

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XX. Jahrgang 1890.



München.

Verlag der K. Akademie.

1891.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 7. Juni 1890.

1. Herr C. v. VORT theilte einige Resultate aus einer in seinem Laboratorium im Gang befindlichen Untersuchung: „über die Resorption des Eisens und des Kalkes aus dem Darmkanale“ mit.

2. Herr AD. v. BAEYER hielt einen Vortrag: „über die Constitution der Dimethylbernsteinsäure.“

Sitzung vom 5. Juli 1890.

1. Herr C. M. v. BAUERNFEIND erstattet einen Bericht über den dermaligen Stand der internationalen Bodenseeforschung unter Vorlage der Protokolle der Vollzugskommission der fünf Bodenseenferstaaten für die Herstellung einer Bodenseekarte.

2. Herr RAINER LUDWIG CLAISEN hält einen Vortrag: „über die Einwirkung des Ameisenäthers auf Campher.“

Ueber die Einwirkung des Ameisenäthers auf Campher.

Von L. Claisen.

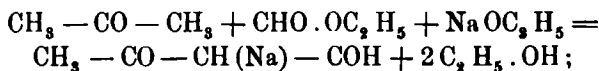
(Eingekommen 7. August.)

Schon vor längerer Zeit habe ich gezeigt¹⁾, dass Ameisenäther bei Gegenwart von Natriumaethylat leicht auf gewisse Ketone einwirkt, indem der Formylrest in das betreffende

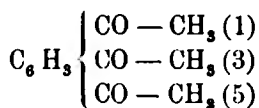
1) Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. XX, 2191; XXI, 1135 und 1144.

Keton eintritt und Körper erzeugt werden, welche zugleich Ketone und Aldehyde sind und demnach als Ketoaldehyde bezeichnet werden können. Die auf diese Weise entstandenen Körper unterscheiden sich von den durch v. Pechmann¹⁾ entdeckten 1.2 Ketoaldehyden $R - CO - COH$ durch die andersartige Stellung der Keton- und Aldehydgruppe und sollen daher im Folgenden als 1.3 Ketoaldehyde bezeichnet werden.

Ein solcher Ketoaldehyd — Acetessigaldehyd — bildet sich beispielsweise mit Leichtigkeit, wenn man auf gewöhnliches Aceton Ameisenäther bei Gegenwart von Natriumäthylat einwirken lässt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

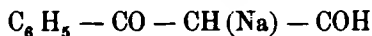


es entsteht also das Natriumsalz des Acetessigaldehyds, aus welchem durch doppelten Austausch zahlreiche andere, zum Theil schön krystallisirende Derivate dieses Körpers (Kupfersalz, Benzolazoverbindung, Phenylpyrazol u. s. w.) erhalten werden können. Der Ketoaldehyd selbst ist sehr unbeständig und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von 3 Molekülen Wasser in symmetrisches Triacetylbenzol



über.

Ganz ebenso verhält sich Acetophenon, welches mit Ameisenäther und Natriumäthylat sehr leicht zu dem Natriumsalz des benzoylirten Acetaldehyds

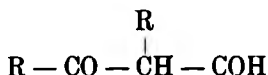


zusammentritt. Dieser Ketoaldehyd theilt in freiem Zustande

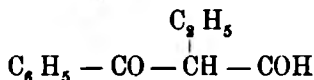
1) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft XX, 2539 und 2904.

ganz die Unbeständigkeit des vorigen; auf Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes mit einer Mineralsäure scheidet er sich zunächst als ein Oel ab, welches sich aber rasch in complizirter zusammengesetzte Condensationsprodukte umwandelt.

Dieselbe Reaction kann dann auch auf solche Ketone angewandt werden, welche statt der mit dem Carbonyl verbundenen Methylgruppe eine Methylengruppe enthalten, also auf Ketone von der allgemeinen Formel $R - CO - CH_2 - R$. Ich habe, in Gemeinschaft mit Herrn Meyerowitz¹⁾ verschiedene Ketone dieser Klasse (Diaethylketon, Aethylphenylketon, Propylphenylketon, Benzylphenylketon) der Behandlung mit Natriumaethylat und Ameisenäther unterzogen und mich überzeugt, dass in allen diesen Fällen rasch und leicht Condensation zu Ketoaldehyden von der allgemeinen Formel



stattfindet. Nur zeigt sich hier der bemerkenswerthe Unterschied, dass Ketoaldehyde von dieser letzteren Form, im Gegensatz zu den beiden ersterwähnten, auch in freiem Zustande ganz beständig und trotz ihrer zum Theil sehr hohen Siedepunkte unzersetzt destillirbar sind. Als Beispiel mag das formylirte Phenylpropylketon

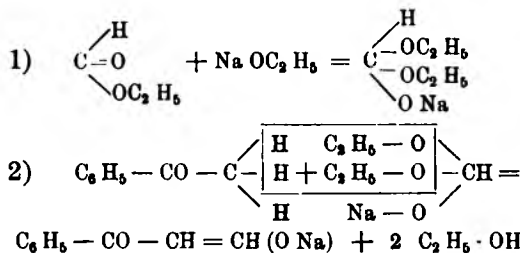


erwähnt werden, ein schön krystallisirter, bei 87° schmelzender Körper, welcher unter gewöhnlichem Druck bei 259 bis 263° siedet.

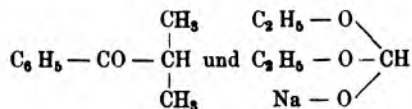
Nicht aber kann die Reaction auf solche Ketone ausgedehnt werden, in welchen die Carbonylgruppe mit sekun-

1) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft XX, 3273; Bulletin Soc. chim. 1889, 496.

dären Alkylresten verbunden ist. Während Phenylpropylketon leicht und glatt in den betreffenden Ketoaldehyd verwandelt werden kann, wird Phenylisopropylketon bei der Behandlung mit Natriumaethylat und Ameisenäther nicht im Mindesten angegriffen; die Gesammtmenge des angewandten Ketons wird unverändert zurückgewonnen. Schon an anderer Stelle¹⁾ ist hervorgehoben worden, wie dieses abweichende Verhalten eine kräftige Stütze für die Ansicht liefert, welche ich bezüglich des Verlaufs dieser Art von Reaktionen aufgestellt habe: dass nämlich zunächst additionelle Verbindungen des betreffenden Säureäthers mit Natriumaethylat gebildet werden, welche dann ihrerseits unter Austritt von 2 Molekülen Alkohol auf die Methyl- oder Methylengruppe des zweiten Reaktionscomponenten einwirken. Wenn man sich, dieser Ansicht entsprechend, die Umsetzung z. B. zwischen Acetophenon, Ameisenäther und Natriumaethylat in folgender Weise verlaufend denkt:



so ist leicht ersichtlich, dass eine analoge Reaction wohl noch zwischen Ameisenäther und Phenylpropylketon, aber nicht zwischen Ameisenäther und Phenylisopropylketon stattfinden kann, da zwischen



ein Austritt von 2 Molekülen Alkohol nicht mehr möglich ist.

1) Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. XXII, 534.

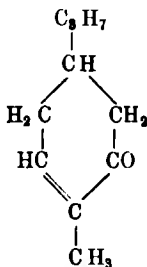
Dieser durchgreifende Unterschied, den die Atomgruppierungen $-\text{CO}-\text{CH}_3$ und $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$ im Gegensatz zu $-\text{CO}-\text{CH}\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix}$ und $-\text{CO}-\text{C}\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ zeigen, kann benutzt werden, um nachzuweisen, ob in einem gerade vorliegenden Keton von unbekannter Constitution die Carbonylgruppe mit einem Methyl- resp. Methylenrest verbunden ist. Nur Ketone dieser letzteren Art (Methyl- und Methylenketone) werden bei der Behandlung mit Ameisenäther und Natriumaethylat resp. Natrium einen Ketoaldehyd liefern, dessen Bildung wegen der äusserst charakteristischen Reaktionen, welche diese Körper zeigen, mit Leichtigkeit nachzuweisen ist. Zu diesem Versuche genügt es, wenige Tropfen des betreffenden Ketons in ätherischer Lösung mit Ameisenäther und etwas metallischem Natrium zusammenzubringen; wenn das Natrium verschwunden ist, wird, um den entstandenen Ketoaldehyd in Freiheit zu setzen, Essigsäure und etwas Wasser zugefügt und die ätherische Schicht abgehoben; wird dann letztere mit Alkohol und einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, so kann die Anwesenheit des Ketoaldehyds durch die sofort eintretende intensive Rothfärbung (je nach Umständen gelbroth, blutroth oder violettroth) leicht erkannt werden. Herr Hori hat auf meine Veranlassung eine Anzahl von Ketonen dieser qualitativen Prüfung unterzogen und gefunden, dass die erwähnte Eisenchloridröthung mit aller Intensität eintrat bei den folgenden Ketonen:

- Aceton,
- Methylpropylketon,
- Methylhexylketon,
- Pinakolin,
- Diaethylacetone (aus Diaethylacetessigäther),
- Diaethylketon,
- Lävulinsäureäther,

Mesityloxyd,
 Acetophenon,
 Phenylpropylketon,
 Dibenzylketon,
 Benzalacetone.

Mit Phenylisopropylketon dagegen, Benzophenon, Phoron und Dibenzalacetone trat, wie von vornherein zu erwarten, eine solche Rothfärbung nicht ein¹⁾.

Es lag nun nahe, dieses verschiedenartige Verhalten der Ketone gegen Ameisenäther und Natriumaethylat resp. metallisches Natrium zu benutzen, um festzustellen, ob im Campher, der seinem Verhalten nach zweifellos als ein Keton betrachtet werden muss, die Atomgruppierung $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ enthalten ist. Kekulé²⁾ hat bekanntlich die Constitution des Camphers durch die folgende Formel



ausgedrückt, welche in der That mit allen Umsetzungen dieses Körpers im besten Einklange steht, aber doch inso-

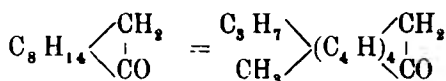
1) Auf dieselbe Weise dürften sich wohl auch die Aether primärer Säuren $\text{R}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ von denen sekundärer und tertiärer Säuren $\text{R} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}-\text{COOH}$ und $\text{R} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{COOH}$ unterscheiden lassen.

Versuche darüber sollen demnächst in Angriff genommen werden. Vergl. auch Wislicenus, Liebigs Annalen **246**, 339.

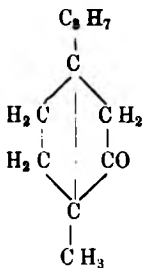
2) Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. VI, 931. Neuerdings wird vielfach im Campher statt der Doppelbindung eine Parabindung angenommen, so in der Bredt'schen Formel:

ferne 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. Um nun in dieser Hinsicht einen kleinen Beitrag zur Campherfrage zu liefern, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Bishop¹⁾ das Verhalten des Camphers gegen Ameisenäther untersucht und mich überzeugt, dass beide Körper sich bei Gegenwart von metallischem Natrium (nicht von Natriumaethylat) unter Alkoholaustritt leicht und glatt zu einem Ketoaldehyd verbinden: $C_{10}H_{16}O + CHO.OC_2H_5 = C_{10}H_{15}O - COH + C_2H_5.OH$

Daraus ergibt sich also, dass im Campher in der That, wie dies die Kekulé'sche und die Bredt'sche Formel voraussetzen, die Atomgruppierung



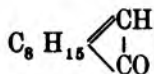
enthalten ist. Der einzige Einwand, den man hiergegen er-



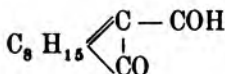
In der obigen Kekulé'schen Formel ist, wie Beckmann (Liebigs Annalen 250, 373) richtig bemerkt, kein nach den üblichen Anschauungen asymmetrisches Kohlenstoffatom vorgesehen und daher der optischen Aktivität nicht Rechnung getragen. Gegen die Annahme einer Doppelbindung spricht auch die Beständigkeit der Camphersäure gegen Oxydationsmittel, namentlich gegen Kaliumpermanganat.

1) Vorläufige Mittheilung Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft XXII, 534.

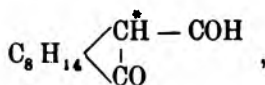
heben könnte, wäre der, dass eben über Ketone mit ringförmiger Kohlenstoffbindung bisher noch keine Erfahrungen bezüglich des Verhaltens gegen Ameisenäther vorliegen und dass daher wohl auch ein Körper



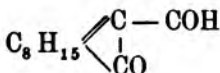
sich mit Ameisenäther zu einem Aldehyd



verbinden könne. Dieser Einwand wird indessen hinfällig durch die Thatsache, dass der Formylcampher, wie die neue Verbindung vorläufig bezeichnet werden mag, gleich allen bisher untersuchten Ketoaldehyden, eine ziemlich starke einbasische Säure ist; es muss in ihm also noch ein vertretbares Wasserstoffatom vorhanden sein, wie ein solches in der Formel



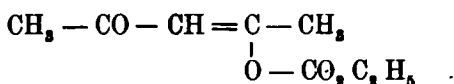
aber nicht in der Formel



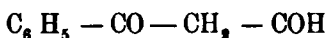
vorgesehen ist.

Die nähere Untersuchung dieses Formylcamphers hat zu Resultaten geführt, welche für die Lehre von der Tautomerie von einigem Interesse sind. Im Vorigen ist angenommen worden, dass bei der Bildung des Formylcamphers keine Atomverschiebung stattfindet, dass also der Formylrest als solcher, als einwerthige Gruppe $-C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown O \end{array}$, in das unveränderte Campher-molekül eintritt. Was die Diketone betrifft, so haben sich aus der Untersuchung derselben keine Anhaltspunkte ergeben, welche dazu nöthigen, die übliche Formel

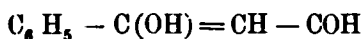
R — CO — CH₂ — CO — R zu verlassen und in R — CO — CH = C(OH) — R abzuändern; wenn auch einzelne Derivate, wie z. B. der Acetylacetonisocarbonsäureäther



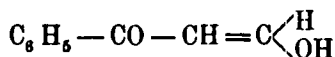
sich bestimmt von jener Nebenform ableiten, so scheinen doch die meisten Derivate Abkömmlinge der Hauptform R — CO — CH₂ — CO — R zu sein. Was dagegen die Ketoaldehyde betrifft, so habe ich schon in der ersten, gemeinschaftlich mit L. Fischer¹⁾ veröffentlichten Abhandlung über den Benzoylaldehyd es dahingestellt sein lassen, ob dieser Körper die Formel



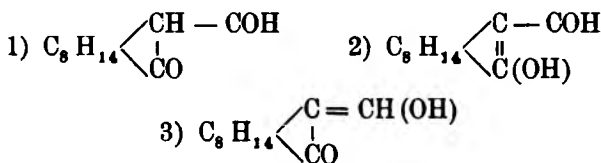
oder



oder



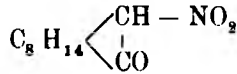
besitzt. In gleicher Weise würden sich für den Formylcampher drei mögliche Formeln



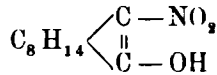
ergeben, von denen — im Hinblick auf einige neuere Untersuchungen von Cazeneuve sowie von v. Baeyer und Noyes — die zweite a priori den Vorzug verdienen dürfte. Cazeneuve²⁾ hat nämlich gezeigt, dass der Nitrocampher

1) Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. XXI, 1199.

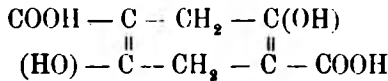
2) Comptes rendus 1889, 243 und 302; Bulletin soc. chim. 1889, 240, 243 und 417.



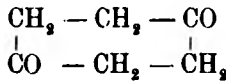
sich leicht in ein Isomeres umlagert, welches von seinem Entdecker als eine phenolartige Verbindung



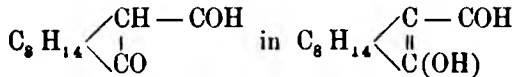
betrachtet und als Camphonitrophenol bezeichnet wird. Ferner haben die Untersuchungen von v. Baeyer und Noyes¹⁾ es in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass die Succinylobernsteinsäure Dioxydihydroterephthalsäure



ist, während das aus jener Säure durch Kohlensäureabspaltung entstehende „Tetrahydrochinon“ ein wirkliches Diketon — p Diketoexamethylen — darstellt:



Gelänge es also, letzteren Körper durch Einführung zweier Carboxylgruppen in den ersten überzuführen, so würde damit eine Umlagerung der beiden Ketongruppen in die hydroxylhaltige Form verbunden sein. In gleicher Weise sollte man beim Eintritt der negativen Formylgruppe in den Campher eine Verschiebung des zunächst entstehenden Complexes

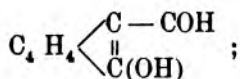


erwarten.

Die ersten Versuche schienen denn auch in der That diese letztere Formel zu bestätigen. Zunächst verhält sich

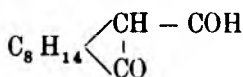
1) Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. XXII, 2168.

der Formylcampher in mancher Hinsicht ähnlich dem Salicylaldehyd

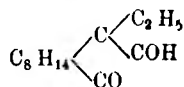


beide Körper sind in Alkalien löslich und ohne Zersetzung destillirbar; beide geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensiv blauviolette Färbungen und mit Kupferacetat schön krystallisirende Kupfersalze. Auch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Formylcampher konnte leicht und mit Sicherheit nachgewiesen werden. Während die Diketone von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen werden, wird Formylcampher beim Erhitzen damit in ein unzersetzt siedendes Acetat $C_{11} H_{15} O_2$ ($C_2 H_3 O$) übergeführt, welches im Gegensatz zu der nichtacetylrten Verbindung alkaliunlöslich ist und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Erwärmt man ferner die Natriumverbindung des Formylcamphers mit Jodaethyl, so wird leicht (schon bei Wasserbadwärme) das Natrium gegen Aethyl ausgetauscht und man erhält ein Aethylderivat $C_{11} H_{15} O_2$ ($C_2 H_5$), welches wie die Acetylverbindung in Alkalien unlöslich ist. Dass nun in dieser Verbindung die Aethylgruppe durch Sauerstoff mit dem übrigen Complex verbunden ist, ergibt sich mit Sicherheit daraus, dass beim Zusammenstehen mit rauchender Salzsäure das Aethyl wieder abgespalten und Formylcampher regenerirt wird.

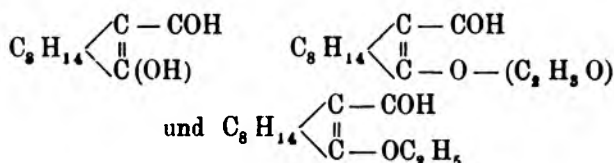
Nach diesem Verhalten des Formylcamphers kann die erste Formel



nicht weiter in Betracht kommen. Denn es ist nicht anzunehmen, dass aus einer Aethylverbindung

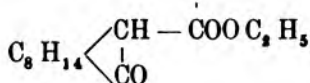


die Aethylgruppe in Form von Alkohol wieder abgespalten werden kann, so wenig wie dies beim Aethylacetessigäther gelingt. Leichtverständlich dagegen werden diese Verhältnisse, wenn man dem Formylcampher und seinen bisher erwähnten Derivaten die folgenden Formeln



beilegt.

Wenn diese Schlussfolgerungen richtig sind, so sollten sich mit dem Camphocarbonsäureäther, dem gewöhnlich die Formel

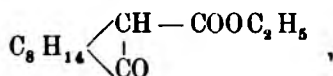


beigelegt wird, ähnliche Umsetzungen ausführen lassen wie mit dem Formylcampher. Der erwähnte Aether ist von Haller¹⁾ aus Cyancampher und fast gleichzeitig von Roser²⁾ aus Camphocarbonsäure durch Aetherifiziren mit Alkohol und Salzsäure dargestellt worden. Roser hat zwar bereits auf die Strukturähnlichkeit dieses Aethers mit dem Acetessigäther — richtiger wohl mit dem Aethylacetessigäther — hingewiesen, aber verabsäumt, diese durch besondere Versuche festzustellen. Ich habe es daher nicht für überflüssig erachtet, mich zu überzeugen, dass dieser Aether und ebenso die freie Camphocarbonsäure mit Alkohol und Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung liefern, welche auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in Dunkelgrün übergeht; ebenso fand ich, dass der Aether beim Schütteln mit kalter verdünnter Natronlauge zum Theil gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren

1) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft XIX, Referate 682.

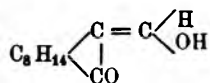
2) Ibidem XVIII, 3112.

unverändert wieder abgeschieden wird. Dagegen gelang es mir nicht, den Aether durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung überzuführen noch durch Behandeln mit Jodaethyl und Natriumaethylat ein Aethylderivat aus ihm darzustellen. In dieser Hinsicht also verhält sich der Camphocarbonsäureäther ganz abweichend vom Formylcampher, bei welchem die Aethylirung und Acetylrung mit grösster Leichtigkeit gelingt; er verhält sich vielmehr wie ein ächter Ketonsäureäther



was ganz übereinstimmt mit der Beobachtung Rosers¹⁾, dass dieser Aether sich mit Phenylhydrazin leicht zu einem Hydrazon verbindet.

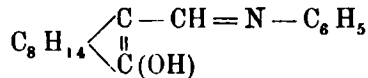
So steht man also hier vor der Alternative: Entweder, Camphocarbonsäureäther und Formylcampher sind ungleich constituirte Verbindungen; in dem einen ist die Ketongruppe des Camphers erhalten geblieben, in dem andern hat sie sich in die Hydroxyform umgelagert. Oder, beide Verbindungen enthalten noch die dem Campher entstammende Ketongruppe; dann aber muss die im Formylcampher zweifellos vorhandene Hydroxylgruppe an anderer Stelle als innerhalb des Camphercomplexes zu suchen sein. Dies führt also dazu, für diesen Körper auch die dritte mögliche Formel



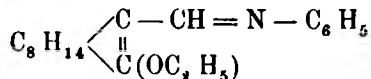
in Betracht zu ziehen, welche bisher, als die a priori am wenigsten wahrscheinliche, ausser Acht gelassen wurde. Nach den folgenden Beobachtungen kann kaum gezweifelt werden, dass diese Formel die wirkliche Constitution des Formylcamphers ausdrückt.

1) loc. cit.

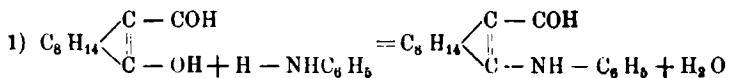
Formylcampher und Anilin verbinden sich leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Anilid, welches, unter Zugrundelegung der zweiten Formel, folgende Constitution haben würde:

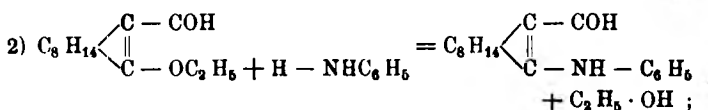


Auffällig ist nun, dass dieses Anilid, obwohl es nach dieser letzteren Formel noch die Phenolhydroxylgruppe enthalten soll, weder in Alkalien löslich ist noch auch (wenigstens in verdünnter alkoholischer Lösung) mit Eisenchlorid eine Färbung liefert; doch könnte die Alkaliunlöslichkeit immerhin mit einer Abschwächung der sauren Eigenschaften durch den eingetreten basischen Anilidorest erklärt werden. Jedenfalls sollte man erwarten, dass der äthylirte Formylcampher sich ähnlich verhalten und mit Anilin ein äthylirtes Anilid

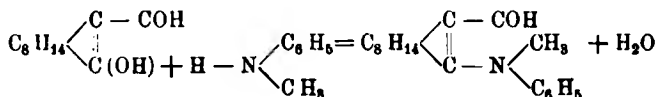


geben müsste. Letzteres ist aber nicht der Fall; Anilin wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf die Aethylverbindung überhaupt nicht ein; erst bei erhöhter Temperatur findet Umsetzung statt und zwar in der Weise, dass Alkohol abgespalten und dasselbe Anilid gebildet wird wie aus der nichtäthylirten Verbindung. Dadurch wird aber die obige Formel des Anilids sehr unwahrscheinlich; man könnte ja nun, um Uebereinstimmung zwischen beiden Bildungsweisen zu erzielen, die Entstehung des Anilids durch folgende Gleichungen interpretiren:



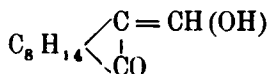


man müsste dann aber annehmen, dass die im Allgemeinen dem Anilin gegenüber so reaktionsfähige Aldehydgruppe intact bliebe und das sonst so indifferente Phenolhydroxyl gegen den Anilinrest ausgetauscht würde, was doch auch wenig plausibel ist. Dass es sich aber hier in der That um den Austausch einer Hydroxylgruppe handelt, ergibt sich aus dem ganz analogen Verhalten des Formylcamphers gegen Methylanilin; beide Körper vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Methylanilid, dessen Bildung dann also auch wieder durch die wenig wahrscheinliche Gleichung

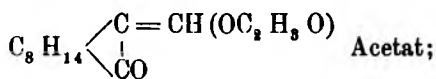
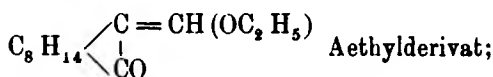


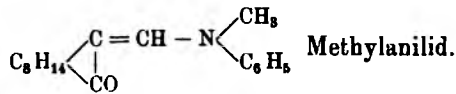
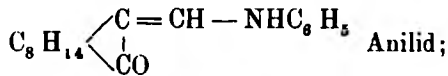
ausgedrückt werden müsste.

Alle diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man dem Formylcampher die dritte der obigen Formeln



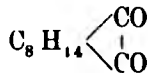
beilegt; die im Vorigen erwähnten Derivate werden dann in folgender Weise zu formuliren sein:



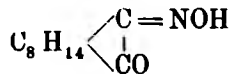


Nach diesen Formeln versteht es sich von selbst, dass aus dem Formylcampher durch Behandlung mit Anilin dasselbe Anilid erhalten werden muss wie aus der Aethylverbindung.

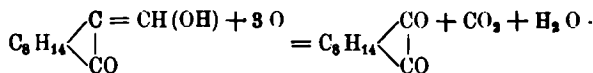
Auch die folgenden Umsetzungen stehen mit obiger Formel in bestem Einklang. Durch Oxydation des Formylcamphers mit Chromsäure wird dasselbe Campherchinon



erhalten, welches Claisen und Manasse¹⁾ aus dem Isonitrosocampher



dargestellt haben; die Formylgruppe wird also hier durch Sauerstoff ersetzt:

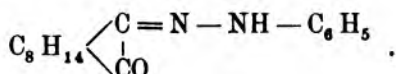


Kaliumpermanganat bewirkt weitergehende Oxydation zu Camphersäure.

Noch auf andere Weise kann aus dem Formylcampher ein Derivat des Campherchinons erhalten werden. Wenn man auf seine Natriumverbindung Diazobenzolchlorid einwirken lässt, so resultirt, unter gleichzeitiger Abspaltung von

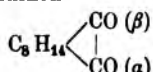
1) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft XXII, 580.

Ameisensäure, das schon von Claisen und Manasse beschriebene Monophenylhydrazon des Campherchinons¹⁾:

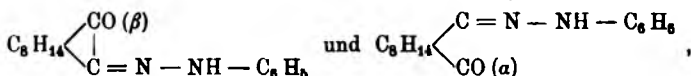


Bekanntlich werden bei der Einwirkung von Diazobenzol-salzen auf Natriumverbindungen der Fettreihe Hydrazone und keine eigentlichen Azoverbindungen erhalten; man kann also die Annahme nicht umgehen, dass bei manchen Umsetzungen das Diazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N}(\text{OH})$ sich verhält wie die isomere Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NO}$; denkt man sich auch in dem vorliegenden Falle das Diazobenzol als in solcher Weise wirkend, so erscheint diese Umsetzung als ein

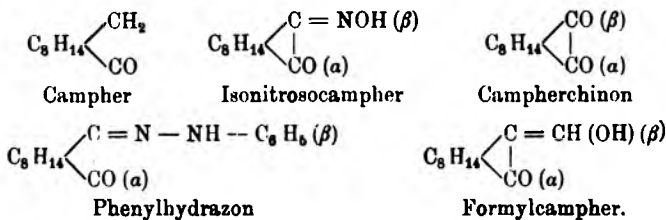
1) Aus dem Campherchinon



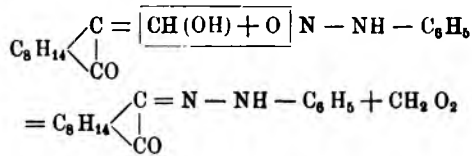
(worin CO (a) die ursprünglich im Campher enthaltene Carbonylgruppe bezeichnen soll) könnten zwei isomere Monophenylhydrazone entstehen:



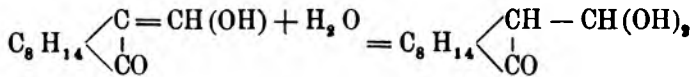
je nachdem der Phenylhydrazinrest in die eine oder andere Ketongruppe eintritt. Die Identität dieses Phenylhydrazons mit dem aus dem Formylcampher entstehenden zeigt, dass dasselbe die letztere Formel besitzt; es scheint darnach die Carbonylgruppe CO (β) des Campherchinons reaktionsfähiger zu sein als die dem ursprünglichen Campher-molekül entstammende Gruppe CO (α). Die Beziehungen dieser Campherderivate zu einander und zum Campher selbst müssen also in folgender Weise ausgedrückt werden:



Austausch des zweiwerthigen Oxymethylenrestes $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$ gegen den Phenylhydrazinrest:



Der sogenannte Formylcampher ist also kein eigentlicher Aldehyd, denn er enthält nicht die für die letzteren charakteristische Formylgruppe $\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\text{H}}$, sondern die zweiwerthige Oxymethylengruppe $\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\text{H}}{\text{OH}}$, welche sich zum Formyl verhält wie die zweiwerthige Oximidogruppe $\overset{\cdot}{\text{N}} - \text{OH}$ zu der einwerthigen Nitrosogruppe $\overset{\cdot}{\text{N}} = \text{O}$. Andererseits ist leicht ersichtlich, dass der Formylcampher sich durch Addition von Wasser oder anderen Verbindungen zu einem Aldehyd oder Derivaten eines solchen ergänzen kann:

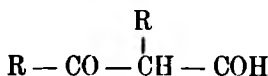


und es kann daher nicht überraschen, wenn dieser Körper sich in mancher Hinsicht. z. B. durch seine Verbindbarkeit mit Natriumbisulfit oder seine Fähigkeit, Silbersalze zu reduciren, den eigentlichen Aldehyden ähnlich verhält.

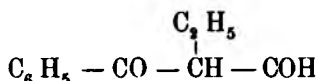
Daran schliesst sich naturgemäss die weitere Frage, ob der Formylcampher bezüglich dieser eigenthümlichen Constitution vereinzelt dasteht oder ob allgemein die Ketoaldehyde eine ähnliche Struktur besitzen. Ist beispielsweise die aus Acetophenon und Ameisenäther resultirende Verbindung ein benzoylirter Acetaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COH}$ oder ein benzoylirter Vinylalcohol $\text{O}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}(\text{OH})$? Nach früheren Angaben¹⁾ vermag sich dieser Körper nicht nur

1) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft XXI, 1137.

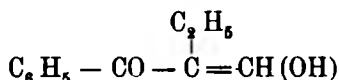
mit Anilin, sondern auch mit sekundären aromatischen Basen wie Methyl- und Benzylanilin zu verbinden; es muss in ihm also doch wohl eine austauschbare Hydroxylgruppe angenommen werden, wie eine solche in der zweiten, nicht aber in der ersten Formel vorgesehen ist. Noch näher stehen dem Formylcampher die von Claisen und Meyerowitz¹⁾ dargestellten Ketoaldehyde, denen früher die Formel



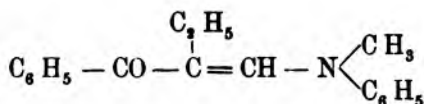
beigelegt wurde. Herr Dr. Seibert hat nun auf meine Veranlassung einen dieser Körper, das aus Phenylpropylketon und Ameisenäther leicht darstellbare Formyl-Phenylpropylketon, näher untersucht, um festzustellen, ob demselben die Formel



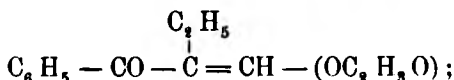
oder



zukommt. Es hat sich gezeigt, dass dieser Körper einerseits leicht mit Methylanilin reagiert und ein Methylanilid



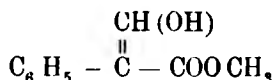
liefert und dass er andererseits von Essigsäureanhydrid angegriffen wird unter Bildung eines Acétats



in beider Hinsicht also verhält sich die Verbindung analog dem Formylcampher und abweichend von den Diketonen.

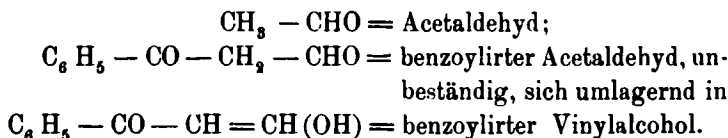
1) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft XXII, 3273.

Aber nicht nur die formylirten Ketone, sondern auch die von Wislicenus zuerst dargestellten formylirten Säureäther scheinen eine entsprechende Constitution zu besitzen; Herr Dr. Seibert hat aus Phenylelessigsäuremethyläther mittelst Ameisenäther das Formylderivat bereitet und gefunden, dass dieser Körper durch Essigsäureanhydrid ebenso leicht acetyliert wird wie der Formylcampher; man wird ihn also auch wohl als eine solche Oxymethylenverbindung

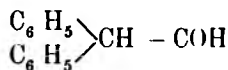


betrachten müssen.

Es scheint also, dass allgemein, wenn im Acetaldehyd oder seinen Homologen ein Wasserstoffatom durch ein Säureradikal ersetzt wird, eine Verschiebung der Aldehydform in die Vinylalcoholform stattfindet:



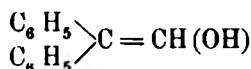
Etwas Aehnliches scheint nun auch durch den Eintritt von Phenylgruppen in den Acetaldehyd bewirkt zu werden. Zincke¹⁾ hat vom Hydrobenzoin aus den Diphenylacetaldehyd dargestellt, näher untersucht und seine Verwunderung darüber ausgesprochen, „dass einige der erhaltenen Resultate nicht bei einem Körper erwartet werden konnten, welcher durch die Formel



ausgedrückt werden muss.“ So gelang es Zincke nicht, diesen Aldehyd zu Diphenylelessigsäure zu oxydiren, so wenig es mir hat gelingen wollen, den Formylcampher durch Oxy-

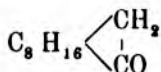
1) Liebig's Annalen 198, 182.

dation in Camphocarbonsäure überzuführen; statt dessen erhielt er Benzophenon, so dass also auch hier, genau wie beim Formylcampher, ein einfacher Ersatz der Formylgruppe durch Sauerstoff stattfindet. Ebenso wenig konnte die sonst für die Aldehyde so charakteristische Umwandlung durch Alkalien in Alkohol und Säure bewirkt werden; vielmehr beobachtete Zincke das Entstehen reichlicher Mengen von Diphenylmethan, was die sonst bei Aldehyden nie stattfindende Abspaltung von Formyl als Ameisensäure voraussetzt und genau der Zerlegung des Formylcamphers durch Alkalien in Campher und Ameisensäure entspricht. Ich halte es daher wohl für denkbar, dass auch der Diphenylacetaldehyd zu den substituirten Vinylalcoholen gehört und seine Constitution durch die folgende Formel

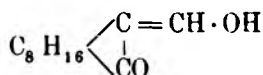


auszudrücken ist.

Bevor ich im Folgenden dazu übergehe, das thatsächliche Material, das den vorhergehenden Betrachtungen zur Grundlage diente, zusammenzustellen, mag noch bemerkt werden, dass das Menthon



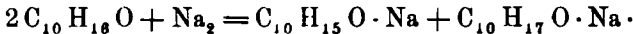
sich gegen Ameisenäther ganz ebenso wie der Campher verhält und dass man aus ihm leicht ein Formylmenthon



darstellen kann, welches in seinem Verhalten mit dem Formylcampher vollkommen übereinstimmt. Diese Menthonabkömmlinge sollen in einer folgenden Abhandlung ausführlicher beschrieben werden.

Darstellung des Formylcamphers.

Natriumaethylat wirkt auf eine ätherische Lösung von Campher und Ameisenäther in der Kälte nicht ein; beim Erwärmen findet lediglich Spaltung des Ameisenäthers in Alkohol und Kohlenoxyd statt. Es wurde daher die Einwirkung von metallischem Natrium versucht und zwar in der Weise, dass Campher, in Toluol gelöst, zunächst für sich mit Natrium erhitzt wurde, wobei nach Baubigny¹⁾ ein Gemenge von Natriumcampher und Natriumborneol erhalten wird:

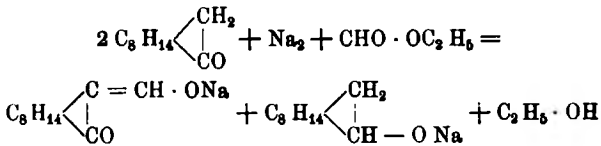


Nach dem Erkalten wurde Ameisenäther zugefügt, einige Zeit stehen gelassen und dann mit Wasser durchgeschüttelt, in welches reichlich eine organische Natriumverbindung einging; diese wässrige Lösung, von der Toluolschicht getrennt, gab auf Zusatz von Essigsäure eine starke ölige Fällung, die allmählig erstarrte und nach ihren Reaktionen, namentlich nach der intensiven Violettfärbung mit Eisenchlorid, der gesuchte Ketoaldehyd sein musste. Noch bessere Resultate wurden bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Campher und Ameisenäther erhalten; nach mehrfachen Versuchen sind wir bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben, nach welchem man sich in wenigen Tagen und ziemlich mühelos beliebige Quantitäten der neuen Verbindung darstellen kann.

Je 100 gr Campher werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben in 400 cc absoluten Aethers gelöst und 15.2 gr drahtförmiges Natrium dem mit Eiswasser gut gekühlten Kolbeninhalt zugefügt. Unter fortgesetzter Eiskühlung lässt man dann 52 cc Ameisenäther (oder zweckmässiger noch 90 cc Amylformiat) in kleinen Portionen zu-

1) Zeitschrift für Chemie 1867, 71. Vergl. auch Beckmann, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. XXII, 912.

fließen, mit der Vorsicht, dass man die auf jeden Zusatz eintretende Reaktion erst vorübergehen lässt, ehe man neuen Ameisenäther zugiebt. Die Operation nimmt ungefähr eine halbe Stunde in Anspruch, und die Mischung ist dann in einen Brei verwandelt, den man vor weiterer Verarbeitung zweckmässig noch ein paar Stunden stehen lässt. Nach Ablauf dieser Zeit giesst man ein halbes Liter Wasser hinzu, schüttelt gut durch und trennt die wässrigere Lösung von der aufschwimmenden ätherischen Schichte. Um Campher und Borneol völlig zu entfernen, wird die wässrige Lösung nochmals mit Aether ausgeschüttelt und dann ein Luftstrom durchgeleitet, um den Aether vollends zu verjagen. Kühlt man jetzt mit Eiswasser ab und fügt Essigsäure zu, so scheidet sich der Formylcampher als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ab. Abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und auf Tellern getrocknet, ist die Verbindung so gut wie rein und kann ohne Weiteres zur Darstellung von Derivaten benutzt werden. Aus 100 gr Campher erhält man 50 gr Formylcampher oder 80 Prozent der theoretischen Ausbeute, wenn man sich die Umsetzung in folgender Weise verlaufend denkt:



Von dem so erhaltenen Produkte wurde für die Analyse ein Theil durch Lösen in der berechneten Menge Normalnatronlauge und Wiederausfällen mit Kohlensäure, ein anderer durch Destillation im Vakuum gereinigt. Wie fast bei allen Ketoaldehyden, ergab auch hier die Analyse eine Spur Kohlenstoff weniger als die Theorie erfordert:

- 1) 0.3086 gr gaben 0.8255 CO₂ und 0.2533 H₂O;
- 2) 0.1448 gr gaben 0.3872 CO₂ und 0.1199 H₂O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$		Gefunden	
C	73.33	72.95	72.93
H	8.89	9.12	9.20

Eigenschaften des Formylcamphers.

Die neue Verbindung bildet eine farblose krystallinische Masse von ähnlichem aber schwächerem Geruche wie Campher. Ganz rein schmilzt sie bei $76-78^\circ$, doch drücken Spuren von Verunreinigungen und anhaftendem Oel den Schmelzpunkt ganz erheblich, bis auf 72° oder noch stärker, herab. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig ist der Formylcampher leicht löslich; von Ligroin wird er in der Kälte wenig, beim Erhitzen ziemlich reichlich gelöst. In kaltem Wasser ist er kaum, in siedendem etwas löslich und scheidet sich beim Erkalten erst als milchige Trübung, dann in kleinen Kryställchen ab. — In der Hitze zeigt der Formylcampher eine unerwartete Beständigkeit; ganz gegen unser Erwarten, dass sich der Körper dabei analog anderen Formylverbindungen unter Abspaltung von Kohlenoxyd zerlegen werde, siedet er selbst unter gewöhnlichem Drucke fast ohne Zersetzung bei $240-243^\circ$ (Thermometer bis 130° im Dampf); unter vermindertem Druck, 28 mm, wurde der Siedepunkt bei 138° beobachtet. Das Destillat, vollkommen farblos, wenn die Destillation im Vacuum ausgeführt wurde, erstarrt sofort wieder zu einer krystallinischen Masse. — Bei längerem Aufbewahren erleidet der Formylcampher eine eigenthümliche Veränderung, indem er zu einer gelblichen, zähen, teigartigen Masse zergeht; bei Präparaten, welche in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt wurden, trat eine solche Veränderung nicht ein, es scheint also der Sauerstoff oder die Feuchtigkeit der Luft dabei eine Rolle zu spielen. Umwandlungen ähnlicher Art wurden übrigens auch bei anderen analog constituirten Ketoaldehyden beobachtet.

Chemisches Verhalten.

Der Formylcampher verhält sich wie eine ziemlich starke Säure; von verdünnten kaustischen Alkalien und Ammoniak wird er leicht und ohne Färbung gelöst; auch in kohlen-saurem Natron ist er stark löslich und wird daher aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure nur langsam wieder abgeschieden. Auf Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung scheidet sich ein weisses Ammoniak-salz ab, das indess wenig beständig ist und an der Luft bald zerfliesst. Aus den Acetaten vieler Schwermetalle treibt der Formylcampher Essigsäure aus und bildet Metallsalze, welche meist in Wasser unlöslich sind; aus der mit Natriumacetat versetzten alkoholischen Lösung fallen Chlorzink, Quecksilberchlorid und Bleiessig weisse Niederschläge; Nickelchlorid bewirkt unter den gleichen Umständen eine hellgrüne, Mangansulfat eine weisslichgelbe Fällung; auf Zusatz von Mercuronitrat scheidet sich sofort metallisches Quecksilber ab. Eisenvitriol fällt aus der mit Natriumacetat versetzten alkoholischen Lösung ein rothgelbes Eisenoxydsalz, welches sich durch Oxydation bald dunkler roth färbt; ohne Zusatz des Natriumacetats wird weder Fällung noch Färbung bewirkt¹⁾. Außerst charakteristisch ist das Verhalten gegen Eisenchlorid; eine kleine Menge davon ruft in der alkoholischen Lösung eine intensive dunkelrothviolette Färbung hervor (ganz ähnlich der einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat), welche auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in eine dunkelblauviolette und schliesslich fast rein blaue Färbung übergeht. Aus der zuvor mit Natriumacetat versetzten alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zufügen des Eisenchlorids nach kurzem Stehen ein schön krystallinisches, fast schwarzes

1) Im Gegensatz zu den Ketonoxaläthern und dem Oxalessigäther, deren alkoholische Lösung auch durch Eisenvitriol allein intensiv violett gefärbt wird.

Eisenoxydsalz ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, während es von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform mit tiefdunkelkirschrother Farbe gelöst wird; auf Zusatz von wenig Salzsäure wird die alkoholische Lösung dieses Salzes zunächst blauviolett, durch mehr Salzsäure verschwindet die Farbe vollständig und die Lösung wird hellgelb.

Das Zinksalz scheidet sich auf Zufügen von wässrigem Zinkacetat zu der alkoholischen Lösung des Formylcamphers als voluminöser weisser Niederschlag ab. Gleich dem Eisensalz ist es in Wasser nur wenig, in organischen Lösungsmitteln — Alkohol, Benzol, Chloroform, selbst Ligroin — sehr leicht löslich. Suspendirt man das Salz in Wasser und schüttelt mit Aether, so klärt sich die Flüssigkeit, indem das Salz von dem Aether aufgenommen wird.

Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes ein voluminöses weisses Silbersalz, welches sich aber schon nach kurzem Stehen, sofort beim Erhitzen, braun und schwarz färbt. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Formylcamphers erst mit ammoniakalischem Silbernitrat, dann mit etwas Silbernitrat und erwärmt gelinde, so setzt sich das reducirte Silber als schöner Spiegel an den Wandungen an.

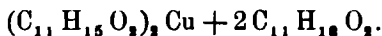
Eingehender untersucht wurde nur das Kupfersalz, dessen Zusammensetzung übrigens eine andere ist als die von den Kupfersalzen der bisher studirten Ketoaldehyde. Wenn eine concentrirte methylalkoholische Lösung des Formylcamphers (1 Molekül) mit wässrigem Kupferacetat (2 Molekülen) versetzt wird, so tritt dunkelgrüne Färbung ein und nach einigem Stehen scheidet sich ein zeisiggrünes, krystallinisches Salz ab (das Kupferacetat darf nicht im Ueberschuss angewendet werden, da sonst ein anderes Salz in dunkelgrünen öligen Tropfen ausfällt, welche kaum zum Erstarren zu bringen sind). Das Kupfersalz wurde aus siedendem Ligroin umkrystallisirt, worin es sich in der Hitze leicht mit braun-

grüner Farbe auflöst und beim Erkalten in schönen seideglänzenden Prismen und Nadeln auskrystallisirt. So gereinigt schmolz das Salz bei 126° und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

- 1) 0.2991 gr gaben 0.7326 CO₂ und 0.2137 H₂O
- 2) 0.2171 gr gaben 0.5345 CO₂ und 0.1564 H₂O

	Gefunden	
C	66.80	67.15
H	7.94	8.00

Diese Zahlen entsprechen nicht der Zusammensetzung des neutralen Salzes (C₁₁H₁₅O₃)₂Cu, sondern einer Doppelverbindung desselben mit 2 Molekülen Formylcampher



	Berechnet für C ₂₂ H ₃₀ O ₄ Cu	Berechnet für C ₄₄ H ₆₂ O ₈ Cu
C	62.71	67.60
H	7.13	7.94

Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurde das neutrale Salz durch Ausfällen einer wässerigen Lösung von Natrium-Formylcampher mit Kupferacetat dargestellt; man erhält es so als einen olivengrünen Niederschlag, welcher in den meisten organischen Lösungsmitteln, auch schon in kaltem Ligroin, äusserst leicht löslich ist und sich beim Verdunsten dieser Lösungen in öligen, nur langsam erstarrenden Tropfen abscheidet. Als nun dieses Salz, in Ligroin gelöst, mit einer concentrirten Lösung von Formylcampher in heissem Ligroin versetzt wurde, erstarrte die Mischung sofort zu einem Magma hellgrüner Nadelchen, welche wie jenes erstbeschriebene Salz bei 126° schmolzen und dieselbe Zusammensetzung besaßen, wie die folgenden Analysen zeigen:

- 1) 0.2065 gr gaben 0.5095 CO₂ und 0.1476 H₂O;
- 2) 0.1956 gr gaben 0.4825 CO₂ und 0.1400 H₂O;
- 3) 0.2922 gr gaben 0.0285 Cu O

	Gefunden		Berechnet für $C_{44}H_{82}O_8Cu$
C	67.29	67.28	67.60
H	7.94	7.95	7.94
Cu	7.78	—	8.07

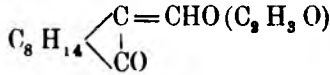
Von concentrirter Natriumbisulfitlösung wird der Formylcampher beim Erwärmen reichlich gelöst; die klare Mischung erstarrt beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse, welche sich auf Zufügen von Wasser klar auflöst. Schwefelsäure scheidet aus dieser Lösung nichts ab, die gebildete Oxysulfonsäure scheint also ziemlich beständig zu sein. Die Doppelverbindung ist, im Gegensatz zu anderen analogen Aldehydverbindungen, in organischen Lösungsmitteln, Alkohol und selbst warmem Benzol, leicht löslich; aus der Benzollösung wird sie durch Ligroin krystallinisch gefällt. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid zunächst nur eine Gelbfärbung, erst nach einigem Stehen tritt die für den Formylcampher charakteristische Violettfärbung ein.

Aus der alkalischen Lösung des Formylcampfers wird durch Brom eine weisse bromhaltige Verbindung gefällt, welche in Alkalien unlöslich ist und bisher noch nicht weiter untersucht wurde. — Eine wässrige Lösung von Fuchsin, mit Formylcampher unter Zusatz von etwas Salzsäure gekocht, nimmt eine prächtig dunkelblaue Färbung an.

Gegen Alkalien ist der Formylcampher recht beständig. Eine Lösung desselben in Normalnatronlauge konnte ohne erhebliche Veränderung mehrere Stunden gekocht werden; erst beim Erhitzen einer solchen Lösung im geschlossenen Rohr auf 150° fand partielle Spaltung in Campher und ameisensaures Alkali statt.

Derivate des Formylcamphers.

1) Acetylverbindung



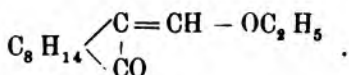
Dieselbe bildet sich, wenn Formylcampher (1 Molekül) mit Essigsäureanhydrid (1 Molekül) einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt wird. Der flüssige Rohrinhalt wurde im Vakuum (26 mm Druck) destillirt; zuerst ging Essigsäure über, dann stieg das Thermometer rasch auf 175° und ziemlich die ganze Menge siedete zwischen 175 und 177°. Das Destillat erstarrte zu einer weissen krystallinischen Masse, welche nach Absaugen des wenigen anhaftenden Oels bei 60—62° schmolz. Die Analyse zeigte, dass ein Monacetylderivat $C_{11} H_{15} O_2 (C_2 H_3 O)$ entstanden war:

- 1) 0.2564 gr gaben 0.6559 CO_2 und 0.192 $H_2 O$;
- 2) 0.1962 gr gaben 0.503 CO_2 und 0.1497 $H_2 O$;
- 3) 0.1827 gr gaben 0.4694 CO_2 und 0.1346 $H_2 O$.

	Gefunden			Berechnet für $C_{11} H_{15} O_2$
C	69.77	69.92	70.07	70.27
H	8.32	8.48	8.18	8.11

Der Körper unterscheidet sich vom Formylcampher namentlich dadurch, dass er in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung giebt; erst bei längerem Stehen oder rascher beim Kochen tritt Violettfärbung ein, indem die Verbindung zum Theil wieder in ihre Componenten zerfällt. In kalter verdünnter Natronlauge ist die Substanz unlöslich, von kochender wird sie, auch hier natürlich unter Verseifung, ziemlich rasch gelöst.

2) Aethylderivat



Zu einer Lösung von 1.2 gr Natrium in 20 gr absoluten Alkohols wurden 9 gr Formylcampher in concentrirt alkoholischer Lösung zugegeben, worauf die Mischung zu einem festen Brei des Natriumsalzes erstarrte. Nach Zufügen von 12 gr Jodaethyl wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange gekocht, bis (nach 3—4 Stunden) neutrale Reaktion eingetreten war. Der Alkohol wurde hierauf abdestillirt, die Aethylverbindung aus dem Rückstande durch Wasserzusatz ausgefällt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Das Produkt konnte durch Rektifiziren unter gewöhnlichem Drucke gereinigt werden und ergab bei der Analyse folgende Zahlen, welche etwas niedriger sind als die theoretisch erfordernten, da auch bei sorgfältig geleiteter Analyse eine Spur der Substanz sich der Verbrennung entzieht:

0.1541 gr gaben 0.4200 CO_2 und 0.1335 H_2O

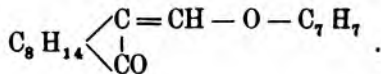
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15} \text{H}_{20} \text{O}_2$
C	74.33	75.00
H	9.62	9.62

Die Aethylverbindung ist ein farbloses, in Wasser und in verdünnten Alkalien unlösliches Oel, welches unter gewöhnlichem Drucke bei 266—268° siedet (Thermometer bis 145° im Dampf) und dessen spezifisches Gewicht bei 15° 1.006 beträgt. Die Substanz verhält sich gegen Eisenchlorid wie die Acetverbindung; in alkoholischer Lösung giebt sie direkt damit keine Färbung, nach einigem Stehen tritt aber deutliche Violettfärbung ein. Es beruht dies darauf, dass durch die im Eisenchlorid enthaltene Salzsäure theilweise Rückspaltung in Formylcampher und Aethylalkohol bewirkt

wird; die Färbung tritt dementsprechend nicht ein, wenn man statt des Eisenchlorids essigsäures Eisenoxyd, d. h. eine Mischung von Eisenchlorid und Natriumacetat, anwendet.

Der in theoretischer Hinsicht wichtige Nachweis, dass durch Halogenwasserstoffsäuren in der That eine solche Entäthylirung und Rückbildung von Formylcampher bewirkt wird, konnte leicht durch folgenden Versuch erbracht werden. 9 gr der Aethylverbindung wurden in einer Stöpselflasche mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure unter öfterem Umschütteln 12 Stunden lang stehen gelassen; alsdann wurde in Eiswasser gegossen, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und diese ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Der alkalische Auszug gab auf Zusatz von Essigsäure eine reichliche ölige Fällung, welche bald erstarrte und sich durch ihren Schmelzpunkt (74—78°) wie durch die intensive Violettfärbung mit Alkohol und Eisenchlorid als Formylcampher zu erkennen gab. Die Menge desselben betrug 5.3 gr, ein Beweis, dass nahezu vollständige Spaltung der Aethylverbindung eingetreten war.

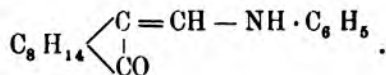
3) Benzylverbindung



Dieselbe kann leicht nach demselben Verfahren wie die Aethylverbindung erhalten werden. Sie siedet unter einem Drucke von 16 mm bei 222—224° und erstarrt, wenn rein, zu einer weissen krystallinischen Masse, welche bei 45—46° schmilzt. In ihrem Verhalten stimmt sie ganz mit dem Aethylderivat überein.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18} \text{H}_{22} \text{O}_2$
0.2921 gr gaben 0.8524 CO_2 und 0.2145 $\text{H}_2 \text{O}$		
C	79.59	80.00
H	8.16	8.15

4) Anilid des Formylcamphers



Kann leicht und in reichlicher Menge erhalten werden, indem man zu einer concentrirten Lösung von Formylcampher in Methylalcohol die aequivalente Menge Anilin (letzteres in 30 procentiger Essigsäure gelöst) zufügt. Die Mischung erwärmt sich und nach dem Erkalten scheidet sich das Anilid als krystallinisches Pulver ab. Die Reaction verläuft sehr glatt; aus 5 gr Formylcampher wurden 6.3 gr Anilid, also gegen 90 Prozent der theoretischen Ausbeute erhalten. Zur Reinigung wurde das Produkt in wenig Chloroform gelöst und mit Ligroin wieder ausgefällt; für die Analyse wurde ein Theil noch aus Weingeist umkrystallisirt.

- 1) 0.3174 gr gaben 0.9323 gr CO_2 und 0.2418 gr H_2O
 2) 0.2578 gr gaben 12.9 cc Stickstoff bei 15° u. 714,5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17} \text{H}_{21} \text{NO}$
C	80.11	80.00
H	8.46	8.24
N	5.50	5.49

Das Anilid krystallisirt in glänzenden kurzen farblosen Prismen, welche, wenn völlig rein, bei $156-159^\circ$ schmelzen: ungenügend gereinigte Produkte schmelzen erheblich niedriger, in der Regel schon bei $153-155^\circ$. Das Anilid ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, leichtlöslich in Alkohol und Chloroform, schwerlöslich in kaltem Ligroin. Verdünntere alkoholische Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt, in concentrirten wird durch dieses Reagens eine schöne Grünfärbung hervorgerufen.

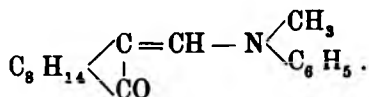
Wie schon in der Einleitung erwähnt, kann dieses Anilid, obgleich schwieriger, auch aus der Aethylverbindung des Formylcamphers erhalten werden. 10 gr der letzteren

wurden mit 7 gr Anilin in einem mit aufsteigendem Glasrohr verbundenen Kölbchen 4 Stunden lang gekocht; die entweichenden Alkoholdämpfe konnten in vorgelegtem Wasser verdichtet und hier durch die Jodoformreaktion nachgewiesen werden. Nach dem Erkalten wurde das dunkelgefärbte Oel in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und diese ätherische Lösung, um unzersetztes Anilin zu entfernen, mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und mit Ligroin versetzt, wobei sich das Anilid als krystallinisches Pulver abschied; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol konnte der anfänglich bei 153—155° liegende Schmelzpunkt auf 157—159° erhöht werden. In Eigenschaften und Zusammensetzung erwies sich die Verbindung mit dem Anilid als vollkommen identisch.

- 1) 0.122 gr gaben 0.3564 gr CO₂ und 0.0923 gr H₂O;
- 2) 0.2912 gr gaben 14.8 cc Stickstoff bei 10° u. 718 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₂₁ NO
C	79.67	80.00
H	8.40	8.24
N	5.74	5.49

5) Methylanilid des Formylcamphers



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ebenso wie bei dem Anilid verfahren, doch schied sich diesmal der Körper nicht direkt ab, sondern erst nachdem ein Theil des Methylalcohols über Schwefelsäure abgedunstet worden war. Das krystallinische Rohprodukt, dessen Menge etwa 74 Prozent der theoretischen Ausbeute entsprach, wurde durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Ligroin gereinigt.

- 1) 0.1455 gr gaben 0.4293 CO₂ und 0.1134 H₂O;
- 2) 0.2366 gr gaben 11.1 cc. bei 12° und 726 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₂₅ NO
C	80.47	80.30
H	8.66	8.55
N	5.31	5.20

Das Methylanilid schmilzt bei 124°. Aus einer langsam verdunstenden Mischung von Chloroform und Ligroin krystallisirt es in prachtvollen diamantglänzenden kompakten Krystallen, welche Herr Schmelcher in Herrn Professor Groths Laboratorium zu messerf die Freundlichkeit hatte:

Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0.792 : 1 : 0.7535$$

Beobachtete Formen:

$$o = (111) P, m = (110) \infty P, n = (120) \infty P_2,$$

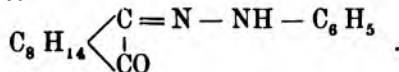
$$b = (010) \infty \check{P} \infty, r = (101) \check{P} \infty$$

	beobachtet	berechnet
$o : o = (111) : (111) =$	$*57^\circ 15\frac{1}{2}$	—
$o : o' = (111) : (\bar{1}11) =$	$*74^\circ 27\frac{1}{4}$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	$39^\circ 32$	$39^\circ 29\frac{1}{3}$
$n : b = (120) : (010) =$	$32^\circ 22$	$32^\circ 15\frac{2}{3}$

Optische Axenebene (010).

In Alkohol, Aether und Chloroform ist das Methylanilid leicht, in Ligroin schwer, in Wasser und Alkalien unlöslich. Die concentrirte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

6) Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Natrium-Formylcampher; Monohydraton des Campherchinons:



Zu einer Lösung von Formylcampher in der aequivalenten

Menge Normalnatronlauge wurde unter Eiskühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid allmählig und so lange zugefügt, als dadurch noch eine canariengelbe ölige Fällung entstand. Die Menge verbrauchten Diazobenzolchlorids entsprach annähernd einem Molekül auf ein Molekül angewandten Formylcamphers. Das am Boden angesammelte Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und der Aether verdunstet; der Rückstand erstarrte allmählig zu gelben Kryställchen, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Die Substanz bildete dann kleine orangegelbe Prismen vom Schmelzpunkt 169—170°; sie war unlöslich in verdünnten Alkalien, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform; in alkoholischer Lösung gab sie mit Eisenchlorid keine Färbung. Diese Eigenschaften sowie die folgenden Analysen lassen erkennen, dass das schon von Manasse auf anderem Wege dargestellte Monohydrizon des Campherchinons vorlag:

- 1) 0.1764 gr gaben 0.4836 CO₂ und 0.1255 H₂O;
- 2) 0.2744 gr gaben 28 cc N bei 23° und 718 mm.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O
C	74.77	75.00
H	7.91	7.81
N	10.84	10.94

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München](#)

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: [1890](#)

Autor(en)/Author(s): Claisen Ludwig

Artikel/Article: [Ueber die Einwirkung des Ameisenäthers auf Campher 445-479](#)