

stand spricht sehr zu Gunsten des Vorhandenseins von Silberoxydul in der Lösung; doch liegt noch immer kein zwingender Grund vor, die Existenz einer colloidalen Form des Silbers anzuzweifeln, namentlich wenn man auch das Gesamtergebniss der Untersuchungen von Muthmann<sup>1)</sup>, C. Lea<sup>2)</sup>, Prange<sup>3)</sup>, Barus und mir<sup>4)</sup> berücksichtigt.

Mit einem eingehenden Studium dieser Fragen beschäftigt, hoffe ich bald weitere Resultate mittheilen zu können.

Washington, D. C., Laboratorium des U. S. Geological Survey,  
October 1891.

---

**546. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene  
und deren Abkömmlinge.**

[III. Abhandlung.]

(Eingegangen am 29. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Campherarten.

1. Theil. Unter Mitwirkung von H. Biltz und A. Cantzler.

In zwei früheren Abhandlungen<sup>5)</sup> habe ich eine allgemeinere Orientirung über die Beziehungen, welche sich in jener Zeit für die Terpene und ihre Oxydationsproducte aus dem gesamten, damals verfügbaren, chemischen und physikalischen Beobachtungsmaterial ableiten liessen, zu liefern gesucht.

In wichtigen Fragen, so zum Beispiel hinsichtlich der Constitution des Japancamphers, der Camphene etc., konnten, da die experimentellen Grundlagen noch unvollständig waren, nur mehr oder weniger wahrscheinliche Vermuthungen ausgesprochen werden. Es war daher mein Bestreben, zur Aufklärung und Entscheidung derartiger unsicherer Verhältnisse durch eigene Experimentalarbeit beizutragen, zweifelhafte Thatsachen zuverlässig festzustellen und durch neue Versuche das Hypothetische auf seine Berechtigung zu prüfen. Es wird meine Aufgabe sein, in dieser und in einigen folgenden Abhandlungen über das bisherige Resultat solcher Versuche zu berichten. Hierbei habe

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 983.

<sup>2)</sup> Am. Journ. of Science 37, 476; 1889, 38, 47, 129, 237, 241; 1889, 41, 179; 1891.

<sup>3)</sup> Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 9, 125.

<sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 145 und 457. 1888.

ich es für zweckmässig erachtet, das Präparative und Chemische von dem Physikalischen zu trennen und in gesonderten Abhandlungen zu besprechen. In der vorliegenden Mittheilung wird man daher die chemischen Beobachtungen, welche in der Campherreihe gemacht wurden, beschrieben finden, in der nächstfolgenden die auf diesen Gegenstand bezüglichen physikalischen Versuche.

### 1. Menthol.

Das Menthol,  $C_{10}H_{20}O$ , wird gegenwärtig allgemein als ein Derivat des Hexahydrocymols betrachtet, und zwar als ein secundärer Alkohol dieses Kohlenwasserstoffs, da es bei der Oxydation ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Keton, das Menthon, liefert. Es war daher zunächst sicher zu stellen, ob das Menthol, welches, seiner empirischen Formel  $C_nH_{2n}O$  entsprechend, eine Aethylenbindung besitzen könnte, eine solche thattsächlich nicht enthält. Ferner war zu prüfen, ob ein glatter Uebergang des Menthols in Cymol wirklich stattfindet, und endlich eventuell die Stellung der Hydroxylgruppe im aromatischen Kern zu bestimmen.

Additionsproducte giebt das Menthol nicht, weder mit Wasserstoff, Halogen noch Halogenwasserstoff. Diesen negativen Befunden positive hinzuzufügen war gewiss wünschenswerth und hierzu erschien die spectrometrische Untersuchung von flüssigen Mentholverbindungen am geeignetsten. Zu diesem Zwecke ist der unten beschriebene Aether des Menthols dargestellt worden.

Eine Ueberführung des Menthols in Cymol ist bereits von Beckett und Wright<sup>1)</sup> bewerkstelligt worden, indem sie Menthol in Menthen,  $C_{10}H_{18}$ , verwandelten, dieses in ein Bromid,  $C_{10}H_{18}Br_4$ , und daraus durch Destillation für sich und mit Natrium Cymol erhielten. Man kann aber diesen Uebergang nicht als einfach und entscheidend für die Frage, ob das Menthol selbst ein Hexahydrocymolabkömmling ist, bezeichnen, indem das Zwischenproduct,  $C_{10}H_{18}Br_4$ , insofern nicht etwa eine Molecularverbindung,  $C_{10}H_{18}Br_2 + Br_2$ , vorliegen sollte (?), ein paraffinischer Körper, Derivat von  $C_nH_{2n+2}$ , und kein Hexamethylenabkömmling wäre.

Es hat sich nun gezeigt, dass man das Menthol durch *trockene* Oxydation in der That glatt in Cymol umwandeln kann, während durch Chromsäuremischung Menthon, durch Permanganatlösung eine Oxymethylsäure,  $C_{10}H_{18}O_3$ <sup>2)</sup>, neben einer Pimelinsäure,  $C_7H_{12}O_4$  (Isopropylbernsteinsäure?), und Fettsäuren, entstehen.

Als geeignetes Oxydationsmittel hat sich wasserfreies Kupfersulfat erwiesen. Erhitzt man dasselbe mit Menthol während einiger Stunden

<sup>1)</sup> G. H. Beckett und A. Wright, Chem. Soc. Journ. 1, 1. 1876.

<sup>2)</sup> M. G. Arth, Ann. ch. phys. (6), 7, 433. 1886.

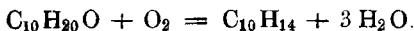
in der Bombe auf 250—280°, so entweicht beim Oeffnen des Rohres Schwefeldioxyd in Strömen und Kupferoxyd mit einem Oele durchtränkt bleibt zurück. Ist die Menge des angewandten Sulfats gering, so wird sogar die entstehende Schwefligesäure noch weiter reducirt, so dass Schwefelwasserstoff und Schwefelkupfer gebildet werden. Wegen des bei diesen Oxydationen auftretenden starken Druckes ist es rathsam, die Beschickungen der Bomben nicht zu gross zu nehmen. Bei Anwendung von mehr als 5 g Menthol treten gewöhnlich Explosionen ein.

Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasserdampf abgeblasen, wobei nur verhältnissmässig geringe Mengen harziger Stoffe zurückblieben. Das reichlich übergegangene Oel wurde gesammelt, mit Stangennatron getrocknet, mit Natrium digerirt und über diesem in der Luftleere abdestillirt<sup>1)</sup>. Bei der nachfolgenden Fractionirung unter gewöhnlichem Druck ging der grösste Theil bei 175° (F. i. D.) über und besass den charakteristischen Cymolgeruch. Bei der Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs

gaben 0.1970 g Substanz 0.6481 Kohlensäure und 0.1843 g Wasser.

	Gefunden (Cantzler)	Berechnet für $C_{10}H_{14}$
C	89.55	89.55 pCt.
H	10.39	10.45 »

Hiernach ist es also erwiesen, dass Menthol durch geeignete Oxydationsmittel glatt in Cymol umgewandelt werden kann, indem Wasser abgespalten wird und die Hexamethylenwasserstoffatome aboxydiert werden, nach der Gleichung:



Die Anwendung von wasserfreiem Kupfersulfat als Oxydationsmittel dürfte vielleicht auch in anderen Fällen nützlich sein. Trockenes Kalium-Bichromat oder Permanganat sind weniger empfehlenswerth; bei niederen Temperaturen wirken sie zu schwach, bei höheren treten heftige Explosionen auf.

#### Menthyläthyläther, $C_{10}H_{19}OC_2H_5$ .

Es sind bisher mehrere Ester des Menthols bekannt, aber kein Aether. Den oben bezeichneten kann man nach folgendem Verfahren leicht gewinnen. In ca. 30 g vollkommen entwässertem Toluol werden 50 g Menthol gelöst, mit ungefähr 8 g Natrium versetzt und unter Rückfluss im Oelbad zum lebhaften Sieden erhitzt. Erst nach etwa 15 stündiger Einwirkung ist die theoretische Menge Natrium (7.4 g)

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass zum Dichten der Korkverschlüsse bei Vacuumdestillationen dicke Collodiumlösung die besten Dienste leistet. Die Korke werden hierdurch wie glasirt und absolut luftdicht.

aufgenommen. Es bildet sich wahrscheinlich als Zwischenproduct ein Krystallmenthol enthaltendes Alkoholat, welche Doppelverbindung nur allmählich zerfällt<sup>1)</sup>. Nach beendeter Reaction wird der Rest des Natriums entfernt, die Mentholatlösung mit Jodäthyl in einem Ueberschuss versetzt und im Oelbad bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Das gebildete Jodnatrium wird hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, das Toluol und überschüssiges Jodäthyl abdestillirt, mit Natrium einige Stunden im Oelbade gekocht und über Natrium in der Luftleere fractionirt. Die auf diese Weise von jeder Spur noch etwa unangegriffenen Menthols befreite Substanz ging bei einem Druck von 24 mm zu 4/5 bei 104—105° (F. i. D.) über, der Rest bei 105—107°. Die erste, völlig reine Fraction siedet bei einem Druck von  $B_0 = 750$  mm bei 211.5—212° (F. i. D.).

Der Menthyläthyläther,  $C_{10}H_{19}OC_2H_5$ , bildet eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, von sehr schwachem, an Menthol erinnerndem Geruch. Die Analyse ergab:

Substanz 0.1612,  $CO_2$  0.4628,  $H_2O$  0.1862.

Gefunden (Biltz)		Ber. für $C_{12}H_{24}O$
C	78.30	78.26 pCt.
H	12.83	13.04 »

Diese Substanz wurde zu den physikalischen Messungen benutzt. Sie wurde ferner in der Absicht dargestellt, um durch Oxydation in einen Cymophenoläther übergeführt zu werden, welcher die Ortsbestimmung für das Hydroxyl des Menthols, das selbst sich zu leicht abspaltet, ermöglichen würde. Die betreffenden Versuche sind noch nicht beendet und sollen daher erst später mitgetheilt werden. Auch über das durch Entziehung von Wasser aus dem Menthol erhältliche Menthen,  $C_{10}H_{18}$ , wird in einer nächsten Abhandlung berichtet werden. Es wurde ferner noch das dem Menthol zugehörige Keton  $C_{10}H_{18}O$ , das Menthon, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Hierüber wird, aus in der Folge ersichtlichen Gründen, weiter unten die Rede sein.

## 2. Borneol.

Das Borneol,  $C_{10}H_{18}O$ , entsteht bekanntlich aus dem gewöhnlichen oder Japancampher durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen. Da der Campher ein Keton ist, so stellt das Borneol den entsprechenden secundären Alkohol dar. Die Frage nach der atomistischen Structur desselben fällt also zusammen mit der Frage nach der Constitution des Camphers. Dieser letztere, bei weitem reactionsfähiger und auch leichter spaltbare Körper, ist deshalb einer chemischen Untersuchung leichter zugänglich. Ich habe es daher auch für

<sup>1)</sup> J. W. Brühl und H. Biltz, Notiz über Alkoholate, diese Berichte XXIV, 649. 1891.

zweckmässig erachtet, den Campher zum Gegenstand eines eingehenderen chemischen Studiums zu wählen und mich begnügt, die dort erhaltenen Resultate am Borneol im Wesentlichen mittelst physikalischer Untersuchungsmethoden zu prüfen. Es leitete mich hierbei der Gedanke, dass gerade das Borneol, aus gleich zu erörternden Gründen, besonders günstige Umstände für eine physikalische, und zwar für die optische Methode darbietet. Die im folgenden beschriebenen Borneolderivate wurden also hauptsächlich für physikalische Zwecke dargestellt.

Das zu den Versuchen in Anwendung gekommene Borneol wurde aus Campher bereitet, theils nach der Methode von Jackson und Menke<sup>1)</sup> modifizirt von Immendorff<sup>2)</sup> und von Wallach<sup>3)</sup>, nämlich mittelst Natrium und Alkohol, theils auch nach dem früheren Verfahren von Baubigny<sup>4)</sup>, aus borneolkohlensaurem Natrium. Ueber eine weitere, und zwar die beste Darstellungsmethode für Borneol wird weiter unten, beim Campher, berichtet werden. Dieses letztere Verfahren wurde erst später aufgefunden, nachdem die zu besprechenden Borneolabkömmlinge bereits mittelst des älteren Borneolmaterials hergestellt waren.

Das nach Jackson und Menke, oder nach Baubigny gewonnene Rohborneol wurde zunächst zwei Mal mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Borneol setzt sich im Kühlrohr an und wird, wenn dies zu verstopfen droht, mit einem Glasstab herausgestossen. Das so erhaltene rein weisse Product schmolz nach dem Abpressen und Trocknen bei etwa 202 bis 203°. Durch mehrfaches Umkristallisiren aus Petroläther erhält man schliesslich grosse, tafelförmige Krystalle und alsdann erst ist das Borneol rein. Nicht ganz reines, Campher enthaltendes Product schiesst in eigenthümlichen, federförmigen Aggregaten an. Aus Borneolkohlensäure dargestelltes Präparat ist nach meinen Erfahrungen leichter rein zu erhalten. Es schmilzt bei 206—207° uncorr. Mit Natrium und Alkohol gewonnenes zeigte einen um etwa 1° niedrigeren Schmelzpunkt.

Bornyläthyläther,  $C_{10}H_{17}OC_2H_5$ .

Zur Darstellung dieses Körpers wurde aus borneolkohlensaurem Natrium gewonnenes Borneol benutzt. In ätherischer Lösung wirkt Borneol nur äusserst langsam auf Natrium oder Kalium ein, viel schwächer als Campher. Auch in Toluol ist die Einwirkung nicht

<sup>1)</sup> C. Loring, Jackson & A. E. Menke, Amer. chem. Journ. 5, 270. 1883, 6, 404, 1885.

<sup>2)</sup> H. Immendorff, diese Berichte XVII, 1036. 1884.

<sup>3)</sup> O. Wallach, Lieb. Ann. 230, 225, 1885.

<sup>4)</sup> H. Baubigny, Zeitschr. Chem. 1868, 298, 481, 647; Bull. soc. chim. (2) 10, 110, 210. 1868; Ann. chim. phys. (4) 19, 221. 1870.

ausgiebig genug und es wurde schliesslich Xylool als Lösungsmittel gewählt. Die Einwirkung der Borneollösung auf das Natrium erfolgt erst bei höherer Temperatur, wenn das Metall geschmolzen ist. Zuerst sehr lebhaft, wird sie, gerade wie beim Menthol, immer schwächer und ist bei Anwendung von 50 g Borneol, in ca. 120 g Xylool gelöst, erst nach etwa 16 stündigem Kochen beendet, indem die theoretische Menge (1 Atom) Natrium aufgenommen wird. Die übrige Behandlung, Kochen mit Jodäthyl bis zur Neutralität u. s. w., geschah ganz wie vorher bei Menthyläthyläther beschrieben worden ist. Es wurden aus der obigen Quantität 49 g eines durch Destillation über Natrium in *vacuo* von den letzten Spuren Borneols befreiten Oeles gewonnen, welches bei einem Druck von 20 mm bei 97°, bei 48 mm bei 120°, bei 750 mm bei 204 bis 204.5° (F. i. D.) überging.

Der Bornyläthyläther stellt eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit dar, von schwachem, aber lange anhaftendem und ziemlich widerlichem Geruch.

0.2113 g Substanz verbrannten zu 0.6133 CO<sub>2</sub> und 0.2342 H<sub>2</sub>O.

Gefunden (Biltz)		Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O
C	79.16	79.12 pCt.
H	12.31	12.09 pCt.

Eine kleinere und wohl auch minder reinere Portion dieses Körpers wurde als Nebenproduct bei der weiter unten beschriebenen Darstellung des Aethylcampfers nach Baubigny gewonnen. Dieses Präparat ging bei ca. 37 mm Druck ungefähr bei 109° über, bei 750 mm zwischen 203—204.5° (Siedepunkt nach Baubigny 202°). Die Eigenschaften waren dieselben wie bei dem vorhin erwähnten Präparat.

#### Bornylmethyleneäther, (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

Eine Verkettung zweier Molekel ist bisher weder beim Campher noch beim Borneol gelungen. Es bot aber eine solche besonderes Interesse, insofern zu erwarten war, dass hierdurch die physikalischen Kriterien der structurellen Beschaffenheit verdoppelt würden und somit die chemische Constitution in ihren Wirkungen um so frappanter in Erscheinung treten würde. Das Borneol, als Alkohol, bot für ein derartiges Zusammenschweissen von vornherein mehr Aussicht auf Erfolg und aus dem Grunde wurde denn auch dieser Körper zu dem Versuche gewählt. Derselbe ist denn auch, freilich nach mehreren vergeblichen Anläufen, gelungen.

Es wurden zuerst Versuche zur synthetischen Darstellung des Dibornyläthers, (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>O, gemacht, welchen Bruylants<sup>1)</sup>, allerdings nur aus der Elementaranalyse schliessend, im Baldrianöl ge-

<sup>1)</sup> G. Bruylants, diese Berichte XI, 456. 1878.

funden haben will und den er als eine bei 285—290° siedende Flüssigkeit beschreibt. Aber alle Bemühungen waren vergeblich. Denn weder Natrium- noch Kaliumborneolat geben mit Bornyljodid, -brömid oder -chlorid den gewünschten Aether, ebenso wenig die genannten Borneolate mit Jod, noch Borneol mit concentrirter Schwefelsäure. Bei allen diesen Versuchen wurde entweder Borneol wieder-gewonnen, oder es hatte sich Camphen gebildet. Bornylchlorid in Toluollösung mit trocknem Silberoxyd behandelt giebt Chlorsilber, Wasser und Camphen, und zwar geht diese Umsetzung bei Wasserbadtemperatur quantitativ vor sich. Es muss hiernach dahingestellt bleiben, ob der gesuchte Aether überhaupt existenzfähig ist und ob die von Bruylants dafür gehaltene »grünliche, syrupähnliche« Flüssigkeit den betreffenden Körper darstellt.

Dagegen glückte es, den Bornylmethylenäther zu fassen.

92.4 g Borneol wurden mit 150 g absolut trocknem Xylol und 14 g Natrium in eine klare Lösung von Natriumborneolat übergeführt. Diese wurde mit ca. 85 g Methylenjodid im Oelbade auf 140° erhitzt und dann weiter wie bei Methyl- und Bornyl-Aethyläther beschrieben behandelt. Nachdem schliesslich das Xylol mit Colonne abfractionirt war, wurde bei 30 mm Druck über Natrium destillirt. Zuerst ging zwischen 65—130° eine farblose Flüssigkeit über, später, bei 150 bis 160°, ein fester Körper. Von der flüssigen Substanz wird weiter unten die Rede sein.

Die feste Masse, das hauptsächlichste Reactionsproduct, wurde aus Petroläther wiederholt umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise prächtige, wasserhelle, rhombische Prismen, welche leicht über 1 cm lang und mehrere Millimeter dick in ausgezeichneter Ausbildung gewonnen werden können. Die Ergebnisse der krystallographischen und optischen Untersuchung wird man in der nächsten Abhandlung finden.

Der Bornylmethylenäther,  $(C_{10}H_{17}O)_2CH_2$ , schmilzt bei 167—168° und erstarrt bei 167—166.5°. In geschmolzenem Zustande zeigt er eine prachtvolle bläulich-gelbe Fluorescenz. Der Siedepunkt wurde nicht besonders festgestellt; nach dem Ergebnisse der Destillation bei 30 mm Druck wird die Substanz unter normaler atmosphärischer Pression wohl in der Nähe von 300° sieden. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

- I. 0.2210 g Substanz lieferten 0.6407 g Kohlensäure und 0.2258 g Wasser.  
 II. 0.2084 g Substanz lieferten 0.6004 g Kohlensäure und 0.2115 g Wasser.

Gefunden (Biltz).		Berechnet für $C_{21}H_{36}O_2$
	I.	II.
C	79.05	78.57
H	11.35	11.28

**Bornylmethyläther,  $C_{10}H_{17}OCH_3$ .**

Die vorhin erwähnte, als Nebenproduct erhaltene, in der Luftsleere bei  $65 - 130^\circ$  übergegangene Flüssigkeit wurde nochmals mit Natrium am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht, in *vacuo* über Natrium abdestillirt und alsdann mittelst des Henninger - Le Bel-schen Aufsatzes systematisch fractionirt. Als Hauptmenge wurde etwa 5 g einer farblosen, bei  $193.5 - 195^\circ$ , Bar. = 752 mm, und bei  $96.5 - 99.5^\circ$ , Bar. = 38 mm, übergehenden Flüssigkeit erhalten. Der eigenthümlich widerliche, deutlich an Bornyläthyläther erinnernde Geruch derselben führte auf die Vermuthung, dass hier wohl Bornylmethyläther vorliegen könnte, was denn auch in der That durch alle physikalischen Eigenschaften und auch durch die Elementarzusammensetzung bestätigt wurde. Baubigny<sup>1)</sup> giebt als Siedepunkt des Methyläthers bei 733 mm  $194.5^\circ$  an, was mit meiner Beobachtung gut übereinstimmt. Die Bildung eines Methyläthers aus Methylenjodid, zunächst befremdlich, ist doch nicht ohne Analogie. Gorboff und Kessler<sup>2)</sup> fanden zum Beispiel unter den Producten der Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumisobutylat auch den Methylisobutyläther. Die Analyse ergab:

- I. 0.2025 g Substanz lieferten 0.5732 g Kohlensäure und 0.2113 g Wasser.  
 II. 0.2207 g Substanz lieferten 0.6247 g Kohlensäure und 0.2351 g Wasser.

Gefunden (Biltz).		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{11}H_{20}O$
C	77.20	77.20	78.57 pCt.
H	11.59	11.83	11.90 »

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die Substanz noch nicht vollkommen rein war, wie übrigens bei der geringen Menge derselben und der hier einzige möglichen Reinigungsmethode durch fractionirte Destillation kaum anders zu erwarten war. Der Feststellung der Identität der vorliegenden Verbindung auch durch das spectrometrische Verfahren that indessen, wie aus der folgenden Mittheilung zu entnehmen, die geringe Verunreinigung keinen Eintrag.

**3. Campher.**

**Einwirkung von Natrium auf Campher.**

Durch directe Einwirkung von Natrium auf Campher, gelöst in einem indifferenten Mittel, erhält man bekanntlich neben Natriumcampher auch Natriumborneolat, indem der bei Bildung des ersteren Körpers frei werdende Wasserstoff einen weiteren Theil des Camphers reducirt. Aus diesem Gemenge von Natriumverbindungen gewisse

<sup>1)</sup> H. Baubigny, Ann. chim. phys. (4) 19, 221. 1870.

<sup>2)</sup> A. Gorboff und A. Kessler, Journal f. prakt. Chemie 41, 254. 1890.

Campherderivate rein darzustellen, zum Beispiel die alkylirten Abkömmlinge, bietet so beträchtliche Schwierigkeiten, dass die Gewinnung reinen Natriumcampers sehr wünschenswerth erschien.

Es wurde zunächst versucht, durch Hinzufügen von verschiedenen leicht reducirebaren Substanzen zu der mit Natrium beschickten und dann erhitzten Lösung von Campher in Toluol oder Xylol die Borneolbildung zu verhindern. Aber dieselbe konnte hierdurch nicht hintan gehalten werden. Alsdann wurde versucht, durch Einwirkung von in Toluol oder Xylol dargestelltem alkoholfreiem Natriummethylat oder -äthylat<sup>1)</sup> auf Campher bei verschiedenen Temperaturen den Natriumcampher zu erhalten, auch diese Versuche blieben indessen erfolglos, indem der Campher hierbei überhaupt kaum verändert wurde. Bessere Resultate lieferte die Behandlung einer Xylollösung von Bromcampher mit Natrium in der Siedehitze; allein es entstehen merkwürdiger Weise auch bei dieser Reaction so beträchtliche Mengen von Borneol, dass der gewünschte Zweck nicht erreicht wird. Die relativen Quantitäten des bei diesen Reactionen gebildeten Natriumcampers wurden in der Weise bestimmt, dass nach einiger Zeit in die heissen Lösungen Kohlensäure eingeleitet und die Mengen entstandener Camphercarbon säure und Borneolkohlensäure, resp. Borneol, festgestellt wurden. Vorläufig erscheint es hoffnungslos, reinen Natriumcampher gewinnen zu können.

#### Aethylcampher.

Zur Darstellung von flüssigen Alkylcampfern, deren optische Untersuchung Interesse bot, musste daher auf das alte Verfahren zurückgegriffen werden. Baubigny giebt an, dass er Aethylcampher durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Gemisch von Natriumcampher und Natriumborneolat erhalten und durch Fractionirung vom Aethylborneolat getrennt habe. Bei Wiederholung des Versuches ergab sich die Richtigkeit jener Angaben, indessen ist die Ausbeute sowohl an Aethylbornyläther, als auch an Aethylcampher sehr unbefriedigend, indem merkwürdiger Weise bei obiger Synthese der grösste Theil des Campfers aus der Natriumverbindung regenerirt wird und vielleicht auch, was nicht näher untersucht wurde, Borneol entsteht. Aus einer Grammmolekel Campher (152 g) und der entsprechenden Menge von Natrium und Jodäthyl wurden schliesslich kaum 10 ccm annähernd reinen Bornyläthyläthers, dessen Eigenschaften im Vorstehenden erwähnt wurden, gewonnen, und ferner 22 g eines zwischen 217—245° siedenden Productes, welches nach Baubigny die Hauptmenge des Aethylcampers enthält. Durch mehrfach wiederholte Behandlung mit kleinen Portionen Natrium und Destillation in vacuo konnten

<sup>1)</sup> J. W. Brühl und H. Biltz, über die Darstellung von alkoholfreien Alkoholaten, diese Berichte XXIV, 649. 1891.

schliesslich ca. 8 g annähernd reinen Aethylcampers gewonnen werden, welcher bei 42 mm Druck zwischen 131—136° überging. Diese zur optischen Untersuchung benutzte Substanz stellte eine wasserhelle, schwach campherartig riechende Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung dar.

0.1868 g Substanz lieferten 0.2016 g Wasser und 0.5515 g Kohlensäure.

Gefunden (Biltz).		Ber. für $C_{12}H_{20}O$
C	80.52	80.00 pCt.
H	11.99	11.11 »

Die Verbindung enthielt also noch eine kleine Beimengung eines kohlenstoff- und wasserstoffreicherem Körpers — wie aus Folgendem ersichtlich, wahrscheinlich Diäthylcampher —, von welcher sie der geringen Menge halber nicht vollständig befreit werden konnte.

Bei der Abscheidung des Aethylcampers aus der Rohfraction 217—245° wird nach Baubigny's Vorschrift, wie vorher erwähnt, wiederholt mit kleinen Portionen Natrium destillirt. Es fiel mir hierbei auf, dass immer wieder Natrium aufgenommen wurde, obwohl die Substanz des hohen Siedepunkts halber kaum noch Campher oder Borneol enthalten konnte. Ich kam daher auf den Gedanken, ob nicht etwa der Aethylcampher selbst noch auf Natrium einwirkt. Und dies ist in der That der Fall.

Das wie vorher beschrieben möglichst gereinigte Präparat wurde, nachdem es zur optischen Untersuchung gedient und auch durch diese als nahezu reiner Aethylcampher identifiziert worden war, mit Xylol vermischt und mit einem Ueberschuss von Natrium anhaltend gekocht. Es war auf 1 Mol. Aethylcampher fast genau 1 At. Natrium aufgenommen worden und auf dieses Product reagirte Jodäthyl auf's Neue, unter Abscheidung von Jodnatrium. Nach der üblichen Behandlung wurden schliesslich einige Kubikcentimeter eines schwach zimmtähnlich riechenden Oeles erhalten, welches bei 10 mm Druck zwischen 156—168° gleichmässig überging. Obwohl natürlich an eine Reindarstellung des Products bei so beschränktem Material nicht zu denken war, so ging doch aus diesen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass der Aethylcampher nicht nur wie der Campher selbst ein Natriumatom, sondern dass er auch noch ein zweites Alkyl aufzunehmen vermag — eine Beobachtung, welche sich für das weitere Studium in der Camphergruppe als sehr fruchtbringend erwies.

#### Camphocarbonsäure und Derivate.

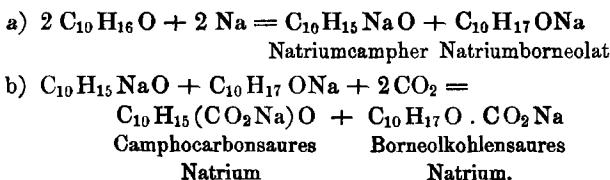
Da die Darstellung von Alkylcampfern im Zustande vollkommener Reinheit nach der Methode von Baubigny, wie aus Vorstehendem ersichtlich, kaum zu überwindende Schwierigkeiten bietet, so war ich bestrebt anderweitige Derivate des Campfers von flüssigem

Aggregatzustand zu gewinnen und wählte hierzu die Abkömmlinge der Camphocarbonsäure. Diese Säure wurde anfänglich nach den Angaben Baubigny's dargestellt.

Nach Baubigny<sup>1)</sup> wird Camphocarbonsäure erhalten, indem eine Lösung von 1 Mol. Campher in Toluol mit nicht ganz 1 At. Natrium erhitzt wird *bis zur Lösung des Metalls* und indem alsdann in die heisse Lösung trockene Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet wird. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgeschüttelt und die wässerige Lösung einige Tage stehen lassen, es scheidet sich alsdann Borneol aus. Wenn das Filtrat sich beim Stehen nicht weiter trübt, wird es mit Säure versetzt, wodurch, falls die Lösung concentrirt ist, ein Theil der Champhocarbonsäure ausfällt, das gelöst gebliebene kann ausgeäthert werden.

Nach diesem Verfahren ist bisher die Camphocarbonsäure ausschliesslich gewonnen worden; es machen sich jedoch bei demselben verschiedene ungünstige Umstände geltend. Selbst beim Arbeiten mit geringen Mengen (23 gr. Natrium auf 152 gr. Campher) bedarf es mindestens 5 bis 8 Stunden bis alles Natrium verschwunden ist. Die Angabe Baubigny's, dass nicht ganz die theoretische Menge, 1 At. Natrium aufgenommen werden kann, beruht auf Irrthum. Leitet man in die tiefbraun gefärbte Lösung Kohlensäure ein, so dauert es wieder viele Stunden bis zur Sättigung. Bei weiterer Verarbeitung erhält man zunächst unreines Borneol als bräunliche Masse in leidlich befriedigender Ausbeute, Camphocarbonsäure dagegen nur in unverhältnismässig geringer Menge, meist harzig und nur durch häufiges Umkristallisiren und anderweitige Behandlung<sup>2)</sup> zu reinigen. Ein grosser Theil des Camphers bleibt unangegriffen in der abgeschiedenen Toluolösung zurück.

Nach Baubigny findet die Reaction nach folgenden Gleichungen statt:



Diese bisher allgemein angenommenen Gleichungen haben sich indessen, wie aus dem folgenden hervorgeht, als unrichtig herausgestellt. Hierauf deutete schon der Umstand, dass nach dem Baubigny-schen Verfahren stets eine grosse Menge Campher unangegriffen blieb,

<sup>1)</sup> H. Baubigny, Ann. chim. phys. (4) 19, 221. 1870.

<sup>2)</sup> J. Kachler u. V. Spitzer, Monatsh. f. Chem. **2**, 233. 1881.

die Ausbeute an Borneol keine genügende und diejenige an Camphocarbon-säure, wie schon erwähnt, sehr mangelhaft war. Die vorhin bei Aethylcampher besprochenen Beobachtungen und auch die weiter unten anzuführenden Erfahrungen an dem Ester der Camphocarbon-säure ergaben, dass der Campher nicht, wie man bisher glaubte, nur ein, sondern dass er unter geeigneten Bedingungen zwei Atome Metall aufnehmen kann. Da der frei werdende Wasserstoff nicht entweicht, sondern vollständig zu Reductionszwecken verbraucht wird, so findet alsdann die Einwirkung des Natriums auf Campher aller Wahrscheinlichkeit nach in der durch folgende Gleichung ausgedrückten Weise statt:



Ob Natrium allein in obigem Verhältniss von einer Campherlösung aufgenommen wird habe ich indessen nicht besonders festgestellt, ich halte es, wegen der Darstellbarkeit von Monäthylcampher, nicht gerade für wahrscheinlich, wohl aber habe ich gefunden, dass dies mit grösster Leichtigkeit unter Zuhülfnahme einer ergänzenden Verwandtschaft geschieht, nämlich bei *gleichzeitiger* Einwirkung von Kohlensäure und unter Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels. Als solches ergab sich flüchtiges Ligroin und noch besser Aether.

Natrium wird von einer ätherischen Campherlösung allmählich verzehrt, in eine weisse Gallerte verwandelt. Diese, schon in der Kälte eintretende, Reaction vollzieht sich indessen, selbst bei der Siedetemperatur des Aethers, äusserst langsam und bedarf bei Anwendung von nur 15 gr Campher mehrerer Tage bis zur Vollendung. Kohlensäure wirkt zwar auf das Product ein, jedoch weder in der Kälte noch in der Wärme in einigermaassen befriedigender Weise. Ganz anders aber, wenn alle drei Reagentien zu gleichzeitiger Einwirkung kommen.

#### Darstellung von Camphocarbon-säure und Borneol.

Man verfährt wie folgt:

In eine doppelt tubulirte und mit einem gut functionirenden Kühler verbundene Vorlage, welche 1 bis  $1\frac{1}{2}$  l absoluten Aether und 46 g *haarfeinen* Natriumdrahts<sup>1)</sup> ( $\frac{4}{3}$  Grammatome) enthält, werden 228 g Campher ( $\frac{8}{3}$  Grammmolekel) in nussgrossen Stücken

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass zur Herstellung feinen Natrium- oder Kaliumdrahtes (ich verwende solchen bis zu einem Durchmesser von ca.  $\frac{1}{5}$  mm.) nur durch Umschmelzen unter Toluol gereinigtes Metall benutzt werden sollte. Andernfalls verstopft sich die Presse leicht und es können bei Anwendung von Kalium gefährliche Explosionen vorkommen. Gelegentlich einer solchen wurde die das Kalium enthaltende Stahlhülse von ungefähr 1 cm Wandstärke gesprengt. Das ein Mal unter Toluol zu einem blanken Regulus zusammengeschmolzene Metall ist dagegen für alle

auf ein Mal eingetragen und sofort ein kräftiger Strom trockener Kohlensäure hineingeleitet. Der Kolbeninhalt beginnt sich bald zu erwärmen und wenn derselbe eine Temperatur von ca.  $30^{\circ}$  erreicht hat, so vollzieht sich eine äusserst lebhafte Reaction. Der Aether gelangt in stürmisches Sieden und das Natrium wird rasch aufgezehrt. Es ist vortheilhaft, den flüssigen Kolbeninhalt nicht zu kühlen, dagegen den oberen Theil des Kolbens von vorherrn durch einen Eisbeutel kalt zu halten und die Reaction nur für den Fall sie zu heftig zu werden droht durch Aufgiessen von Eiswasser zu mässigen. Alsdann vollzieht sich die Einwirkung ebenso rasch wie glatt und die Ausbeute ist die beste. Die Lösung bleibt während des Vorganges zunächst klar und wasserhell, trübt sich dann plötzlich und scheidet einen massenhaften, schneeweissen Niederschlag ab. Wenn dieser sich nicht mehr zu vermehren scheint und alles Metall verzehrt ist, was gegen Ende der Reaction durch Erwärmen beschleunigt werden kann, so ist die Einwirkung vollzogen und man lässt im Kohlensäurestrom erkalten. Bei Einhaltung der obigen Mengen dauert der Vorgang eine Stunde.

Zu dem nahezu ganz festen Kolbeninhalt wird alsdann, um eine Entzündung durch etwa noch vorhandene Natriumflitter zu vermeiden, nicht Wasser, sondern etwa 1 kg zerstossenes Eis hinzugefügt und sobald als Lösung erfolgt ist, die noch eiskalte, wässrige Flüssigkeit von der ätherischen getrennt. Beim Verdunsten des abgehobenen Aethers bleibt fast kein Rückstand, falls die obigen Verhältnisse eingehalten werden. Hat man dagegen auf 2 Mol. Campher nur 1 Atom Natrium genommen, so hinterlässt der Aether eine beträchtliche Menge unangegriffenen Campfers.

Die wässrige Lösung des Reactionsproductes ist farblos und scheidet bei Zimmertemperatur (daher die Trennung von dem Aether, welcher Borneol löst, in der Kälte und rasch erfolgen muss) sehr bald reines, vollkommen farbloses, in Tafeln krystallisiertes Borneol aus, welches aus Ligroin in grossen Krystallen von dem bisher noch nicht beobachteten hohen Schmelzpunkt  $208-208.5^{\circ}$  (Ploßmann und ebenso Wallach geben  $206-207^{\circ}$  an) anschiesst. Nach ca. 24 Stunden ist der grösste Theil des Borneols, durch spontane Zerlegung des in der wässrigen Lösung enthaltenen borneolkohlensauren Natriums entstanden, abgeschieden. Das Filtrat wird auf höchstens  $50^{\circ}$  angewärmt, wobei der Rest des Borneols in feinen Flittern ausfällt. Die klar

---

Verwendungen rein genug. Es ist nicht unter Petroleum oder Toluol, wie es meist geschieht, aufzubewahren, sondern unter flüchtigem Ligroin. In diesem halten sich die Metalle, namentlich das Natrium, sehr lange nahezu ganz unverändert und können so unmittelbar, ohne beschnitten zu werden, zur Anwendung kommen.

filtrirte Lösung wird hierauf mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure angesäuert. Unter sehr starker Entwicklung von Kohlendioxyd fällt ein massenhafter schneeweißer Niederschlag von Camphocarbonsäure aus. Das Filtrat enthält noch geringe Mengen der Säure, welche durch Eindampfen gewonnen werden können. Die so erhaltene Camphocarbonsäure löst sich beim Schütteln mit warmem Wasser (Kochen ist zu vermeiden) sehr leicht auf (zum Unterschied von nach Baubigny dargestellter unreiner Säure, deren Lösung sich auch nicht ohne erhebliche Zersetzung eindampfen lässt) und beim Erkalten krystallisiert dieselbe alsbald in absolut ungefärbten, prächtigen Nadeln von mehreren Centimeter Länge. Die Ausbeute sowohl an Borneol als auch an Camphocarbonsäure ist eine nahezu theoretische. Beide Körper sind auf diese Weise am leichtesten rein und in beliebigen Quantitäten darstellbar.

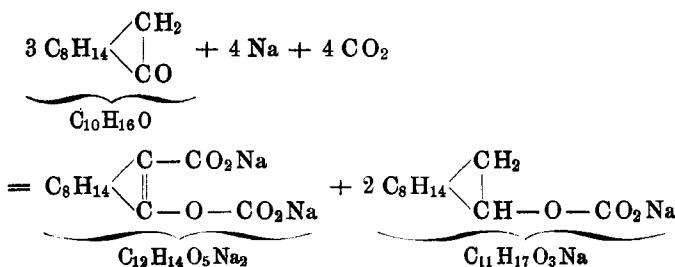
Die Reaction kann, wie schon erwähnt, fast eben so gut in leicht flüchtigem Ligroin wie in Aether vorgenommen werden. Die Einwirkung erfolgt dann bei ca. 60° und vollzieht sich ebenfalls sehr rasch. Auch hier sind die Producte sofort reif und die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig.

In Toluollösung verläuft der Process — auch in dem Falle gleichzeitiger Einwirkung aller drei Reagentien — viel weniger günstig. Die Reactionstemperatur liegt dann nämlich gegen 80°, also in der Nähe des Schmelzpunktes des Natriums. Dasselbe verflüssigt sich daher leicht und reagiert alsdann wegen der geringen Oberfläche obwohl bei höherer Temperatur doch nur träge. Qualität und Quantität der Producte sind demgemäß viel weniger befriedigend.

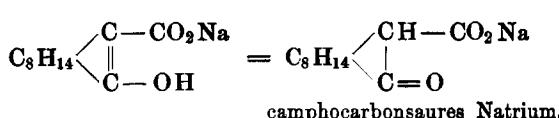
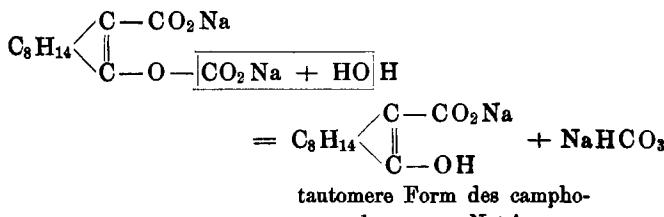
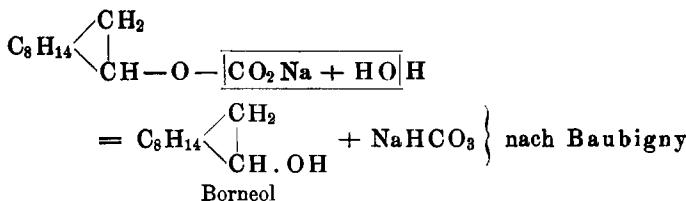
Das vorher beschriebene Verfahren unterscheidet sich demnach von dem älteren Baubigny's zunächst durch ein anderes Mengenverhältniss der Reagentien, ferner dadurch, dass die Natriumverbindungen gar nicht besonders dargestellt werden, sondern dass Kohlensäure und Natrium zugleich auf den Campher einwirken, endlich auch durch eine derart niedere Reactionstemperatur, dass das Metall in fester Form und daher mit enormer Oberfläche zur Anwendung kommen kann. Da nun bei diesem Verfahren, ungeachtet der niederen Temperatur, der Process ausserordentlich rasch verläuft, so erklärt sich dadurch die vorzügliche Ausbeute und die tadellose Reinheit der Producte.

Man könnte den Vorgang vielleicht in der Art auffassen wollen, dass man annimmt, es wirke zunächst Natrium auf Campher, indem an die von zwei Wasserstoffatomen innegehabten Stellen zwei Atome Metall treten, also unter Bildung eines directen Substitutionsproductes, eines Binatriumcamphers, und dass dieses Zwischenproduct dann in statu nascendi mit Kohlensäure reagire. Allein es wäre in diesem Falle anstatt Camphonomonocarbonsäure eine Camphobicarbonsäure zu

erwarten, welche tatsächlich nicht erhalten wird, und man hätte daher weiter anzunehmen, dass die Bicarbonsäure, wenn sie aus ihrem Natriumsalze in Freiheit gesetzt wird, schon in der Kälte in die Monocarbonsäure zerfällt. Da aber zu einer derartigen Annahme ein bestimmter Anlass nicht vorliegt, vielmehr, wie aus dem Folgenden ersichtlich, eine Camphobicarbonsäure auch in Form von Ester nicht existiert, so halte ich dafür, dass der Vorgang der gleichzeitigen Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Campher in folgender Weise zu formuliren ist:



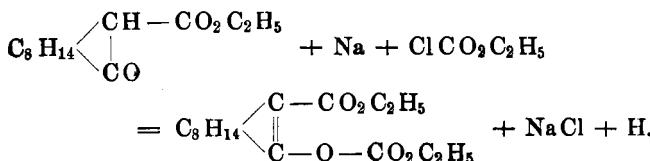
Ferner die Einwirkung des Wassers auf die Producte:



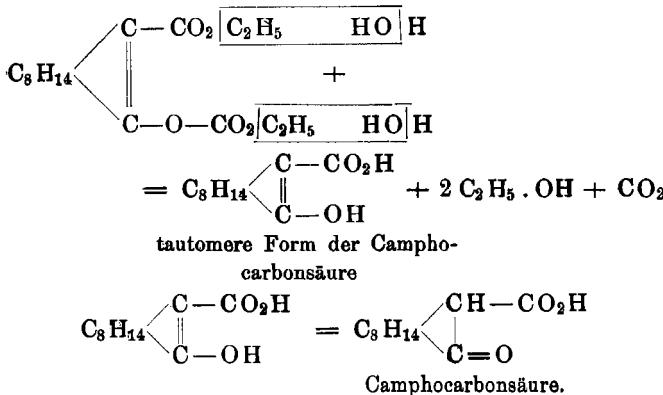
Diese Anschauungen stützen sich auf folgende Versuche: Der Aethylester der Camphocarbonsäure bildet, wie weiter unten beschrieben wird, mit Natrium und Chlorkohlensäureester ein flüssiges Product, welches sich von ersterem Körper durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen die Gruppe  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  ableitet. Es liegt aber in dieser

neuen Verbindung nicht etwa ein Bicarbonsäureester vor, sondern ein eigenthümlicher Körper, welcher zugleich Carbonsäureester und Kohlen-säureester ist und, wie die spectrometrische Untersuchung lehrte, im Gegensatz zum Camphocarbonsäureester eine Aethylenbindung enthält. Dem entsprechend liefert jener neue Körper bei der Verseifung mit alkoholischer Kali in der Kälte und bei darauf folgendem Ansäuern keine Bicarbonsäure, sondern gewöhnliche Camphocarbonsäure. Diese Thatsachen lassen sich durch folgende Formeln darstellen:

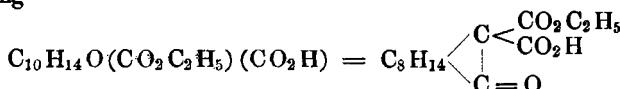
## 1. Bildung:



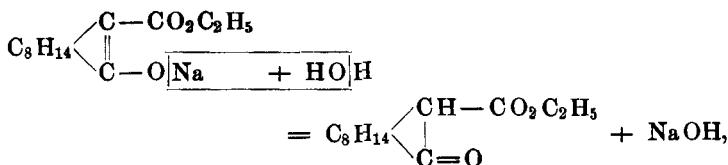
## 2. Verseifung:



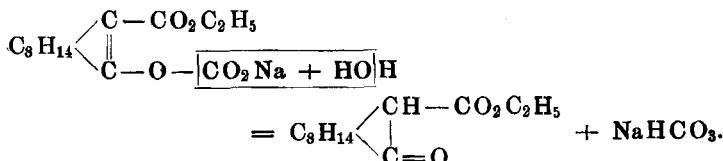
Zur weiteren Prüfung der Frage, ob in dem Campher nur eins oder beide Wasserstoffatome der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe durch Natrium ersetzbar sind, wurde ferner der folgende Versuch angestellt: Es wurde Natrium (1 Atom) in einer Mischung von 1 Molekel camphocarbonsaurem Aethyl und Toluol aufgelöst und in die heisse Lösung trockene Kohlensäure während einiger Stunden eingeleitet. Nach dem Ausschütteln mit Wasser wurde das Toluol abgedampft, wobei der grösste Theil des ursprünglichen Esters wieder gewonnen wurde. In der alkalisch wässrigen Lösung war ausser einer sehr kleinen Menge von Camphocarbonsäure (durch theilweise Verseifung des Esters entstanden) nichts anderes enthalten. Eine Verbindung



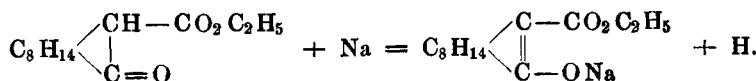
war also nicht entstanden. Vielmehr hatte die Natriumverbindung des camphocarbonsauren Aethyls entweder gar nicht mit Kohlensäure reagirt, und beim Zusammentreffen mit Wasser war der Ester regenerirt worden:



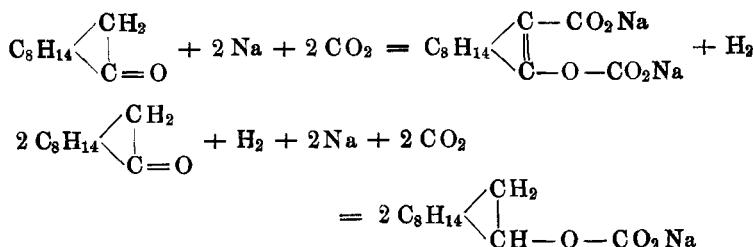
oder es war eine Kohlensäureverbindung entstanden, welche aber schon durch Wasser zerlegt wurde und also unmöglich ein Bicarbonatsäurederivat sein konnte:



Auf alle Fälle war also weder ein zweites Natriumatom noch ein zweiter Carbonsäurerest an Stelle des zweiten Wasserstoffs der Methylengruppe des Camphers eingeführt worden, sondern das Natrium war unter Tautomerisation der Camphermolekel an den Sauerstoff der Carbonylgruppe getreten und durch diese Bindungsverschiebung der Wasserstoff verdrängt worden:



Hier nach wurde es plausibel, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Campher selbst, unter den angegebenen Umständen, sich die Reaction so vollzieht, dass schliesslich, obwohl 2 Atome Natrium in den Campher eintreten, und also auch 2 CO<sub>2</sub>, doch nur die Monocarbonsäure des Camphers erhalten wird:



### Salze und Ester der Camphocarbonsäure.

Da die Camphocarbonsäure bisher nicht näher studirt worden ist, so habe ich dieselbe etwas eingehender untersucht und kann hierüber vor der Hand Folgendes mittheilen:

Baubigny giebt als Schmelzpunkt der Säure die Temperatur von 118—119° an, Kachler und Spitzer 123—124°. Keiner dieser Forscher scheint den Körper in völlig reinem Zustande erhalten zu haben, denn die Camphocarbonsäure schmilzt, wenn rein, bei 127—128° unter Kohlensäureentwickelung.

Kachler und Spitzer haben durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung der Säure ein Salz von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{81}NaO_6$  erhalten und sie schliessen daraus, dass die von Baubigny angenommene Formel  $C_{11}H_{16}O_3$  für die freie Säure zu verdoppeln sei. Aus dem Umstand, dass sie bei Einwirkung von Phosphorchlorid ein sauerstofffreies Product  $C_{22}H_{28}Cl_8$  erhielten, schliessen ferner die genannten Forscher auf die Abwesenheit von Carboxyl in der Camphocarbonsäure. Schon Roser<sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen, dass die Anschauungen von Kachler und Spitzer durch die angegebenen Thatsachen nicht genügend begründet werden, und, gestützt auf die leichte Darstellbarkeit und den verhältnissmässig niederen Siedepunkt (276° uncorr.) des Aethyläthers, ist er der Meinung, dass die der Camphocarbonsäure von Baubigny beigelegte Molecularformel  $C_{11}H_{16}O_3$  die richtige und der Körper als echte Carbonsäure aufzufassen sei. Mit dieser Auffassung stehen die Resultate meiner eigenen Versuche in Uebereinstimmung.

Ein Natriumsalz der Camphocarbonsäure erhielt ich, indem die krystallisierte Säure in Wasser suspendirt und mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, dann Kohlensäure eingeleitet, im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und wieder über Schwefelsäure zur Trockene gebracht wurde. Das auf diese Weise erhaltene Salz bildet ein krystallinisches Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist, Methylalkohol, Chloroform, unlöslich in Aceton, Aether, Schwefelkohlenstoff. Durch Eindunsten der wässerigen oder alkoholischen Lösung an der Luft werden ziemlich wohlausgebildete Prismen erhalten. Beim Kochen der wässerigen Lösung erfolgt allmäthlich Zersetzung, anscheinend unter Bildung von Campher. Eine Natriumbestimmung in dem wie angegeben gewonnenen Salze, ausgeführt durch vorsichtiges Calciniren desselben, Versetzen mit Schwefelsäure und Glühen ergab die nachstehenden Resultate:

0.6314 g Substanz lieferten 0.2028 g Natriumsulfat, entsprechend 0.06569 g Natrium.

Gefunden (Cantzler)	Ber. für $C_{11}H_{15}O_3Na$
Na 10.41	10.55 pCt.

<sup>1)</sup> W. Roser, diese Berichte XVIII, 3112, 1885.

Das Calciumsalz, aus dem Natriumsalz mit Chlorcalcium gefällt, ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und daraus in wohl ausgebildeten Nadeln krystallisirbar.

0.3193 g Substanz lieferten beim Glühen 0.0414 g Calciumoxyd.

Gefunden (Cantzler) Ber. für  $(C_{11}H_{15}O_3)_2Ca$

CaO 12.96 13.02 pCt.

Hiernach ist die Formel der Camphocarbonsäure  $C_{11}H_{16}O_3$  und das von Kachler und Spitzer dargestellte Natriumsalz ist ein saures Doppelsalz von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{15}O_3Na + C_{11}H_{16}O_3$ .

Es wurden ferner noch gewonnen, aber nicht analysirt:

Das Kaliumsalz, wie dasjenige des Natriums erhältlich; ebenfalls ein krystallinisches, ausserordentlich lösliches Pulver.

Das Lithiumsalz, in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber schwerer als das Natriumsalz. Krystallinisches Pulver.

Das Ammoniumsalz, aus fester Camphocarbonsäure und Ammoniak und Eindunsten über Schwefelsäure. Ebenfalls in obigen Solventien sehr leicht lösliches Pulver.

Die Alkalisalze lassen sich auch aus den Carbonaten oder Bicarbonaten der Alkalien darstellen.

Der Aethylester wird am Vortheilhaftesten erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine eisgekühlte Lösung der Camphocarbonsäure in etwas mehr als dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols bis zur Sättigung. Nach zwei Tagen wird, ohne vorher zu erwärmen, mit kaltem Wasser gewaschen, etwas Aether hinzugefügt, die ätherische Lösung mit verdünnter Sodasolution geschüttelt und nach Abdunsten des Aethers das Wasser durch Einleiten von Kohlensäure in die erwärmte Flüssigkeit entfernt. Bei der darauf folgenden Destillation im Vacuum geht fast Alles bei 166.8 — 167.8° unter einem Druck von 21 mm über. Es wurden so bei einer Operation aus 202 g Camphocarbonsäure und 320 g Alkohol 202 g reinen Esters von obigem Siedepunkt und 10 g Vorlauf und Nachlauf gewonnen, also eine theoretische Ausbeute.

Der Camphocarbonsäureäthylester stellt eine wasserhelle, wohlriechende Flüssigkeit von der Consistenz des Glycerins dar.

I. 0.2536 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2217 g Wasser und 0.6106 g Kohlensäure.

II. 0.2880 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2512 g Wasser und 0.6935 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. f. $C_{13}H_{20}O_3$
I. (Biltz) II.		
C 65.60	65.68	65.62 pCt.
H 9.71	9.38	9.38 ,

#### Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester auf Camphocarbonsäureester.

Wie ein Versuch zeigte, wirkt Natrium auf den Camphocarbonsäureester leicht ein und zwar wird 1 Atom aufgenommen. Es wur-

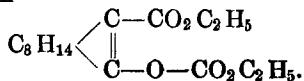
den 26 g reinen Esters in 80 ccm absolutem Aether gelöst und mit 3.4 g Natrium in feinen Scheiben versetzt. Eine erhebliche Gasentwicklung trat schon bei Zimmertemperatur ein. Das entwickelte, mit absolut farbloser Flamme brennbare Gas wurde aufgefangen und über glühendes Kupferoxyd geleitet, wobei es nur Wasser lieferte. Es bestand also aus reinem Wasserstoff. Nachdem die spontane Einwirkung des Natriums aufgehört hatte, wurde noch 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Product der Reaction, eine weisse, amorphe Masse, wurde nun mit 13.5 g Chlorkohlensäureäthylester versetzt und die Mischung wieder 10 Stunden im Sieden erhalten. Die Masse wurde hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, der Aether nach dem Trocknen abdestillirt und das hinterbliebene Oel drei Mal im Vacuum fractionirt. Bei einem Drucke von 20 mm gingen bei 179.5—181.5° 12.5 g eines schwach gelblich gefärbten, äusserst zähflüssigen Oeles von an Ananas erinnerndem Geruch über. Etwa eben so viel minder reinen Destillats wurde getrennt aufgefangen. Bei gewöhnlichem Luftdruck ist der Körper nicht ohne Zersetzung destillirbar, aber auch bei verminderterem Druck scheint er nicht ganz ohne Zersetzung überzugehen, so dass bei der Analyse nicht vollkommen scharfe Resultate erhalten werden.

I. 0.2407 g Substanz lieferten	0.5778 g Kohlensäure und	0.1802 g Wasser
II. 0.1754 g " "	0.4230 g "	0.1370 g "
III. 0.2739 g " "	0.6596 g "	0.2038 g "

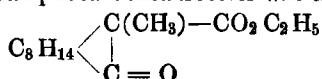
Gefunden

			Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	
(Biltz)			(Cantzler)	
	I.	II.	III.	
C	65.47	65.77	65.68	64.87 pCt.
H	8.32	8.68	8.27	8.11 "

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali in der Kälte liefert der Körper, wie schon vorher erwähnt, keine Bicarbonsäure, sondern gewöhnliche Camphocarbonsäure, die an Krystallform und Schmelzpunkt erkannt wurde. Durch diese Umsetzung, sowie namentlich auch durch sein optisches Verhalten, charakterisiert er sich als eine Verbindung von der Form

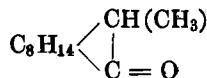


Nach dem im Vorstehenden Mitgetheilten scheint es nicht möglich in der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe des Camphers mehr als ein Wasserstoffatom durch Carboxyl zu ersetzen. Um so auffallender ist daher das Resultat, zu welchem in neuester Zeit Herr Minguin<sup>1)</sup> gelangt ist. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium-methylalkoholat auf Camphocarbonsäureester will er nämlich den Körper

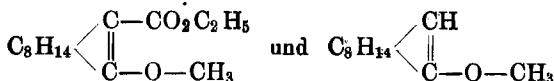


<sup>1)</sup> Minguin, Compt. rend. 112, 1369, 1891.

und daraus durch Behandlung mit alkoholischem Kalii den Methylcampher



erhalten haben. Herr Minguin hat jedoch keine Thatsachen mitgetheilt, welche für die von ihm dargestellten Körper die angegebenen Constitutionsformeln erweisen. Der Umstand, dass er den Methylcampher als eine krystallisierte, bei  $37 - 38^\circ$  schmelzende Verbindung beschreibt, während der von Baubigny aus Natriumcampher dargestellte Methylcampher flüssig ist, legt den Gedanken nahe, ob die von Minguin erhaltenen Körper nicht die tautomeren Formen



darstellen. Es wird sich dies namentlich durch die spectrometrische Untersuchung leicht entscheiden lassen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dass übrigens in der Methylengruppe des Camphers unter geeigneten Umständen auch beide Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Radical ersetzbar sind, hat Claisen (Diese Berichte XXII, 580, 1889) durch Darstellung des Nitrosocamphers  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{C}=\text{NOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$  und des Camperchinons  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$  nachgewiesen. Er betrachtet auch den von ihm erhaltenen Formylcampher (Diese Berichte XXII, 533), dem er zuerst die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO} \cdot \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$  zuschrieb, neuerdings als eine Verbindung der ersten Art, nämlich als  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{C}=\text{CH} \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$  (Ber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 20, 445, 1890.)

Während der Correctur dieser Abhandlung gehen mir die Hefte No. 1 und No. 2 des 113. Bandes der Compt. rend. (vom 6. und 13. Juli a. c.) zu, aus welchen ich ersche, dass ähnliche Körper von Hrn. Haller durch Einwirkung von Aldehyden auf das Gemenge von Natriumcampher,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NaO}$ , und Natriumborneolat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ONa}$ , erhalten werden, so der Benzalcampher,  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$ . Alle diese Verbindungen entstehen aber unter ganz

anderen Bedingungen, als die oben von mir beschriebenen Körper. Ob dem Benzoylcyanocampher und den analogen von Haller beschriebenen Substanzen die Formeln  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{C} < \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$  etc. zukommen, bleibt indessen noch zu beweisen. Der letztere Körper könnte auch wohl die Constitution  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{C}=\text{CN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \end{array} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$  besitzen.

Meine hier mitgetheilten Versuche über die Camphocarbonsäure sind übrigens früher als diejenigen des Herrn Minguin bekannt gegeben worden. Sie sind bereits beschrieben in der am 19. März 1891 Seitens der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. erfolgten Patentanmeldung für das obige Verfahren zur Darstellung der Camphocarbonsäure.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin auf Camphocarbonsäure.

W. Roser hat schon beobachtet, dass, wenn man das Natriumsalz der Camphocarbonsäure mit salzaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzt, sehr bald die Ausscheidung einer in schönen Nadeln krystallisirenden Hydrazinverbindung beginnt, welche jedoch wegen ihrer grossen Unbeständigkeit weder analysirt noch anderweitig untersucht wurde. Ich habe die Angaben Roser's vollkommen bestätigt gefunden und es ist mir auch bei Anwendung von freiem oder von essigsaurem Phenylhydrazin auf Camphocarbonsäure nicht gelungen ein analysirbares Product zu fassen. Der Aethylester der Camphocarbonsäure bildet nun, wie ich gefunden hatte, mit Hydroxylamin leicht ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisiertes Oxim, welches ich indessen vorläufig noch nicht näher untersucht habe. Dagegen veranlasste mich diese Beobachtung zu dem Versuch, ob der Ester der Camphocarbonsäure vielleicht auch mit Phenylhydrazin eine fassbare Verbindung liefere und es zeigte sich denn auch, dass man in der That auf diesem Wege sehr leicht zum Ziele kommt.

Werden 22.4 g Camphocarbonsäureäthylester ( $\frac{1}{10}$  Mol.) mit 10.8 g Phenylhydrazin ( $\frac{1}{10}$  Mol.) vermischt, so ist in der Kälte keine Einwirkung bemerkbar. Erhitzt man aber auf ca.  $100^{\circ}$ , so beginnt alsbald Aethylalkohol abzudestilliren und nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit in ein bernsteingelbes, zähflüssiges Harz verwandelt, welches beim Erkalten erstarrt. Rascher vollzieht sich die Reaction bei ca.  $105-115^{\circ}$  und die Mischung erstarrt alsdann zu einer schwach gefärbten Krystallmasse. Für die weitere Verarbeitung scheint jedoch die niedrigere Temperatur und der amorphe Zustand des Products vortheilhafter zu sein. Zu dem noch warmen Kolbeninhalt fügt man etwas Aether und röhrt, wodurch die Masse alsbald zu einem krystallinischen Pulver erstarrt, das so lange mit Ligroin ausgelaugt wird, bis dasselbe vollkommen farblos abläuft. Man erhält auf diese Weise ca. 26 g eines schneeweissen, trockenen Krystallpulvers, welches bei  $131-132^{\circ}$  schmilzt und zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrt.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Aether und in Alkohol. Diese Lösungen färben sich bald, auch im Dunkeln, roth und eignen sich wenig zur Krystallisation. In Methylalkohol löst sich der Körper leicht, auch in der Kälte, und die Lösung färbt sich nicht so stark. Man erhält

daraus schöne, zu Warzen vereinigte Prismen. In heissem Wasser ist die Substanz nicht reichlich löslich, so gut wie gar nicht in kaltem und in Ligroin. Zur Krystallisation dient am besten verdünnter Sprit, welcher in der Hitze den Körper leicht aufnimmt und beim Erkalten grösstenteils wieder abscheidet, und zwar in Form feiner, nadelförmiger Krystalle. Dieselben sind zuweilen etwas röthlich gefärbt, werden aber durch Liegen am Licht vollkommen farblos. Der Schmelzpunkt der so umkrystallisierten Substanz ist kaum verändert, er wurde zu  $132^{\circ}$  gefunden.

Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung des Körpers schön roth, ebenso, aber schwächer, mit Ammoniak und Natronlauge. Mit salpetriger Säure scheint eine Nitrosoverbindung gebildet zu werden, welche bisher noch nicht näher untersucht worden ist. Fehling'sche Lösung wird durch den Körper nicht reducirt.

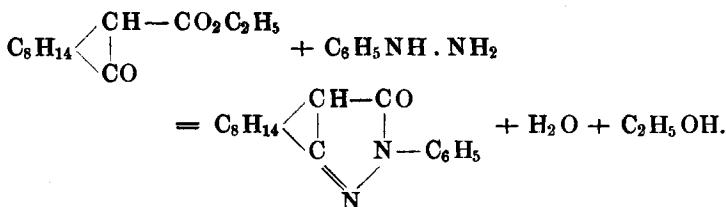
Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergeben folgende Resultate:

- I. 0.3014 g Substanz lieferten 0.7829 g Kohlensäure und 0.2170 g Wasser.  
 II. 0.2988 g      »      » 0.7780 g      »      » 0.2124 g      »  
 III. 0.2691 g Substanz lieferten 24.8 ccm Stickstoff bei  $23^{\circ}$  und 754 mm  
       = 0.0277264 g Stickstoff.  
 IV. 0.3436 g Substanz wogen nach zweistündigem Erhitzen auf  $100-105^{\circ}$   
       bis zum constanten Gewicht 0.3211. Gewichtsverlust (Wasser) 0.0225.

Gefunden (Cantzler)					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{17}H_{20}N_2O + H_2O$
C	70.84	71.01	—	—	71.33 pCt.
H	7.04	7.89	—	—	7.62 »
N	—	—	10.30	—	9.79 »
$H_2O$	—	—	—	6.54	6.29 »

Nach diesen Ergebnissen besitzt der beschriebene Körper die empirische Formel  $C_{17}H_{22}N_2O_2$ . Er kann somit entweder das Hydrazid der Camphocarbonsäure darstellen, oder aber das mit 1 Molekel Wasser krystallisierte Pyrazolon derselben. Die letztere Annahme dürfte wohl vorläufig als die wahrscheinlichere zu bezeichnen sein, insofern die Substanz beim Erhitzen auf ca.  $100^{\circ}$  einen einer Molekel Wasser entsprechenden Gewichtsverlust erleidet, die Reactionen eines Pyrazolons zeigt und aus dem Ester einer Säure entstanden ist, die, gleich der Acetessigäure, die Eigenschaften einer  $\beta$ -Ketonsäure besitzt, welche bekanntlich mit Phenylhydrazin Pyrazolone liefern.

Unter dieser Annahme würde also die Einwirkung des Camphocarbonsäureesters auf Phenylhydrazin in folgender Weise verlaufen:

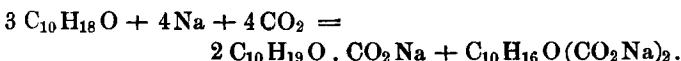


Eine nähere Untersuchung dieses, erst unmittelbar vor Schluss des Semesters entdeckten Körpers wird leicht zeigen, ob hier in der That ein Pyrazolon oder ein Hydrazid der Camphocarbonsäure vorliegt. Dass dieser Verbindung, als einem Combinationsproduct zweier physiologisch so wirksamen Körper wie Campher und Phenylhydrazin auf alle Fälle ein besonderes Interesse zukommt, bedarf keiner weiteren Darlegung. Das Verfahren zur Darstellung dieses vorläufig Camphopyrazolon benannten Körpers ist Seitens der Höchster Farbwerke am 28. August I. J. zum Patent angemeldet worden.

#### 4. Menthodicarbonsäure.

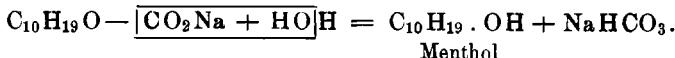
Eine Carbonsäure des Camphers der Mentholreihe, des Menthons,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , hat nach dem Baubigny'schen Verfahren nicht erhalten werden können (Beilstein, III, 262) und war bisher unbekannt. Es lag nahe, zu versuchen, ob eine solche auf dem von mir beim Campher eingeschlagenen Wege nicht doch zu erhalten wäre, und das Experiment hat dies denn auch in der That ergeben.

Wenn man 3 Mol. in Aether gelösten Menthons, welches in vorzüglicher Qualität von Schimmel & Co. in Leipzig geliefert wird, mit 4 Atomen Natrium in Form feinen Drahtes zusammenbringt und einen lebhaften Kohlensäurestrom einleitet, so erfolgt sofort und bei gewöhnlicher Temperatur eine mächtige Reaction, und binnen kurzer Zeit scheidet sich ein massenhafter, schneeweisser Niederschlag aus. Nach beendeter Einwirkung enthält der Aether nichts mehr gelöst und alles Natrium ist verschwunden. Die Reaction erfolgt also analog wie bei Campher und nach der Gleichung:



Es war demnach zu erwarten, dass neben dem ersten mentholkohlensaurem Salz das Natriumsalz der Menthocarbonsäurekohlensäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{CO}_2\text{Na})\text{O} - \text{CO}_2\text{Na}$  gebildet und somit durch Zerlegung der Salze neben Menthol (entsprechend Borneol) eine Monocarbonsäure des Menthons, das Analogon der Camphocarbonsäure erhalten würde. Der Versuch ergab indessen ein anderes und interessanteres Resultat, insofern im vorliegenden Falle merkwürdiger Weise anstatt einer Monocarbonsäure eine beim Campher nicht erhältliche Dicarbonsäure entsteht.

Nach vielfach abgeänderten Versuchen wurden die Reactionsproducte schliesslich in folgender Weise weiter verarbeitet. Der Kolbeninhalt wurde mit gestossenem Eis versetzt und 2 bis 3 Stunden stehen gelassen. Das mentholkohlensaure Natrium ist alsdann ziemlich vollständig zersetzt, und zwar nach der Gleichung:



Das gebildete Menthol geht in den Aether über. Man schüttelt hierauf mit Kochsalz bis zur Sättigung und scheidet die wässrige Lösung von der ätherischen. Letztere hinterlässt beim Abdestilliren des Aethers Menthol. Die wässrige Lösung wird alsdann mit der berechneten Menge sehr verdünnter Eisschwefelsäure durchgeschüttelt, mit Aether extrahirt, welcher die in Freiheit gesetzte Carbonsäure aufnimmt und der Aether an freier Luft verdunsten gelassen. Es hinterbleibt eine mit einem Oel durchtränkte Krystallmasse, welche mit Ligroin versetzt wird. Dieses nimmt das Oel auf, ohne die Carbonsäure, welche als weisses oder schwach röthlich gefärbtes Krystallpulver zurückbleibt, in nennenswerther Menge zu lösen. Dasselbe wird durch Schütteln mit kaltem Aether in Lösung gebracht und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers in Form farbloser Prismen. Zu vollkommener Reinigung ist diese Operation eventuell zu wiederholen bis das Product den unveränderlichen Schmelzpunkt  $128.5^{\circ}$  besitzt. Ein Erwärmen des Aethers und ebenso eine zu langsame Krystallisation durch Bedeckung der Gefäße ist zu vermeiden, indem sonst die Ausbeute durch Zersetzung der Carbonsäure sehr herabgedrückt wird. Die Grösse der Ausbeute hängt von der genauen Einhaltung ganz bestimmter, nicht controllirbarer Bedingungen ab. Aber auch im besten Falle werden aus 46.2 g ( $\frac{3}{10}$  Mol.) Menthon nie mehr als 3 g der Dicarbonsäure erhalten, d. i. etwas über 12 pCt. der theoretischen Menge. Nichtsdestoweniger bietet es, von dem Zeitaufwand abgesehen, keine besonderen Schwierigkeiten, beträchtlichere Mengen des neuen Körpers darzustellen, indem das bei dem Verfahren gleichzeitig gebildete Menthol nach der Beckmann'schen Vorschrift<sup>1)</sup> sehr leicht wieder zu Menthon, dem Ausgangsproduct der Reaction, oxydiert werden kann.

Die, wie beschrieben, erhaltene Verbindung krystallisiert aus Aether, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, in schönen kleinen, farb- und geruchlosen Prismen vom Schmelzpunkt  $128.5^{\circ}$ . Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein, es wird Menthon zurückgebildet und Kohlensäure entweicht. Der Körper ist in Methylalkohol leichter löslich und kann auch daraus krystallisiert werden, er löst sich ferner in Aceton, wird aber daraus nur als Oel erhalten. Sehr schwer löslich ist die Sub-

<sup>1)</sup> E. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. 250, 325 (1889).

stanz in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und Ligroin, und daraus nicht krystallisirbar. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I.	Substanz	0.4889 g,	Kohlensäure	1.0700 g,	Wasser	0.3363 g.
II.	"	0.5738 g,	"	1.2506 g,	"	0.3958 g.
III.	"	0.3972 g,	"	0.8650 g,	"	0.2734 g.
	Gefunden (Cantzler)			Berechnet		
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_{17}O.CO_2H$	für $C_{10}H_{16}O(CO_2H)_2$	
C	59.68	59.46	59.39	66.66	59.51 pCt.	
H	7.64	7.66	7.65	9.09	7.44 "	

Demnach liegt eine Dicarbonsäure vor. Die Menthodicarbonsäure ist eine leicht zersetzbliche Substanz. In Lösungen ist sie kaum einige Tage haltbar und zerfällt allmählich in ihre Componenten. Diese Spaltung erleidet sie sogar, wenn auch langsamer, im trockenen Zustande, falls sie nicht ganz rein ist. Sorgfältig gereinigt, scheint sie dagegen vollkommen haltbar zu sein.

Die Menthodicarbonsäure zerlegt Alkalicarbonate unter Aufbrausen. Die Salze sind sehr leicht löslich, zerfallen aber in den Lösungen schon in der Kälte, sehr rasch beim Erwärmen, in Hydrocarbonat und Menthon:



Es gelingt daher nicht, die Alkalosalze in trockenem Zustande zu gewinnen, und diese grosse Unbeständigkeit derselben ist auch die Ursache der so geringen Ausbeute an Säure bei dem oben beschriebenen Darstellungsverfahren. Es war auch nicht möglich, das Kalksalz in analysirbarem Zustand zu erhalten, dagegen glückte dies bei dem Silbersalz.

Dargestellt wurde dasselbe durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak und Fällen mit einer ebenfalls absolut alkoholischen Lösung von Silbernitrat. Weisser, käsiger Niederschlag, äusserst lichtempfindlich, beim Erwärmen stürmisch und sogar, wenn rascher erhitzt, mit heftiger Detonation zersetztlich.

Zwei Silberbestimmungen, ausgeführt durch möglichst vorsichtiges Erwärmen des Salzes, wobei reines Silber zurückbleibt, ergaben:

I.	Substanz	0.4258 g,	Silber	0.1980 g.
II.	"	0.5600 g,	"	0.2594 g.
	Gefunden (Cantzler)		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{10}H_{16}Ag_2O_5$	
Ag	46.50	46.32	47.28 pCt.	

Das kleine Manco an Silber erklärt sich durch die angegebenen Eigenschaften des Salzes, welche es sehr erschweren, einen Verlust an Substanz zu verhüten.

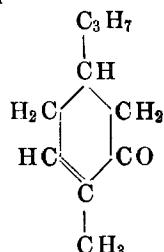
Die Menthodicarbonsäure soll in meinem Laboratorium noch einer eingehenderen Untersuchung unterzogen werden.

Es mag hier noch bemerkt werden, dass ausser dem Campher und Menthon auch eine Reihe anderer Ketone nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren Carbonsäuren liefern. Ueber die betreffenden Versuche, welche zugleich neue Alkohole kennen lehrten, soll später Mittheilung gemacht werden.

### 5. Verschiedene Campherformeln. Structur der Menthodicarbonsäure.

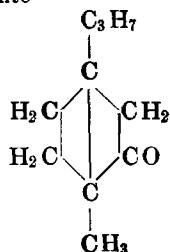
Der Bau der Moleköl des Campfers, des Menthons und ihrer Abkömmlinge ist im Vorstehenden nicht eingehender in Erwägung gezogen worden. Es ist erst hier der Ort, diese Fragen näher in's Auge zu fassen.

Für den Campher ist bekanntlich von Kekulé<sup>1)</sup> schon vor langer Zeit die Constitutionsformel



aufgestellt worden, welche, mit bewunderungswürdigem Scharfblick erdacht, nicht nur dem damaligen Stande der Kenntnisse vollständig entsprach und zum Grundstein in der Errichtung der Chemie der Terpengruppe geworden ist, sondern welche auch dem heutigen, erheblich fortgeschrittenen Wissen noch nahezu ganz genügt.

Neben dieser Formel kommt gegenwärtig wohl nur noch die zuerst von Bredt<sup>2)</sup> erwähnte



in Frage, welche eine Modification der Kekulé'schen darstellt, aber von Bredt keineswegs hinreichend begründet worden ist.

Nichtsdestoweniger wird zur Zeit meist der letzteren Formel der Vorzug gegeben, so auch von Seiten Wallach's<sup>3)</sup> und Beckmann's<sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> A. Kekulé, diese Berichte VI, 931. 1873.

<sup>2)</sup> J. Bredt, Ann. Chem. Pharm. 226, 261. 1884.

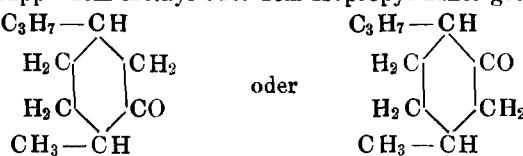
<sup>3)</sup> O. Wallach, diese Berichte XXIV, 1555. 1891, auch Ann. Chem. Pharm. 230, 269. 1885.

<sup>4)</sup> E. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. 250, 372. 1889.

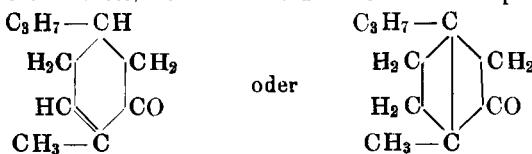
obwohl die in Bezug auf den Campher bisher bekannten *chemischen* Thatsachen, wie mir scheint, durch beide Formeln fast gleich befriedigend ausgedrückt werden können. Diese Ansicht wird auch von Claisen getheilt, welcher in seiner schönen Arbeit über den Formylcampher<sup>1)</sup> beide Constitutionsschemata für den Campher in Betracht zieht und sich dahin äussert, dass die Kekulé'sche Formel »mit allen Umsetzungen dieses Körpers in bestem Einklange steht, aber doch insofern noch weiterer Begründung bedarf, als — wie dies auch Kekulé selbst hervorhebt — die Stellung der Doppelbindung sowohl zum Carbonylsauerstoff als auch zu den beiden Seitenketten nicht mit genügender Sicherheit festgestellt ist«. In dieser Hinsicht gerade sollte die Claisen'sche Arbeit »einen Beitrag zur Campherfrage liefern«. Indessen ist nicht zu verkennen, dass die Gegenwart einer Doppelbindung im Campher überhaupt nicht sicher gestellt ist. Denn das Campherbromid,  $C_{10}H_{16}O \cdot Br_2$ , und das Hydrojodid,  $C_{10}H_{16}O \cdot HJ$ , von Kekulé und Fleischer<sup>2)</sup>, welche hier allein als Argumente anzuführen sind, können wegen der Leichtigkeit, mit der jene Körper in ihre Componenten zerfallen, auch wohl als Molecularverbindungen aufgefasst werden.

Ein positives Argument für oder gegen die Anwesenheit einer Aethylenbindung im Campher können auch die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen über das *chemische* Verhalten dieses Körpers, so auch der Nachweis, dass der Campher nur eine Monocarbonsäure, das Menthon aber eine Bicarbonsäure liefert, keineswegs abgeben.

Die Constitution des Menthons dürfte heute wohl als ziemlich sichergestellt betrachtet werden<sup>3)</sup>. Zweifelhaft bleibt nur noch, ob die Carbonylgruppe dem Methyl oder dem Isopropyl näher gestellt ist, also



Da diese Frage für die folgenden Betrachtungen ohne Bedeutung ist, so soll hier nur die erstere Formel in Erwägung gezogen werden. Diese selbe Formel kommt aber, wie ersichtlich, dem Menthon auf alle Fälle zu, sofern man dasselbe als einfaches Hydrirungsproduct des Camphers auffasst, ob man nun dem letzteren Körper die Formel



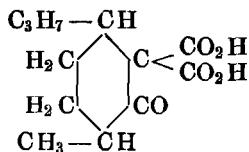
zuschreibt.

<sup>1)</sup> L. Claisen, Ber. d. Bayer. Akad. math. phys. Cl. 20, 450. 1890.

<sup>2)</sup> A. Fleischer und Aug. Kekulé, diese Berichte VI, 936. 1873.

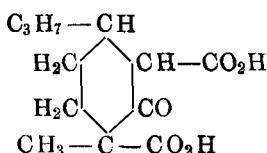
<sup>3)</sup> Man vergleiche E. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. 250, 322. 1889.

Da nach den vorstehenden Untersuchungen der Campher nur eine Monocarbonsäure, aber keine Dicarbonsäure liefert, so darf man wohl, wie im Vorhergehenden näher begründet wurde, annehmen, dass von den beiden Wasserstoffatomen der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe nicht mehr als eines durch Carboxyl ersetztbar ist. Es wäre nicht einzusehen, weshalb die Verhältnisse in dem analog gebauten Menthon anders liegen und etwa in diesem Falle beide Wasserstoffatome derselben Methylengruppe durch Carboxyl vertretbar sein sollten. Demnach dürfte der Menthodicarbonsäure schwerlich die Formel



zukommen.

Anders als der Campher enthält aber das Menthon dem Carbonyl benachbart: außer der Methylen- auch noch eine Methingruppe. Das Wasserstoffatom derselben dürfte nun wohl aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls beweglich und durch Carboxyl substituierbar sein. Unter dieser Annahme wird es sofort plausibel, dass Menthon zum Unterschied von Campher eine Dicarbonsäure zu liefern im Stande ist und als der wahrscheinlichste Ausdruck der Constitution derselben wäre dann die Formel



zu bezeichnen.

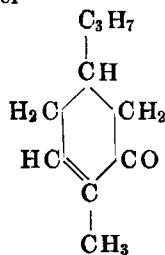
Ein bestimmtes Argument für die eine oder andere Formel des Camphers kann auch nicht etwa aus der Bildungsweise des Camphens aus Campher beziehungsweise Borneol entnommen werden. Denn die Constitution des Camphens selbst ist zur Zeit noch so wenig entschieden, dass vielmehr umgekehrt erst auf Grund einer zuverlässig festgestellten Campherformel auch über die Structur des Camphens sicherer Aufschluss zu erwarten ist. Dieser Ansicht scheint auch Hr. Wallach zu sein, indem er sich in seinem Vortrage, gehalten in der Sitzung der Gesellschaft vom 23. Februar a. c., folgendermaassen ausspricht: »die Structur des Camphens wird man viel sicherer mit Kenntniss der Constitution des Camphers als mit Kenntniss der Constitution des Pinens erschliessen können. Thatsachen, welche auf die Natur des Camphers mehr Licht werfen, sind daher auch von diesem Gesichtspunkt aus besonders willkommen<sup>1)</sup>. In einer demnächst

<sup>1)</sup> O. Wallach, diese Berichte XXIV, 1555.

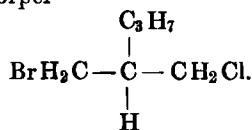
folgenden Abhandlung wird sich mir übrigens Gelegenheit bieten, auch auf die Frage nach der Structur der Camphene näher einzugehen.

Man hat auch die physikalischen Eigenschaften zur Feststellung der Constitution des Camphers heranzuziehen versucht. So habe ich selbst, auf Grund der Beobachtungen anderer Forscher, die Ansicht geäussert, dass die Molecularrefraction für die Abwesenheit einer Aethylengruppe und für die Gegenwart einer Parabindung in diesem Körper spreche<sup>1)</sup> und Beckmann hat anlässlich seiner vorher citirten trefflichen Untersuchungen in der Campherreihe diese Ansicht experimentell geprüft und bestätigt gefunden. Da aber die Molecularrefraction des Camphers selbst bisher, auch von Beckmann, nur aus Lösungen abgeleitet worden ist, so bedurften die darauf gegründeten Schlussfolgerungen noch weiterer Bestätigung, namentlich an flüssigen einfachen Campherabkömmlingen von unzweifelhafter Reinheit. Eine diesbezügliche Reihe von Beobachtungen habe ich denn auch ausgeführt und wird darüber in der nächsten Mittheilung berichtet.

Das optische Drehungsvermögen hat man ebenfalls zur Entscheidung zwischen jenen beiden Campherformeln verwerthen wollen. Beckmann<sup>2)</sup> spricht sich dahin aus: »dass in der Kekulé'schen Campherformel kein nach den üblichen Anschauungen asymmetrisches Kohlenstoffatom vorgesehen und somit der optischen Activität nicht Rechnung getragen ist«, und dieser Ansicht schliesst sich merkwürdiger Weise auch Claisen an<sup>3)</sup>. Merkwürdig, weil hier ein offenkundiges Versehen vorliegt. Denn der das Isopropyl tragende Methinkohlenstoff in Kekulé's Formel



ist freilich mit zwei Methylengruppen vereinigt, was offenbar zu jenem Irrthum geführt hat, diese selbst sind aber keineswegs gleichartig, da sie mit verschiedenen Radicalen verbunden sind. Das betreffende Methinkohlenstoffatom ist daher eben so wohl asymmetrisch, als etwa dasjenige in einem Körper



<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 468, 1888.

<sup>2)</sup> E. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. 250, 373, 1889.

<sup>3)</sup> L. Claisen, Ber. d. Bayer. Akad. 20, 451, Fussnote.

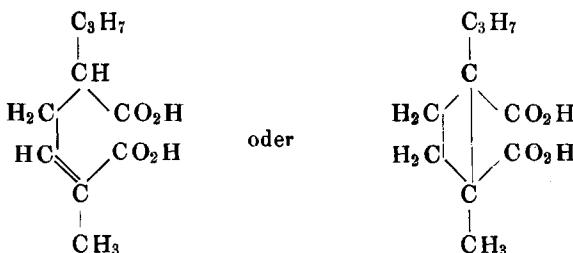
In der That hat auch schon van't Hoff in seiner Arbeit »Die Lagerung der Atome im Raum« gerade die Kekulé'sche Formel angeführt<sup>1)</sup>, um darauf hinzuweisen, dass auch in dem optisch activen Campher ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden sei und er hat eben jenes Methinkohlenstoffatom, welches die Gruppe  $C_3H_7$  trägt, als das asymmetrische bezeichnet. Der optischen Aktivität genügt also die Kekulé'sche Constitutionsformel ebenso wie die neuere, eine Parabindung enthaltende.

Hiernach kann aus den zur Zeit vorliegenden physikalischen That-sachen ebenso wenig wie aus den chemischen mit Bestimmtheit geschlossen werden, welche der beiden in Betracht kommenden Formeln dem Campher wirklich zukommt. Eine besondere Untersuchung dieser Frage, deren Bedeutung für die ganze Chemie der Terpengruppe auf der Hand liegt, war daher durchaus geboten. In dieser Beziehung schien mir namentlich ein erneutes Studium der Camphersäure nothwendig und die Feststellung ihrer Structur Erfolg versprechend.

## 6. Camphersäure.

### Verschiedene Constitutionsformeln.

Dieselbe Unsicherheit, ja wohl noch eine grössere als in Bezug auf die Structur des Camphers,  $C_{10}H_{16}O$ , besteht hinsichtlich seines mit fast beispieloser Einfachheit gebildeten Oxydationsproductes, nämlich eben der Camphersäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ . Je nachdem man dem Campher die eine oder die andere der obigen Constitutionsformeln beilegt, kommt der Camphersäure — da nach allem, was wir über die Spaltung von Ketonen wissen, das Oxydationsmittel an der Bindestelle zwischen dem Carbonyl und dem benachbarten Kohlenwasserstoffrest eingreift — die Formel

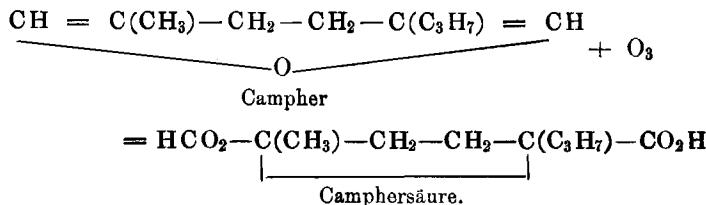


zu.

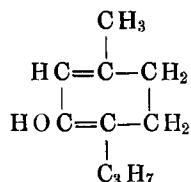
Die erste dieser Formeln ist denn auch in der That schon von Kekulé selbst als Consequenz seiner Campherformel aufgestellt

<sup>1)</sup> Deutsche Uebersetzung von Herrmann (1877) S. 28.

worden<sup>1)</sup>. Noch um mehrere Jahre älter ist aber merkwürdiger Weise das zweite, soeben aus der neueren Diagonalformel des Camphers abgeleitete Structurschema für die Camphersäure. Denn schon vor 21 Jahren versuchte Victor Meyer<sup>2)</sup> auf Grund der von ihm aufgestellten, ersten Campherformel die Entstehung der Camphersäure durch folgende Bildungsgleichung auszudrücken:



Hr. Ballo<sup>3)</sup> gelangte dann später auf Grund der Annahme, der Campher sei ein ungesättigter tertiärer Alkohol mit zwei Aethylen-bindungen, von der Form



zu dem gleichen Structurschema für die Camphersäure wie Victor Meyer, welches, wie ersichtlich, identisch ist mit dem oben aus der Diagonalformel des Camphers abgeleiteten.

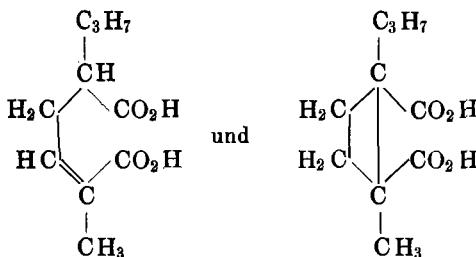
Da nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnis weder die Victor Meyer'sche noch die Ballo'sche Campherformel annehmbar ist, die Kekulé'sche aber und die Diagonalformel dem chemischen Verhalten des Camphers nahezu gleich befriedigend entsprechen, so ist es klar, dass die Constitution der Camphersäure jetzt von Neuem zu ermitteln, beziehungsweise zu begründen ist. Es bedarf jetzt keiner weiteren Erläuterung, dass wenn dies gelingen sollte, auch in Bezug auf die Natur des Camphers neues Licht verbreitet werden muss. Ich habe daher eine chemische und eine physikalische Untersuchung der Camphersäure vorgenommen und gestatte mir über die erzielten Resultate im Folgenden zu berichten.

Schreibt man die aus der Kekulé'schen und aus der Diagonalformel des Camphers abgeleiteten Structurschemata der Camphersäure

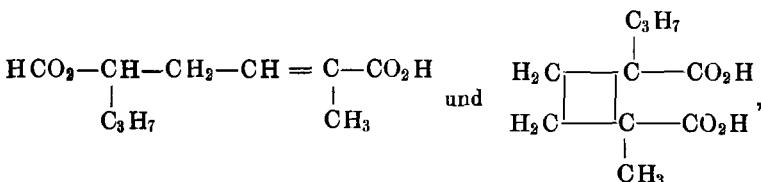
<sup>1)</sup> A. Kekulé, diese Berichte VI, 932. 1873.

<sup>2)</sup> V. Meyer, a. a. O. III, 116. 1870.

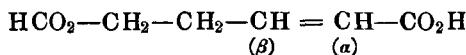
<sup>3)</sup> M. Ballo, loc. cit. XII, 1597. 1879; XIV, 335. 1881.



in der Form



so ergiebt sich, dass das letztere eine Methyl-Isopropyl-Tetramethylen-Bicarbonsäure darstellt. Die erstere Formel dagegen ist die eines  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -Isopropyl- $\mathcal{A}^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure, nachdem die Untersuchungen v. Baeyer's<sup>1)</sup> ergeben haben, dass der  $\mathcal{A}^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure die Constitution



zukommt.

Es war daher festzustellen, ob die Camphersäure sich wie eine substituirte Hydromuconsäure, oder aber wie ein Abkömmling der Tetramethylenbicarbonsäure verhält.

#### Versuche mit freier Camphersäure.

Ueber das eben Erwähnte könnte schon die Oxydation Aufschluss geben, indem eine Hydromuconsäure sich, wie v. Baeyer gezeigt hat, an der Stelle der Aethylenbindung leicht spalten lässt, eine Tetramethylenicarbonsäure sich dagegen sehr viel resistenter erweisen sollte.

Die zu den Oxydations- wie zu allen anderen Versuchen angewandte Camphersäure war durch Krystallisation aus Wasser und dann aus Alkohol gereinigt worden. Aus dem letzteren Lösungsmittel erhält man centimeterdicke, prachtvoll ausgebildete Krystalle. Reine Camphersäure schmilzt nicht, wie meist angegeben wird, bei 175–178°, sondern scharf bei 187°.

Die Oxydation der Camphersäure mit Permanganat ist schon oft Gegenstand von Versuchen gewesen, so neuerdings wieder von

<sup>1)</sup> Adolph Baeyer, Ueber die Constitution des Benzols. Dritte Abhandlung. Ueber die Reductionsproducte der Dichlormuconsäure; von Hans Rupe. Ann. Chem. Pharm. 256, 1. 1890.

Bamberger<sup>1)</sup>), aber stets mit negativem Erfolg. Auch ich kann nach eigenen Beobachtungen bestätigen, dass Kaliumpermanganat auf Camphersäure kaum einwirkt, weder in saurer noch in alkalischer Lösung. Auch in der Siedehitze wird nach tagelanger Digestion nur wenig Kohlensäure gebildet und der grösste Theil der Camphersäure kann wieder abgeschieden werden; die Entstehung irgend eines anderen Körpers konnte nicht nachgewiesen werden.

Beim Kochen von Camphersäure mit einem Ueberschuss ammoniakalischer Silberoxydlösung wird zwar reichlich Metall niedergeschlagen, indessen konnte auch in diesem Falle ausser dem unangegriffen gebliebenen Ausgangsproduct keine andere Säure gewonnen werden.

Ich versuchte hierauf die bei dem Menthol bewährte Oxydation mit wasserfreiem Kupfersulfat. Je 2.5 g Camphersäure wurden mit der gleichen Gewichtsmenge entwässerten Kupfersulfats im Bombenrohr mehrere Stunden auf ca. 280° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich Kohlensäure; Schwefligesäure oder Schwefelwasserstoff war nicht gebildet worden. Der Inhalt der Röhren wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei mit den Wasserdämpfen Camphersäure-anhydrid, durch Krystallform und Schmelzpunkt identifiziert, in reicherlicher Menge überging, während aus dem wässrigen Destillationsrückstand beim Erkalten Camphersäure auskristallisierte. Aus dem Kupferschlamm wurde durch Behandlung mit Salzsäure noch eine weitere Menge Camphersäure isolirt und als solche durch den Schmelzpunkt festgestellt. In dem mit Schwefelwasserstoff gesättigten Kupferrückstand konnte weder eine mit Wasserdämpfen flüchtige, noch eine nicht destillirbare Säure aufgefunden werden.

Hier nach erscheint es wohl schon als ausgeschlossen, dass die Camphersäure als eine substituirte Hydromuconsäure betrachtet werden könnte.

Zu dem gleichen Resultat führen auch die Reductionsversuche. Die  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure geht durch Natriumamalgam wie v. Baeyer am angegebenen Orte gezeigt hat, leicht in die um 2 Wasserstoffatome reichere Adipinsäure über<sup>2)</sup>), während die Camphersäure weder durch Zink und Salzsäure, noch auch, was schon Victor Meyer beobachtete, durch Natriumamalgam reducirebar ist.

Ueber Versuche, die Hydromuconsäuren mit Halogenwasserstoff zu vereinigen, liegen meines Wissens bisher keine Angaben vor, doch

<sup>1)</sup> E. Bamberger, diese Berichte XXIII, 218. 1890.

<sup>2)</sup> Die isomere und schon früher von Limprecht (Lieb. Ann. 165, 263, 1873) erhaltene  $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure liefert hierbei gleichfalls Adipinsäure, indem sie sich nach v. Baeyer's Versuchen zuerst in die  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Verbindung umlagert.

dürfte in Rücksicht auf die leicht von statthen gehende Addition von Brom kaum zu bezweifeln sein, dass die Hydromuconsäuren auch Halogenwasserstoff zu binden vermögen. Ganz anders verhält sich die Camphersäure. Schon früher ist von Wreden<sup>1)</sup> und Anderen festgestellt worden, dass Jodwasserstoff nicht angelagert wird, auch nicht reducirend wirkt, sondern zu complicirteren Zersetzung Veranlassung giebt. Wie neuerdings Bamberger in einer vorher citirten Notiz über die Camphersäure mittheilt, ist es auch nicht möglich Bromwasserstoff zu addiren. Ich habe gefunden, dass es ebenso wenig gelingt in alkoholischer Lösung Chlorwasserstoff anzulagern, weder in der Kälte noch in der Wärme. Also auch durch diese Thatsachen erweist sich die Camphersäure als eine gesättigte Verbindung.

Dass die Hydromuconsäuren, wie schon oben angedeutet, Brom addiren, indem Bibromadipinsäuren,  $C_6H_8Br_2O_2$ , und weiter bromirte Substitutionsprodukte derselben entstehen, ist schon von Limpicht und auch von v. Baeyer in den vorhin angezogenen Abhandlungen nachgewiesen worden<sup>2)</sup>. Anders verhält sich die Camphersäure. Nach Wreden<sup>3)</sup> erhält man durch Einwirkung von 2 Atomen Brom auf 1 Molekül Camphersäure in Gegenwart von Wasser ein Additionsprodukt, wahrscheinlich  $C_{10}H_{16}O_4 \cdot Br_2$ , welches aber schon an der Luft in seine Bestandtheile zerfällt. Ob hier nur eine s. g. Molecularverbindung vorliegt, ist a priori schwer zu entscheiden, da eine scharfe Grenze zwischen einer atomistischen und einer moleculararen Verbindung ja nicht aufstellbar ist. Da es nun gerade im vorliegenden Falle von grösster Wichtigkeit war die Art jenes additionellen Productes festzustellen, so habe ich die Sache näher untersucht.

Ausgehend von der Erfahrung, dass die Säuren viel mehr als ihre Ester zur Bildung von Molecularverbindungen geneigt sind, dass anderseits halogenisirte Ester im allgemeinen beständiger sind als die halogenisirten Säuren, liess ich Brom auf den neutralen Aethylester der Camphersäure einwirken. Es war zu erwarten, dass Falls der vorhin erwähnte Körper  $C_{10}H_{16}O_4 \cdot Br_2$  von Wreden nur eine Molecularverbindung darstellt, der Ester der Camphersäure keine solche Verbindung bilden würde, dagegen war vorauszusehen, dass ein beständiges Bromid des Camphersäureesters, von der Formel  $C_{10}H_{14}Br_2(C_2H_5)_2O_4$ , zu erhalten sein würde für den Fall, dass die mit der freien Camphersäure entstehende Verbindung eine echte atomistische,

<sup>1)</sup> F. Wreden, Lieb. Ann. 163, 323, 1871.

<sup>2)</sup> Die  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure addirt im Gegensatz zu der  $\Delta\beta\gamma$ -Verbindung in freiem Zustande kein Brom, wohl aber in Form von Ester. Camphersäureester verhält sich ganz anders. Man vergleiche das Folgende.

<sup>3)</sup> loc. cit.

wenn auch leicht zersetzbare, wäre. Der Versuch hat nicht allein für das erstere entschieden, er hat noch mehr Aufklärung gebracht als von vornherein erwartet werden konnte.

#### Versuche mit Estern der Camphersäure.

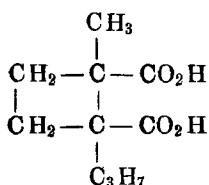
Zur Darstellung des neutralen Camphersäureäthylesters wurden 100 g reine Camphersäure in 160 g absolutem Aethylalkohol (ca. 7 Mol.) gelöst und trockene Salzsäure eingeleitet. Hierbei scheidet sich bald in Masse ein weisser, schön krystallisirter Körper aus, welcher sich durch Habitus und Schmelzpunkt als unveränderte Camphersäure erwies. Dieselbe wird in der Kälte auch nach längerer Einwirkung der Salzsäure nicht gelöst, es wurde daher auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei bildet sich ein Gemisch von Mono- und Biäthylester. Bei einem Versuch wurden aus 100 g Camphersäure 27 g neutralen Esters erhalten. Eine vollständige Umsetzung des sauren in den neutralen Ester gelang auf diesem Wege, selbst auf Zusatz von Chlorzink, nicht. Durch Ausschütteln mit Wasser wurde deshalb das Estergemisch isolirt und mit der zur Umsetzung in den neutralen Ester nöthigen Menge in Alkohol gelösten Natriums und Bromäthyl im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 130° erhitzt. Die Umwandlung (bei Anwendung von Jodäthyl auffallender Weise sehr viel trüger verlaufend) war alsdann beendigt. Der zum Theil erstarrte Röhreninhalt wurde nun mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Oel zur Entfernung noch etwa vorhandener Spuren des sauren Esters mit Natronlauge geschüttelt und alsdann ausgeäthert. Nach Abdunstung des Aethers und Trocknen der erwärmt Flüssigkeit mittelst eines Kohlensäurestroms wurde fractionirt und ausser Vor- und Nachlauf 59 g reinen, bei einem Druck von  $B_0 = 750$  mm constant zwischen 285—286° (F. i. D.) übergehenden Diäthylesters gewonnen. Nach Malaguti<sup>1)</sup> der diesen Ester durch trockene Destillation des Monäthylesters darstellte, ist der Siedepunkt 285—287°.

Der Camphersäureäthylester bildet ein zähflüssiges, schwach und angenehm riechendes Oel, nahezu farblos und nur in dickerer Schicht eiuen Stich in's Gelbliche zeigend.

Die unvollständige und sehr langsam erfolgende Bildung dieses Esters auf dem gewöhnlichen Wege mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas verdient hier eine besondere Hervorhebung. Nach den von Menschutkin aufgefundenen Gesetzmässigkeiten findet die Esterifizirung am raschesten bei den primären Säuren statt (z. B. normale Buttersäure), langsamer bei den secundären (Isobuttersäure) und am trügsten bei den tertiären (Trimethylessigsäure). Die Camphersäure ist schon von Menschutkin auf ihr Esterifizirungsvermö-

<sup>1)</sup> Malaguti, Ann. chim. phys. 64, 152. 1837.

gen, durch Erhitzen mit Isobutylalkohol, untersucht worden. Er sagt hierüber<sup>1)</sup>: Die Camphersäure zeigt die Eigenschaften einer tertiären Säure. Die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherification ist nur 9.56 und schreitet die Aetherification so langsam, dass nach 504 Stunden (21 Tagen) nur 69,47 pCt ätherifizirt wurden etc. Und weiter (Seite 2632): »Gewöhnlich wird Camphersäure als secundär-tertiäre Säure« (nach der Formel Kekulé's) »angesehen, wie gesagt zeigt sie aber die Merkmale einer tertiären Säure. Vielleicht könnte man ihr eher die Ballo'sche Formel



geben.« Mit diesen Resultaten stimmen also meine mit Aethylalkohol und Salzsäure ausgeführten Versuche vollkommen überein. Hinzugefügt mag noch werden, dass die  $\alpha\beta\gamma$ -Hydromuconsäure sich ganz entgegengesetzt verhält. Diese Hydromuconsäure esterifizirt sich nämlich ausserordentlich leicht, schon beim Kochen mit Alkohol. Ueber das Verhalten der isomeren  $\alpha\beta$ -Verbindung ist nichts bekannt.

Zur Reindarstellung des Camphersäuremonoäthylesters wurden 100 g Camphersäure in einem Kolben mit angeschmolzenem langen Kühler (um jede Verunreinigung des undestillirbaren Products durch Korkfragmente zu vermeiden) mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas esterifizirt. Das beim Eingießen in Wasser ausgeschiedene Oel wurde zuerst anhaltend gewaschen und dann mit Natronlauge geschüttelt. Dabei löste sich der saure Ester; die Lösung wurde verdünnt und wiederholt durch genässte Filter gegossen und so frei von neutralem Ester erhalten. Durch Ansäuren, Ausäthern und Abdunsten des Aethers konnte der Ester rein erhalten werden. Die ihm noch anhaftenden Spuren von Aether und das gelöste Wasser wurden durch mehrwöchentliches Stehen über Schwefelsäure im Vacuum entfernt. Durch Destillation lässt er sich bekanntlich nicht reinigen, weil er sich hierbei in den neutralen Ester und Camphersäureanhydrid umsetzt. Malaguti (am angeführten Orte) hat ihn durch Erhitzen der Camphersäure mit Weingeist und Schwefelsäure erhalten.

Der saure Camphersäureester bildet einen geruchlosen, ganz schwach gelblich gefärbten, kaum noch beweglichen Syrup. Eine damit gefüllte flache Schale kann umgekehrt werden, ohne dass etwas ausfliest.

<sup>1)</sup> N. Menschutkin, Diese Berichte XIV, 2631. 1881.

Die Analyse zeigte die Reinheit des Präparats.

0,2475 g Substanz gaben 0,5723 Kohlensäure und 0,1959 Wasser.

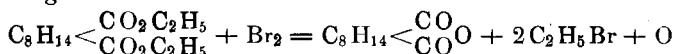
Gefunden		Berechnet für
(Biltz)		$C_2H_{20}O_4$
C	63.08	63.16 pCt.
H	8.79	8.77 »

Eine Probe des mit Aethyläther verdünnten neutralen Esters bewirkt nach mehrtagigem Stehen mit Brom keine Entfärbung; der Ester konnte unverändert wiedergewonnen werden. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint also keinerlei Einwirkung des Halogens stattzufinden.

Eine andere Portion des Esters wurde mit der molekularen Menge von Brom (ohne Verdünnung) im Rohr einige Stunden auf 120° erhitzt. Eine grosse Menge prächtiger, farbloser, säulenförmiger Kryssalte hatte sich ausgeschieden, die durch den Schmelzpunkt von 220,3—220,6 und durch Ueberführung in die Säure vom Schmelzpunkt 187° als Camphersäureanhydrid erkannt wurden. Aus reiner Camphersäure zur Vergleichung dargestelltes Anhydrid zeigte denselben Habitus und schmolz an demselben Thermometer bei 220°,8. Ferner wurde Bromäthyl in grosser Menge gefunden. Es wurde durch den Siedepunkt, Umwandlung in Aethylamin und durch die Carbylamin-reaction nachgewiesen. Ausserdem fand sich noch etwas unzersetzter Ester und eine nicht gerade bedeutende Menge eines die Augen stark angreifenden Productes (durch Einwirkung des in Freiheit gesetzten Sauerstoffs auf Bromäthyl entstanden?) vor, welches nicht weiter untersucht wurde.

Der Camphersäurebiäthylester addirt demnach auch bei höherer Temperatur kein Brom, was er wohl unzweifelhaft thun würde, falls die aus Camphersäure erhältliche Verbindung  $C_{10}H_{16}O_4 \cdot Br_2$  eine atomistische wäre. Hierdurch scheint mir die Natur dieser letzteren als einer Molekularverbindung sicher festgestellt und ein neues Argument dafür, dass in der Camphersäure keine Aethylengruppe vorhanden, erbracht zu sein.

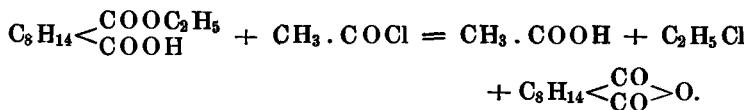
Die Einwirkung des Broms auf den Ester geht also nach der Gleichung:



vor sich und zwar, wie es scheint, quantitativ.

Eine derartige Bildung von Anhydrid aus dem Ester einer zweibasischen Säure ist, soweit mir erinnerlich, bisher noch nicht beobachtet worden und sie erklärt sich nur durch die geradezu bespiellose Neigung der Camphersäure zur Anhydrisierung. Dieses energische Bestreben wird auch durch folgenden Versuch in hübscher Weise illustriert.

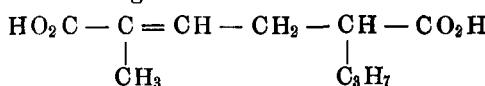
Der saure Camphersäureäthylester wurde mit Acetylchlorid im Einschlussrohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Unter Abspaltung von Chloräthyl war Essigsäure und Camphersäureanhydrid gebildet worden nach der Gleichung:



Auch für eine derartige Bildungsweise eines inneren Anhydrids einer zweibasischen Säure dürfte wohl bisher kein Beispiel vorliegen.

Dieses ganz frappante Bestreben der Camphersäure zur Anhydrisierung scheint mir für die Auffassung der Constitution dieses Körpers von entscheidender Bedeutung zu sein.

Nach der Kekulé'schen Formel würde derselbe zu den olefinischen Bicarbonsäuren gehören:



Von allen bisher bekannten olefinischen Bicarbonsäuren liefern aber ausnahmslos nur die Orthobicarbonsäuren Anhydride, nämlich Maleinsäure, Citraconsäure (Methylmaleinsäure), Itaconsäure (Methylenbernsteinsäure  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) — \text{CH}_2 — \text{CO}_2\text{H}$ ), Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleinsäure), Teraconsäure (Isopropylbernsteinsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) — \text{CH}_2 — \text{CO}_2\text{H}$ ), Allylbernsteinsäure, Xeronsäure (Diäthylmaleinsäure) u. s. w. Während in der Paraffinreihe ausser den Orthodicarbonsäuren, der Bernsteinsäure und ihren Substitutionsderivaten, auch noch die nächst höhere Homologe, die Glutarsäure  $\text{HO}_2\text{C} — \text{CH}_2 — \text{CH}_2 — \text{CH}_2 — \text{CO}_2\text{H}$  mit ihren Abkömmlingen zur Anhydridbildung befähigt ist (bei der Adipinsäure ist es nicht mehr der Fall<sup>1)</sup>), ebensowenig bei den höheren Gliedern) findet etwas Aehnliches in der Olefinreihe nicht mehr statt. Die der Glutarsäure entsprechende olefinische Glutaconsäure  $\text{HO}_2\text{C} — \text{CH}_2 — \text{CH} = \text{CH} — \text{CO}_2\text{H}$  hat bisher kein Anhydrid geliefert<sup>2)</sup>. Obwohl nach den Untersuchungen von Auwers und Victor Meyer<sup>3)</sup> und von Bischoff<sup>4)</sup>, sowohl

<sup>1)</sup> K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 101, 1890. Nach gefälliger brieflicher Mittheilung des Hrn. N. Zelinsky geben auch die beiden von ihm dargestellten stereoisomeren Dimethyladipinsäuren bei der Destillation kein Anhydrid.

<sup>2)</sup> M. Conrad und M. Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 222, 254, 1884.

<sup>3)</sup> K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 293, auch Auwers und L. J. Jackson, loc. cit. 1599, Auwers und J. Gardner, ebendas. 3622.

<sup>4)</sup> C. A. Bischoff, diese Berichte XXIII, 620 ff.

bei der Bernsteinsäure als auch bei der Glutarsäure die Einführung von Alkylgruppen die Neigung zur Anhydrisirung vermehrt, ist von keiner der bisher vorliegenden alkylirten Glutaconsäuren, der Methylglutaconsäure  $\text{HO}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$  von Conrad und

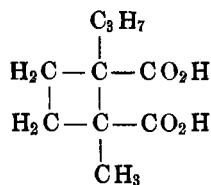


Guthzeit<sup>1)</sup> und der Homomesaconsäure,  $\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$



von Hantzsch<sup>2)</sup> ein Anhydrid bekannt. Da nun auch keine der beiden Hydromuconsäuren, in welchen die Carboxylgruppen noch weiter von einander entfernt sind als in der Glutaconsäure, ein Anhydrid geliefert haben, so kann wohl mit Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden, dass auch eine Methyl-Isopropyl-Hydromuconsäure zur Anhydrisirung nicht befähigt sein würde. Eine derartige Constitution kann somit der Camphersäure nicht zukommen, deren ausserordentliche Neigung zur Anhydridbildung dann ganz unverständlich bliebe.

Ziehen wir dagegen die aus der Diagonalformel des Camphers sich ergebene Structur der Camphersäure:



in Betracht, so erscheint diese Verbindung nicht nur als Tetramethylen-derivat, sondern zugleich auch als eine vierfach substituirte Bernsteinsäure. Nun haben, wie oben schon erwähnt, Victor Meyer und Auwers, Bischoff und andere Forscher gezeigt, dass die Neigung, Anhydride zu bilden, bei den Bernsteinsäuren um so grösser ist, je mehr Wasserstoffatome durch Alkyl ersetzt sind und so ist denn diese Neigung bei den methylirten Abkömmlingen in der Tetramethylbernsteinsäure am stärksten ausgeprägt. Denselben Einfluss wie Methyl üben nach Bischoff's Versuchen auch andere Alkyle und es ist daher nicht überraschend, dass eine vierfach substituirte, nämlich eine Aethylen-Methyl-Isopropyl-Bernsteinsäure ebenfalls ein besonderes Bestreben zur Anhydrisirung zeigt.

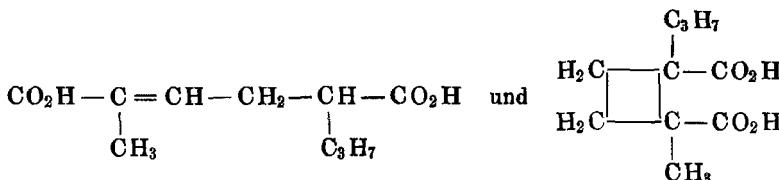
Das ganze chemische Verhalten der Camphersäure: gegen Oxydations- und gegen Reductionsmittel, gegen Halogenwasserstoffsäuren

<sup>1)</sup> Conrad und Guthzeit, a. a. O. 260.

<sup>2)</sup> A. Hantzsch, Ann. Chem. Pharm. 222, 31.

und gegen Brom, ferner das geringe Esterificirungsvermögen und die ausserordentliche Neigung zur Anhydridbildung spricht also ebenso entschieden gegen die Auffassung dieser Säure als eines Derivates der  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure, als es die Zugehörigkeit der Camphersäure zur Bernsteinsäurerreihe auf das Vollkommenste bestätigt.

Zu demselben Schlusse drängt aber auch das physikalische Verhalten, von welchem ich an dieser Stelle nur das auf das optische Rotationsvermögen Bezugliche anführen möchte. Betrachtet man die beiden für die Camphersäure in Frage kommenden Constitutionsformeln



nebeneinander, so ergiebt sich, dass die erstere nur *ein* asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Demnach wären nur drei optische Modificationen der Camphersäure möglich, eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine durch Vermischen dieser beiden desaktivirte, die Paracamphersäure. Dem widersprechen aber die Thatsachen, denn ausser den drei genannten existirt mit Bestimmtheit noch eine vierte (inactive) Form, die Mesocamphersäure von Wreden, welche in gleicher Weise wie die inactive Mesoweinsäure gebildet wird und auch wie diese wieder in active Modificationen übergeföhrt werden kann. Es ist möglich, jedoch bis jetzt nicht sicher, dass noch eine fünfte und vielleicht sogar eine sechste optisch isomere Camphersäure existirt<sup>1)</sup>. Wenn nun die Kekulé'sche Constitutionsformel diesem Thatbestande nicht genügt, so lehrt ein Blick auf die andere, dass hier die bestehenden Verhältnisse vorauszusehen waren. Denn diese Tetramethylenformel weist zwei asymmetrische und untereinander verschiedene Kohlenstoffatome auf, von denen das eine die Isopropyl-, das andere die Methylgruppe trägt. Eine einfache Ueberlegung lehrt, dass in solchem Falle, auf Grund der üblichen Anschauungen, sechs optische Isomere erwartet werden können, nämlich eine stark rechts und eine gleich stark links drehende, nebst der zugehörigen Traubensäureform, ebenso eine schwächer rechts und eine gleichviel links drehende mit der entsprechenden racemischen Form. Erweitert man die heutige Annahme, nach welcher die optische Aktivität nur von

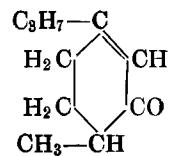
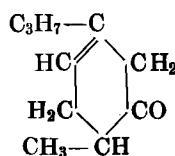
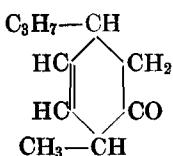
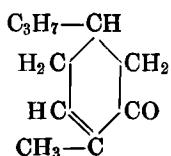
<sup>1)</sup> F. Wreden, Ann. Chem. Pharm. 163, 323. 1871. Jungfleisch, Bull. soc. chim. 19, 350. 1873. Wreden, diese Berichte VI, 565. 1873. J. Kachler, Ann. Chem. Pharm. 169, 178. 1873. J. Chautard, Compt. rend. 56, 698; Ann. Chem. Pharm. 127, 121. 1863.

der Art und Reihenfolge der Radicale abhängt, dahin, dass diese Erscheinung auch durch die gegenseitige Entfernung der Radicale von einander, beziehungsweise vom asymmetrischen Kohlenstoffatom modifizirt werden kann — eine wohl zulässige Annahme —, so ist der Fall denkbar, dass in der Camphersäure Isopropyl und Methyl in derart verschiedene Entfernungen von den zugehörigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen gelangen, dass bei entgegengesetzter Orientirung der beiden Hälften der Molekel das Drehungsvermögen der einen Hälfte durch dasjenige der anderen gerade aufgehoben wird. Hiernach könnte also die Camphersäure, obwohl ihre beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome untereinander nicht gleichartig sind, doch ebenso wie die Weinsäure eine durch innere Compensation desaktivirte Modification liefern, als welche möglicher Weise die Mesocamphersäure zu betrachten wäre, — falls sie nicht etwa, was minder wahrscheinlich sein dürfte, die zweite Traubensäureform darstellt.

Es ist hier nicht der Ort, auf diese gerade bei der Camphersäure besonders complicirten Erscheinungen, deren erneute und eingehendere Untersuchung manches Interessante zu Tage fördern könnte, näher einzutreten. Für den vorliegenden Zweck genügt es festzustellen, dass die Zahl der bisher schon mit Sicherheit bekannten optisch verschiedenen Modificationen der Camphersäure mit Kekulé's Constitutionsformel absolut nicht vereinbar, mit der Tetramethylenformel dagegen leicht erklärlich ist.

Die im Vorstehenden discutirte Hydromuconsäureform für die Camphersäure wurde von Kekulé aus seiner Campherformel abgeleitet. Es wurde nun schon Eingangs dieses Kapitels erwähnt, dass Kekulé selbst die ursprünglich von ihm angenommene Stellung der Aethylenbindung in seiner Campherformel nicht als sicher entschieden betrachtete. Man kann nun leicht zeigen, dass bei irgend welcher anderen Situation der Aethylenbindung noch weniger befriedigende Ergebnisse erhalten werden.

Die Carbonylgruppe befindet sich im Campher in der Orthostellung zum Methyl (Ueberführung in Carvacrol) und es sind in diesem Falle folgende vier verschiedene Orte für die Aethylenbindung möglich:

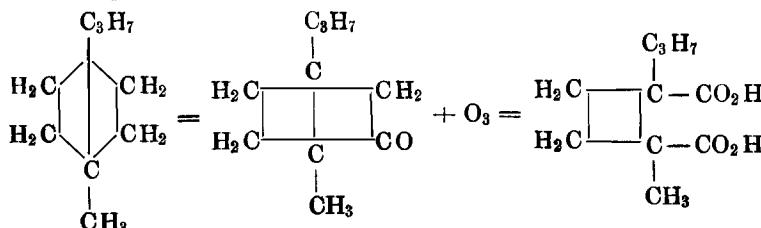


Die erste dieser Campherformeln haben wir bereits discutirt, die zweite und dritte würde, wie leicht ersichtlich, ebenfalls Hydromuconsäureformeln für die Camphersäure ergeben, die nach dem vorstehenden ebenfalls unzulässig wären. Käme aber die vierte der obigen Constitutionsformeln dem Campher zu, so könnte derselbe bei der Oxydation überhaupt kaum eine Säure mit zehn Kohlenstoffatomen liefern, da ausser einer Aufspaltung an der Bindestelle zwischen CO und CH in diesem Falle noch eine Zersplitterung am Orte der Aethylenbindung stattfinden dürfte.

Die zweite, dritte und vierte Campherformel ist aber auch aus einem anderen Grunde im Nachtheil gegenüber der ersten. Das verschiedenartige Verhalten des Camphers und des Menthons bei der Carbonsäuresynthese führte uns zu dem Schlusse, dass im Campher, im Gegensatz zum Menthon, nur *ein* Kohlenstoffatom mit labilem Wasserstoff vorhanden ist. Diesem Postulat entspricht wohl die erste, ursprünglich von Kekulé aufgestellte Campherformel, die drei anderen entsprechen ihm aber nicht, insofern in ihnen allen in der Orthostellung zum Carbonyl zwei Wasserstoff tragende Kohlenstoffatome sich befinden, in welchem Falle der Campher wie das Menthon eine Bicarbonsäure liefern sollte, was eben nicht stattfindet.

Im Vorstehenden ist demnach wohl überzeugend nachgewiesen, dass keine der discutirten Campherformeln mit Aethylenbindung und ebenso wenig eine der daraus abgeleiteten Camphersäureformeln annehmbar ist.

Betrachtet man dagegen die oben eingehend begründete Constitution der Camphersäure als erwiesen, so dass also diese als ein Derivat der Bernsteinsäure und zugleich als ein solches des Tetramethylen aufzufassen wäre, so ist es klar, dass damit auch die Structur des Camphers *und namentlich die in demselben bisher nur vernthete, aber niemals experimentell nachgewiesene Parabindung*, als festgestellt gelten muss. Der Campher wäre dann ein verdoppelter Tetramethylenring, bei dessen Oxydation der eine Ring an der Ketostelle gesprengt wird, der andere dagegen in der entstandenen Camphersäure erhalten bleibt:



Der Nachweiss, dass diese problematische Parabindung, die auch in verschiedenen Terpenen und anderweitigen Abkömmlingen derselben angenommen wird, im Campher und daher auch im Borneol und in

den Derivaten dieser Körper thattsächlich existirt, verleiht den bisherigen Anschauungen in der Chemie der Terpene eine wesentliche Stütze.

Zum Schlusse dürfte es nicht ohne Interesse sein, auf die seltsame Entwicklungsgeschichte der für die Constitutionsfragen innerhalb der Terpengruppe so bedeutungsvollen Camphersäureformel besonders aufmerksam zu machen. Kekulé gelangte auf Grund einer nahezu ganz richtigen Auffassung von der Constitution des Camphers, einer Auffassung, welche sich als ungemein fruchtbringend erwiesen hat, zu einer vollkommenen irrgen Schlussfolgerung in Bezug auf die Structur der Camphersäure. Victor Meyer dagegen stellte einige Jahre früher und Ballo einige Jahre später, ausgehend von zwei anderen Campherformeln, beide den Thatsachen viel weniger entsprechend als die Kekulé'sche, eine und dieselbe Formel für die Camphersäure auf, die jetzt als die richtige nachgewiesen worden ist.

Aus der späteren Abhandlung wird man ersehen, dass alle Schlussfolgerungen, zu denen wir hier, hauptsächlich gestützt auf chemische Argumente, gelangt sind, in dem spectrometrischen Verhalten der ganzen Camphergruppe eine geradezu glänzende Bestätigung erfahren.

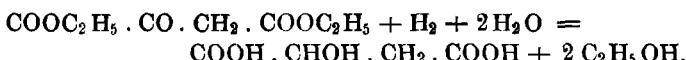
Heidelberg, im October 1891.

---

**547. Wilhelm Wislicenus: Reduction des Oxalessigesters**  
 [Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]  
 (Eingegangen am 31. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Mit der Synthese des Oxalessigesters war, wie vorauszusehen, ein neuer Weg zur Synthese der inaktiven Aepfelsäure eröffnet. Von der Möglichkeit, die Aepfelsäure auf diesem Wege zu erhalten, habe ich mich schon vor längerer Zeit überzeugt, die analytischen Belege aber erst vor Kurzem gesammelt. Die nachstehenden Zeilen sollen die bisher offene Lücke ausfüllen.<sup>1)</sup>

Bei der Reduction mit Natriumamalgam nimmt der Oxalessigester Wasserstoff unter gleichzeitiger Verseifung auf nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 246, 315.