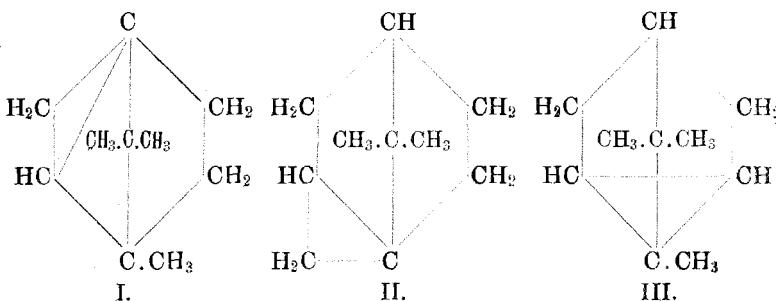


Mittheilungen.

157. F. W. Semmler: Zur Camphen- und Campher-Frage.

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. Februar 1902 vom Verfasser.)

In meinem letzten Bericht¹⁾ gab ich als Hauptergebniss meiner Forschungen an, dass bei der Camphenbildung aus den verschiedenen Ausgangsverbindungen intermediately ein Dreiring entsteht, dass ferner, wenn der Dreiring aufgeht, eine doppelte Bindung, wahrscheinlich eine Methylenbindung nach dem Kern zu, entstehen müsse. Wir haben drei Möglichkeiten einer derartigen Dreiringbildung:



Im Allgemeinen hat man in den letzten Jahren angenommen, dass Camphen ungesättigt ist; ich selbst gab in meinem letzten Bericht an, dass die Molekularrefraction des Camphens der zwingendste Grund ist, welcher für eine Aethylenbindung im Camphen spricht; alle chemischen Reactionen des Camphens lassen sich auch aus dem Vorhandensein eines Dreirings erklären, da wir immer im Auge behalten müssen, dass sich eine derartige Combination von Ringen einer doppelten Bindung äusserst ähnlich verhalten werde.

Das anomale Verhalten des Camphens gegenüber Brom, welches zuerst substituierend wirkt unter Bildung des Bromcamphens²⁾, worauf Bromwasserstoff addirt wird unter Bildung des festen Camphen-dibromids, spricht wenig für eine Aethylenbindung, wenn auch nicht direct dagegen. Da mir das Eine festzustehen scheint, dass, wenn eine doppelte Bindung vorhanden ist, dieselbe nur nach dem Kern gehen kann, so müsste das substituierende Brom in die Methylengruppe der Seitenkette eintreten, was mir auch anomal erscheint, jedenfalls

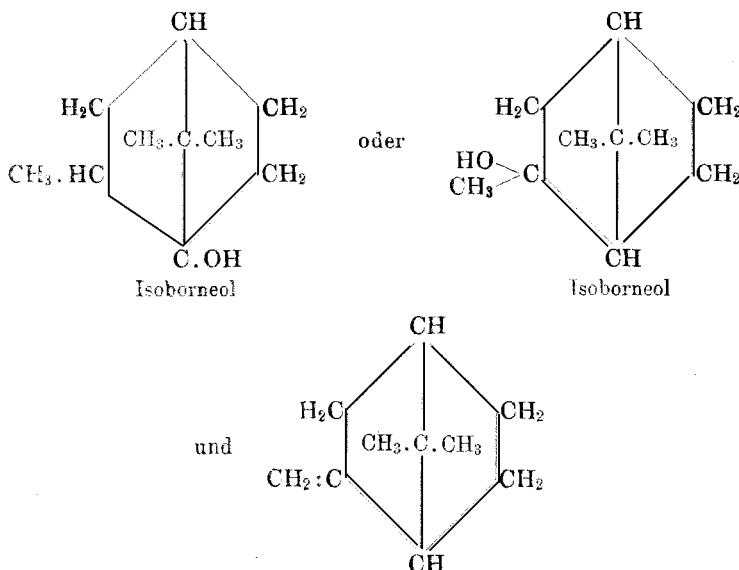
¹⁾ Diese Berichte 33, 3420 [1900].

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 230, 237, und Reyhler, diese Berichte 29, 900 [1896].

nicht normal; denn eine Annahme, dass zuerst sich 2 Bromatome anlagern möchten, alsdann momentan Bromwasserstoff abgespalten wird, ist ausgeschlossen. In diesem Falle dürfen wir nämlich nicht mehr die ursprüngliche Aethylenbindung des Camphens haben, was aber den Thatsachen widerspricht, da ich in meinem letzten Bericht durch Reduction glatt das Camphen aus dem Bromcamphen erhielt.

Hinzu kommt, dass dem Camphendibromid das Ringsystem des Camphers zukommt, wie ich das letzte Mal nachwies; denn durch Reduction entsteht aus Camphendibromid dasselbe Dihydrocamphen wie aus dem Pinenhydrochlorid, welches wir bekanntlich als Campher-derivat, als das dem Borneol entsprechende Chlorid, ansehen müssen. Bis heute konnte nun noch kein Unterschied aufgefunden werden; es wäre ja immerhin möglich, dass diese beiden Kohlenwasserstoffe sich äusserst ähnlich sehen, ja dass ihre Schmelzpunkte zusammenfallen, und dass sie selbst vermengt einen gleichen Schmelzpunkt aufweisen. Allen diesen Schwierigkeiten gehen wir aus dem Wege, wenn wir noch den primären Dreiring als vorhanden annehmen, sodass alsdann bei der Anlagerung von Brom der Dreiring gesprengt würde.

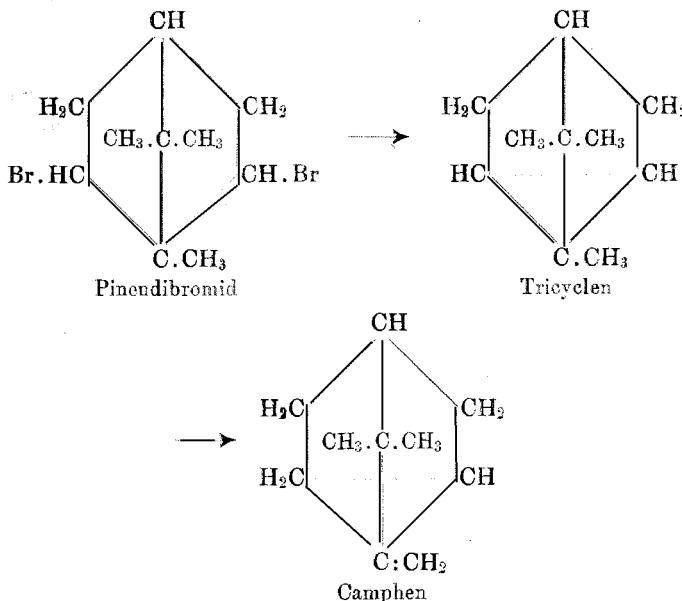
Andere chemische Reactionen, z. B. die Oxydationserscheinungen, lassen sich glatt aus dem ungesättigten Camphen erklären. Bei der Bildung des Isoborneols und ungesättigten Camphens aus dem obigen intermediären Camphen II haben wir folgenden Uebergang:



Aus einem derartig constituirten Camphen würde die Bildung eines Glykols, sowie einer α -Oxysäure sich sehr gut erklären lassen.

Tricyclen, $C_{10}H_{16}$.

Wagner erhält aus Pinendibromid, für welches ich glaube (l. c.) folgende Formel annehmen zu müssen, das Tricyclen $C_{10}H_{16}$:



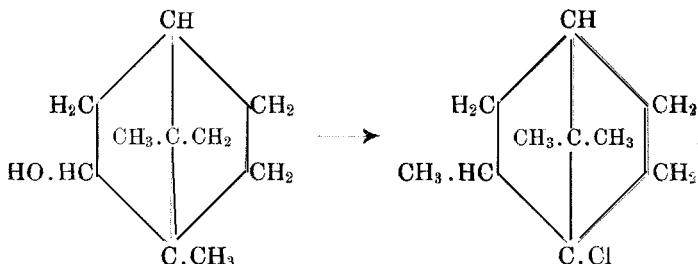
demnach müsste man diesem Kohlenwasserstoff die Formel III (S. 1016) geben; aus diesem kann man alsdann das Camphen unter Ringsprengung erhalten. Wagner nimmt bekaontlich für das Camphen diese Formel an; geht aber die Bildung des Camphens durch das Tricyclen hindurch, dann müsste das Camphen inaktiv sein, was den Erfahrungen widerspricht. Aus dem Tricyclen hat Godlewski¹⁾ verschiedene Derivate dargestellt, unter anderen auch das Isoborneol, welches, oxydirt mit Kaliumpermanganat, Campher geben soll; ich vermisste aber hierbei die Angabe, dass das Isoborneol absolut frei von Borneol gewesen ist, eine Entscheidung, die bekanntlich äusserst schwer zu treffen ist. Diese Ueberführung müsste für die ganze Terpenchemie von ganz enorner Wichtigkeit werden.

Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$.

Borneol ist äusserst schwer auch mit den stärksten wasserentziehenden Mitteln in Camphen überzuführen. Deshalb führte Wallach das Borneol in Bornylchlorid über. Wagner²⁾ wies nach, dass dieses vermeintliche Bornylchlorid aber wahrscheinlich Isobornyl-

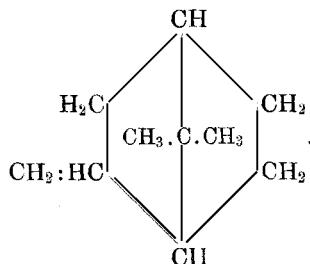
¹⁾ Vgl. Chemiker-Ztg. 1902, 150. ²⁾ Diese Berichte 32, 2307 [1890].

chlorid ist. Es müsste demnach aus dem primär entstandenen Bornylchlorid durch Salzsäure-Abspaltung Camphen und dann wieder unter Salzsäure-Anlagerung Isobornylchlorid gebildet werden, wie bisher angenommen wurde. Da aber bekanntlich eine derartige Salzsäure-Abspaltung aus dem Pinenhydrochlorid äusserst schwer vor sich geht, so sind wir gezwungen, zu folgern, dass irgend eine andere Umlagerung oder richtiger Verschiebung von Radicalen statthat. Bekanntlich beruht die Beckmann'sche Umlagerung bei den Oximen — mögen wir den Mechanismus erklären wie wir wollen — gerade bei der Einwirkung von z. B. Phosphorpentachlorid auf schliesslichem Platzwechsel von Halogen mit Radical, wahrscheinlich sogar schon in statu nascendi der Reaction. Hinzu kommt, dass gerade in der Campherreihe diese Verschiebungen eine grosse Rolle spielen und lange Zeit der Grund dafür gewesen sind, dass man die Bredt'sche Campherformel, namentlich von französischen und englischen Forschern, bisher nicht hat anerkennen wollen. Es dürfte deshalb bei obiger Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Borneol nichts Befremdendes haben, wenn wir eine Umlagerung und einen Platzwechsel von Methyl mit Halogen annehmen. Der Uebergang wäre also zu formuliren:



Dieses Chlorid kann nun mit dem Isobornylchlorid resp. Camphenhydrochlorid identisch oder isomer sein; jedenfalls dürfte aber in allen diesen leicht Salzsäure abspaltenden Chloriden, wie ich schon früher (l. c.) anführte, ein Gemenge vorliegen.

Dem Camphen kommt dann folgende Constitution zu:



Bromcamphendibromid, $C_{10}H_{15}Br_2$.

Aus Bromcamphen war früher durch Reduction mit Natrium und Alkohol Camphen zurück erhalten worden; hieraus folgt, dass die doppelte Bindung bei der Einwirkung von Brom auf Camphen intact geblieben und nur leicht ersetzbarer Wasserstoff durch Brom substituiert worden ist; oder wenn wir annehmen, dass Camphen gesättigt ist, dann muss der Dreiring noch unverändert sein. Wenn sich nun Camphen dem Brom gegenüber wenig additionsfähig erweist, so entstand die Frage, wie Brom sich dem Bromcamphen gegenüber verhält.

13 g Bromcamphen werden in 30 g Eisessig gelöst, in der Kälte ca. 3.2 ccm Brom (= 2 At. Brom) hineingebracht, das Ganze alsdann auf Eis gegossen und mit Soda neutralisiert. Am Boden des Scheide-trichters setzt sich ein schweres Oel ab, welches abgelassen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum gesiedet wurde.

Sdp.₁₂ 173—176° $n_0 = 1.5777$ $d_{26} = 1.816$.

$C_{10}H_{15}Br_2$. Molekularrefraction Ber. 67.5. Gef. 67.3.

Löst man dieses schwere Oel in siedendem Alkohol auf, so kry-stallisirt in der Winterkälte ein Körper heraus von folgenden Eigen-schaften:

Schmp. 77—78°. Polarisation: inaktiv.

$C_{10}H_{15}Br_2$. Ber. C 32.00, H 4.00, Br 64.00.
Gef. » 32.22, » 4.32, » 63.72.

Ausbeute: aus obigen 13 g Bromcamphen wurden ca. 20 g Tri-bromid erhalten.

Ausser diesem Tribromid erhält man bei der Fractionirung nur wenig an Verlauf; die Reaction verläuft demnach äusserst glatt unter Bildung des Bromcamphendibromids. Entweder muss bei dieser Re-action demnach die doppelte Bindung Brom angelagert haben, oder aber es muss der Dreiring aufgegangen sein.

Camphentrichlorid, $C_{10}H_{15}Cl_3$.

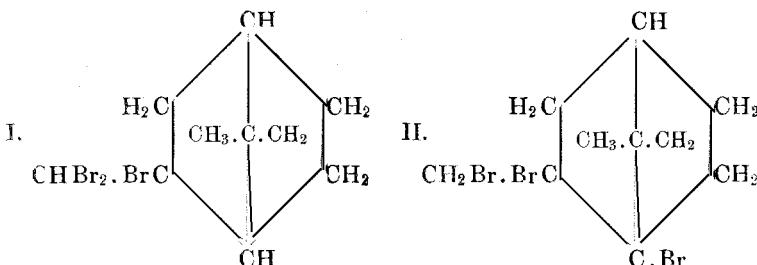
Lässt man auf ca. 10 g Camphen in Eisessig Chlor einwirken, so findet ebenfalls, wie bei der Einwirkung des Broms, zunächst Sub-stitution statt; das Ganze erwärmt sich stark, wenn nicht für gute Kühlung gesorgt wird. Nach ca. 20 Minuten ist die Reaction been-digt; giesst man nunmehr in Wasser, macht mit Soda alkalisch und äthert aus, so nimmt der Aether das Einwirkungsproduct vollkommen auf. Bei der Fractionirung im Vacuum geht zunächst ein geringer Vorlauf über.

Hauptfraction Sdp.₁₀ 130—135°; Schmp. 135°.

$C_{10}H_{15}Cl_3$. Ber. C 49.69, H 6.21.
Gef. » 50.01, » 6.32.

Ausser diesem Trichlorid, welches wahrscheinlich Chlorcamphen-dichlorid, $C_{10}H_{15}Cl_2$, ist, entsteht bei der Einwirkung des Chlors auf Camphen noch Chlorcamphen, $C_{10}H_{15}Cl$, und $C_{10}H_{15}Cl \cdot HCl$.

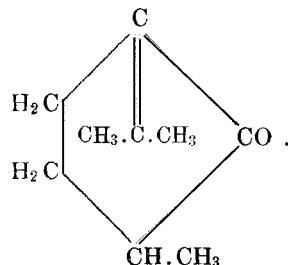
Was die Constitution dieses Tribromids und Trichlorids anlangt, so müssen wir, wenn keine Umlagerung zum Camphertypus stattfindet und unter Zugrundelegung obiger Camphenformel, welche sich aus dem Uebergang des Borneols in Isobornylchlorid ableiten lässt, nach Formel I formuliren, oder aus dem gesättigten Camphen z. B. nach Formel II:



Nehmen wir die Wagner'sche oder eine der anderen Formeln für das Camphen an, so lässt sich das Tribromid sehr leicht ebenfalls construiren. Durch weitere Versuche muss entschieden werden, welche von obigen Formeln dem Hauptbestandtheil des Camphens, dem Isocamphen, zukommt; vor allen Dingen müssen die aus Fenchlen und Camphen erhaltenen Ketone $C_9H_{14}O$ mit einander verglichen werden.

Campherphoron.

Im Jahre 1892 stellte ich in diesen Berichten für das Campherphoron, $C_9H_{14}O$, folgende Formel auf:



Diese Formel ist inzwischen theilweise anerkannt, theilweise bestritten worden. Im Einklang mit derselben steht besonders das Verhalten gegen Hydroxylamin, welches von Seiten Harries' näher untersucht wurde; nicht zu vereinbaren mit ihr sind die Reductions-

resultate von Kerp¹), welcher einen Alkohol $C_9H_{16}O$ daraus erhalten hat. Aus diesem Grunde betraute ich stud. Schoeller, welcher seinerzeit in seiner Dissertation ausführlich darüber berichten wird, mit der Untersuchung des Campherphorons nach der Seite der Reduction hin. Die Untersuchungen haben bisher Folgendes ergeben:

Campherphoron lässt sich mit Natrium und Alkohol nach bekannter Methode fast quantitativ in einen Alkohol $C_9H_{18}O$ überführen (Sdp. 183—184°; $d = 0.8874$; $n_D = 1.4604$). Dieser Alkohol lässt sich oxydiren zum Keton $C_9H_{16}O$ (Sdp. 183—184°; $d = 0.8874$; $n_D = 1.4388$). Dieses Keton wurde weiterhin oxydirt zu zwei Ketosäuren $C_9H_{16}O_3$, von denen die eine identisch ist mit der aus dem Carvenon von mir erhaltenen Säure $C_9H_{16}O_3$. Da dieselbe eine Isopropylketosäure ist, so dürfte damit der letzte Zweifel an der Richtigkeit obiger Formel beseitigt sein.

Greifswald, im Februar 1902.

158. Edmund Knecht: Zur Theorie des Färbens.

(Eingegangen am 17. Februar 1902.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich in diesen Berichten²) die Resultate von Untersuchungen, die ich ausgeführt hatte, in der Hoffnung, die Vorgänge, die sich beim Färben vollziehen, näher erläutern zu können.

Meine Untersuchungen, die sich lediglich auf das Färben der thierischen Faserstoffe — Wolle und Seide — mit direct ziehenden Farbstoffen bezogen, führten mich zu dem Schlusse, dass wenigstens in den von mir beobachteten Fällen das Färben nicht mechanischer, sondern chemischer Natur sein muss.

Kurz darauf veröffentlichte O. N. Witt³) seine geniale und heute vielfach als gültig angenommene Lösungstheorie des Färbens³), in welcher er zwischen den mechanischen und den chemischen Theorien sozusagen einen Mittelweg einschlug. Nach Witt's Theorie erklärten sich in befriedigender Weise die Thatsache, dass verschiedene Farbstoffe beim Färben das Färbebad nicht erschöpfen, sowie die von ihm gemachte Beobachtung, dass ein mit Fuchsin gefärbter Seidenstrang, mit absolutem Alkohol gekocht, den gesammten Farbstoff mit Leichtigkeit an dieses Lösungsmittel abgibt, während bei Zusatz von Wasser der Farbstoff wieder in die Faser übergeht.

¹) Ann. d. Chem. 290, 143.

²) Diese Berichte 21, 1557 und 2804 [1888]; ibid. 22, 1120 [1889].

³) Lehne's Färber-Zeitung 1890/91, S. 1.