

geregten Gegenstände vollständig erschöpfend behandelt zu haben, sondern möchte vielmehr im Vorstehenden nur einen Beitrag zu den auch von anderer Seite gemachten Beobachtungen geliefert und die Aufmerksamkeit der in gleicher Richtung arbeitenden Chemiker von Neuem auf die besprochenen, jedenfalls nicht ganz uninteressanten Verhältnisse gelenkt haben.

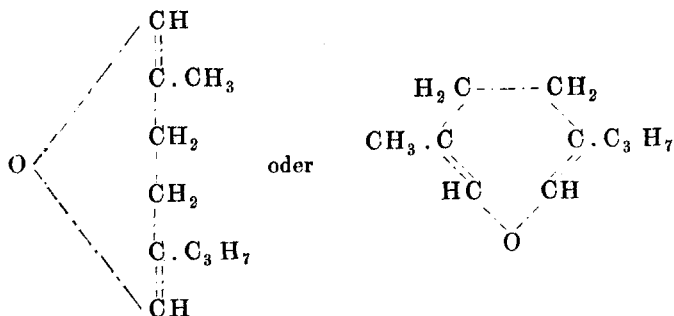
252. Aug. Kekulé: Ueber einige Körper der Camphergruppe. Constitution des Camphers.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Constitution des Camphers ist schon häufig Gegenstand der Betrachtung gewesen. Dabei hat man bis vor wenigen Jahren sich damit begnügt die Frage zu erörtern, ob der Campher die Function eines Alkohols, eines Aldehyds, eines Ketons oder eines Phenols besitze, und die meisten Chemiker haben wohl schliesslich der Meinung zugeneigt, der Campher stehe in seinem Verhalten den Ketonen mit am nächsten. In den letzten Jahren sind wiederholt auch Structurformeln für den Campher mitgetheilt worden, aber wenn man alle in Betreff der Körper der Camphergruppe dermalen bekannten That-sachen überblickt, so wird man wohl auch jetzt der von Hlasiwetz vor einiger Zeit ausgesprochenen Meinung sein müssen ¹⁾, dass noch keine der über die fraglichen Verbindungen vorgetragenen Ansichten zu einer befriedigenden Erklärung ausreiche.

V. Meyer ²⁾ betrachtete den Campher als:

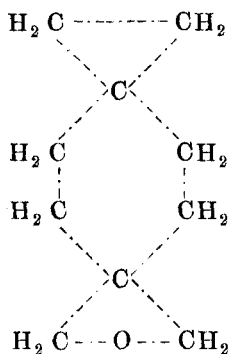


Er nahm also noch nicht die geschlossene Kohlenstoffkette des Benzols an und hob besonders hervor, dass die Bildung des Cymols sich aus dieser Formel sehr leicht erkläre.

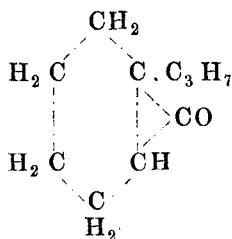
¹⁾ Diese Berichte IV, 384, Anmerk.

²⁾ Diese Berichte III, 121.

Hlasiwetz ¹⁾ legte grade der Cymolbildung weniger Werth bei; er liess sich vielmehr leiten „von der schönen Synthese eines Terpen's, die uns Bauer kennen gelehrt hat“, und er gelangte so zu folgender Campherformel:



Kachler ²⁾ seinerseits glaubt, dass alle Verhältnisse des Camphers und seiner Abkömmlinge sich durch folgende ketonähnliche Formel erklären lassen:



Wreden ³⁾ endlich hält es durch seine Studien über den aus Camphersäure entstehenden Kohlenwasserstoff C_8H_{14} für endgültig entschieden, dass die Camphersäure Tetrahydroisoxylolbicansäure sei; er kann also in dem Campher, über dessen Constitution er sich nicht ausspricht, wohl kaum Propyl oder Isopropyl annehmen, scheint sich vielmehr vier Gruppen von nur je einem Kohlenstoffatom mit einem aufgelösten Benzolkern in Bindung zu denken.

Man wird wohl zugeben müssen, dass alle diese Betrachtungen gleich von Anfang einzelnen Thatsachen allzuviel Werth beileigten, während sie andre vernachlässigten. Jede derselben genügt deshalb mehr oder weniger grade für die Thatsachen, die ihr als Grundlage dienen, aber sie lässt für die grössere Anzahl der übrigen völlig im Stich. Die Schwierigkeit der Interpretation der Körper der Camphergruppe ist inzwischen durch die in neuester Zeit bekannt gewordenen

¹⁾ Diese Berichte III, 539.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., 164, 92.

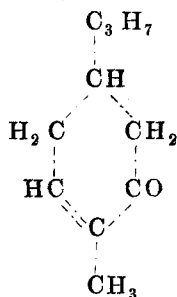
³⁾ Diese Berichte V, 1106.

Resultate eher vermehrt als vermindert worden und der einzige Weg, um endlich zu einer Aufklärung dieser Substanzen zu gelangen, scheint jetzt folgender zu sein. Man muss aus der Gesamtsumme des jetzt Bekannten sich eine Vorstellung zunächst über die Constitution des Camphers selbst und dann über die seiner Abkömmlinge herleiten, und man muss dann diese Vorstellung, ihre Consequenzen und ihre Varianten durch neue Versuche prüfen.

Durch diese Betrachtung bin ich veranlasst worden, unter Mitwirkung verschiedener Fachgenossen, den Campher selbst und einige seiner Abkömmlinge von Neuem in Arbeit zu nehmen. Ich beabsichtige die Resultate dieser Versuche bruchstückweise und in dem Maasse, in dem sie gewonnen werden, zu veröffentlichen, aber ich halte es für geboten, zunächst denjenigen Theil meiner Vorstellungen über die Körper der Camphergruppe mitzutheilen, der sich auf den Campher selbst und seine nächsten Abkömmlinge bezieht. Ich bemerke dabei ausdrücklich, dass diese Betrachtungen bereits auf alle Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte des Camphers ausgedehnt worden sind; aber ich ziehe es vor, und man wird dies wohl gerechtfertigt finden, vorläufig grade nur denjenigen Theil meiner Vorstellungen mitzutheilen, der zu den zunächst zu besprechenden Versuchsergebnissen in directester Beziehung steht.

Bei Aufstellung einer Ansicht über die Constitution des Camphers muss offenbar zunächst die eigenthümlich indifferente Natur dieses Körpers berücksichtigt werden; dann seine Umwandlung in das als Alkohol fungirende Borneol; weiter die bei Einwirkung von Alkalien erfolgende Bildung der einbasischen Campholsäure; und endlich die durch wahre Oxydationsmittel stattfindende Umwandlung in die zweibasische Camphersäure. Es ist ausserdem, und zwar ebenfalls in erster Linie, darauf Werth zu legen, dass der Campher mit Leichtigkeit in Cymol übergeführt werden kann, also in einen Kohlenwasserstoff, der den Kohlenstoffkern des Benzols und an ihn angelagert Methyl und Propyl (oder Isopropyl) enthält.

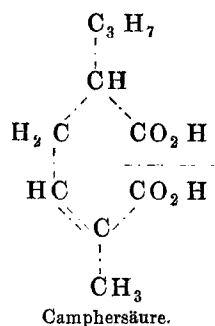
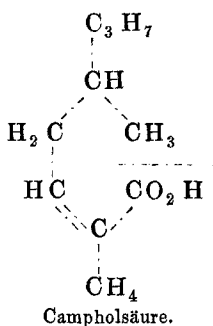
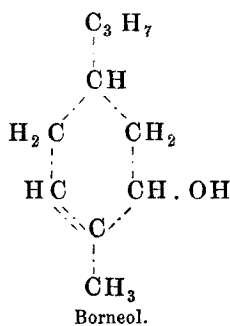
Diese Betrachtungsgrundlagen führen zu folgender Campherformel:



Diese Formel fasst den Campher zunächst als ein Keton auf,

insofern sie in ihm die nach beiden Seiten mit Kohlenstoff gebundene Gruppe CO annimmt; sie bringt ihn weiter mit den aromatischen Substanzen und speciell mit dem Cymol in Beziehung, indem sie sechs ringförmig gebundene Kohlenstoffatome annimmt, die jedoch in weniger dichter Bindung gedacht werden als in den wahren aromatischen Substanzen. In Betreff dieser Formel muss jedoch, um Missverständnissen vorzubeugen, besonders hervorgehoben werden, dass in ihr zwar die relative Stellung des Methyl und des Propyl (oder Isopropyl) als bestimmt angenommen wird, dass dagegen für den Sauerstoff und die doppelte Bindung die relative Stellung sowohl zu einander als auch in Bezug auf diese beiden Seitenketten vorläufig unentschieden bleibt. Hier sind Varianten zulässig, die sich nur mit Berücksichtigung anderer als der oben aufgeführten Campherderivate discutiren lassen, und zwischen welchen wahrscheinlich erst durch neue Versuche eine bestimmte Wahl getroffen werden kann.

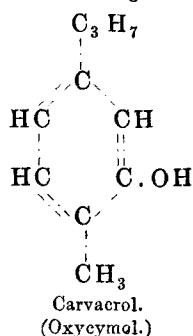
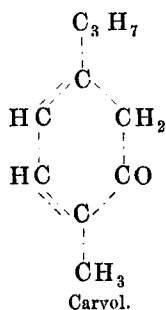
Wenn man von dieser Campherformel ausgeht, so erhalten das Borneol, die Campholsäure und die Camphersäure die folgenden Formeln:



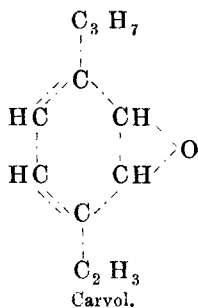
Das Borneol entsteht in ähnlicher Weise, wenn gleich unter etwas anderen Bedingungen, wie die secundären Alkohole aus den Ketonen. Bei Bildung der Campholsäure und der Camphersäure findet eine Trennung zweier vorher gebundenen Kohlenstoffatome statt, und zwar nach ähnlichen Gesetzen, wie diejenigen, welche für die Spaltung der Ketone ermittelt worden sind. Der schon mit Sauerstoff gebundene Kohlenstoff wird in Carboxyl übergeführt und löst sich deshalb von einem anderen Kohlenstoffatom los, während dieses, zahlreichen Analogien entsprechend, bei Einwirkung von Alkalien Wasserstoff aufnimmt, bei der Spaltung durch wahre Oxydationsmittel dagegen ebenfalls zu Carboxyl wird. Der Uebergang des Camphers in Cymol ist eine Umwandlung complicirter Art; er setzt Zwischenprodukte voraus, die je nach der Natur des einwirkenden Reagens verschieden sind, und soll deshalb für den Augenblick nicht eingehender erörtert werden. Bei der Cymolbildung durch Schwefelphosphor, deren Mechanis-

mus ich demnächst besprechen werde, ist das von Flesch vor Kurzem beschriebene Thiocymol als solches Zwischenprodukt anzusehen, und die Bildung dieses Körpers zeigt deutlich, dass der Campher zu dem Cymol in nächster Beziehung steht. Sie lässt die neue Campherformel offenbar wahrscheinlicher erscheinen als die von V. Meyer vorgeschlagene, welche sonst von allen bis jetzt vorgeschlagenen Formeln den oben zusammengestellten Grundbedingungen noch am besten genügt.

Als nächste und jedenfalls auch als gewichtige Stütze der vorgeschlagenen Campherformel würde es wohl angesehen werden können, wenn es gelänge den Campher direct in einen sauerstoffhaltigen, dem Thiocymol in Zusammensetzung und Eigenschaften ähnlichen Körper umzuwandeln. Ein solches Oxycymol könnte identisch oder nur isomer sein mit dem von Pott und gleichzeitig von H. Müller aus Cymolsulfosäure dargestellten Cymophenol; vielleicht auch mit dem als Carvacrol bezeichneten, noch nicht näher untersuchten Umwandlungsprodukt des Carvols. Da das Carvacrol mit dem Carvol isomer ist, so liegt der Gedanke nahe, das Letztere sei dem Campher ähnlich constituit, besäße nur eine dichtere Bindung mehr:



Gewisse Eigenschaften des Carvols lassen es indessen wahrscheinlicher erscheinen, dass ihm eine dem Aethylenoxyd ähnliche Constitution zukommt:

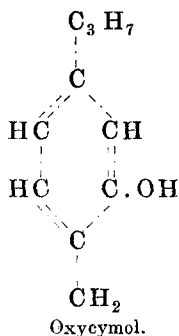
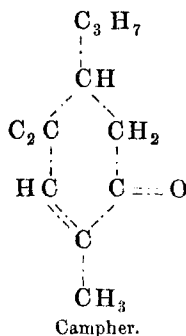


Somit ist auch das Kümmelöl gleich von Anfang in den Kreis der Untersuchung zu ziehen; dann, neben den Umwandlungs- und Zersetzungsprodukten des Camphers, zahlreiche, namentlich in ätherischen Oelen vorkommende Körper mit 10 Kohlenstoffatomen im Molekül.

253. A. Fleischer und Aug. Kekulé: Oxycymol aus Campher.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Um thatsächliche Belege für die im Vorhergehenden skizzierte Theorie des Camphers und seiner Derivate zu gewinnen haben wir es für geeignet gehalten zunächst die Einwirkung des Jods auf den Campher zu untersuchen. Wir dachten uns, das Jod werde zunächst dem erweiterten Benzolring Wasserstoff entziehen und so ein zweites Kohlenstoffpaar in dichtere Bindung bringen; dann könnte, unter Mitwirkung der Jodwasserstoffsäure der doppelt gebundene Sauerstoff sich aufrichten und gleichzeitig ein drittes Kohlenstoffpaar in dichtere Bindung treten, damit wäre der Campher in Oxycymol umgewandelt:



Als Zwischenprodukt hätte vielleicht ein Körper von der empirischen Zusammensetzung des Carvols entstehen können, aber es schien von vornherein zweifelhaft, dass ein solches Zwischenprodukt sich werde feststellen lassen.

Bei Durchsicht der einschlagenden Literatur fanden wir, dass die Einwirkung des Jods auf Campher schon 1842 von Claus ¹⁾ (in Kasan) studirt worden ist. Er erhielt neben Camphin, Colophen und Camphoretin eine kleine Menge eines gelben in Alkali löslichen Oeles von dem Kreosot ähnlichen Geruch, welches er deshalb als Camphokreosot bezeichnete. Er so wenig wie Schweizer ²⁾, der bald nach-

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie XXV, 264.

²⁾ Journ. f. pr. Chemie XXVI, 118.