzt noch nicht publicirt, weil der Versuch noch einmal im grösseren Maassstabe wiederholt werden sollte, was bis jetzt noch nicht geschehen ist. Als Dr. Zürrer campholensaures Calcium der trockenen Destillation unterwarf, erhielt er statt des erwarteten Ketons



Kohlenwasserstoffe. Diese wurden fractionirt, wobei es sich zeigte, dass die Hauptmenge zwischen 130 und 140° destillirte. Eine weitere Fractionirung war der kleinen Menge wegen nicht möglich, die Fraction 130—140° wurde daher ohne weitere Reinigung analysirt. Hierbei zeigte es sich, dass ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  vorlag.

0.2568 gr gaben 0.8149 gr Kohlensäure und 0.2612 gr Wasser.

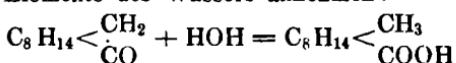
Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}$
C 86.55	87.10 pCt.
H 11.30	12.90 »

Wenn die Analyse auch nicht vollständig stimmt, was bei der unvollständigen Reinigung der Substanz nicht zu verwundern ist, so zeigt sie doch das Vorliegen einer Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  an, die wohl mit dem aus Campholsäure erhaltenen Campholen identisch ist. Die Entstehung eines derartigen Körpers erklärt sich am leichtesten nach folgender Gleichung:



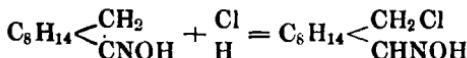
Die Campholensäure ist also carboxylsubstituirtes Campholen.

Es scheint nun Schwierigkeiten zu bieten, die Entstehung des Camphoroximanhydrids zu erklären, wenn man für dieses die Nitrilformel, für Campher aber die Ketonformel annimmt. Indessen lassen sich diese leicht beseitigen, wenn man sich vor Augen hält, wie häufig bei verschiedenartigen Reactionen eine Sprengung des im Campher-molekül enthaltenen Kohlenstoffringes eintritt. Eine solche Sprengung des Ringes muss man z. B. bei der Bildung der Campholsäure durch Addition der Elemente des Wassers annehmen:

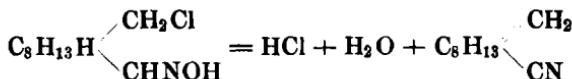


Eine ganz analoge Reaction scheint auch beim Uebergang des Camphoroxims in sein Anhydrid zu verlaufen. Was diesen Process anbetrifft, so geht er, wie bekannt, bei der Einwirkung von Säure-chloriden und Säureanhydriden auf das Oxim vor sich. Dass sich das Anhydrid beim Kochen des Oxims mit verdünnten Säuren bildet, wie Herr Leuckart angiebt, habe ich schon längst beobachtet. Besonders

glatt geht die Anhydridbildung, wie Herr Dr. Schulhof beobachtet hat, vor sich, wenn man über geschmolzenes Camphoroxim Salzsäuregas leitet. Um die Reaction bei letzterem Verfahren zu erklären, nehme ich an, dass zuerst unter Sprengung des Kohlenstoffringes Addition von einem Molekül Chlorwasserstoff stattfindet:

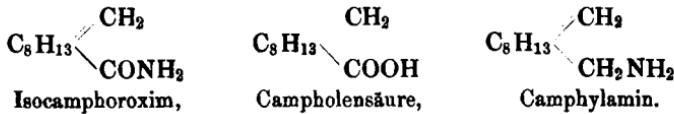


Es entsteht also intermediär ein chlorhaltiges Aldoxim. Indem nun das Chlor mit einem Wasserstoffatom des Kerns, über dessen Stellung sich vorläufig noch nichts sagen lässt, austritt und gleichzeitig die den Aldoximen eigenthümliche Wasserabspaltung erfolgt, wird das Nitril der Campholensäure gebildet:

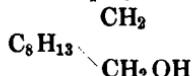


In ganz analoger Weise lässt sich die Anhydridbildung bei den übrigen Bildungsweisen erklären.

Dann folgen für die verschiedenen Abkömmlinge des Nitrils die Formeln:



Ich habe gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Schulhof aus dem Camphylamin nun auch den Camphylalkohol



gewonnen, mit dessen Untersuchung ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.