Ueber die von Herrn Tiemann angenommenen Constitutions- formeln für Kampher und Kampholensäure;

von *J. Bredt*.

Neuerdings¹⁾ hat Tiemann die von mir aufgestellte Kampherformel dahin abgeändert, dass er unter Beibehaltung des gleichen ringförmigen Kohlenstoffskeletts dem Methylen einen anderen Platz angewiesen hat:

Auf Grund dieser meiner Kampherformel habe ich vor zwei Jahren²⁾ die Bildung der Kampholensäure aus Kampher-oxim zu deuten gesucht und Folgendes dazu bemerkt:

„Besondere Schwierigkeiten haben sich bisher einer Erklärung für die Umwandlung des Kampher-oxims in Kampholensäure entgegengestellt. Nach meinem Dafürhalten verlaufen hier zwei Reactionen nach einander, von denen die zuerst eintretende unter die sogenannten Beckmann'schen Umlagerungen zu zählen ist.“

Der erste Schritt dieser Reaction wurde mit der Umlagerung des Isonitrosokamphers in Kamphersäure-Imid verglichen und durch folgende Gleichungen wiedergegeben, welche zwei verschiedene Möglichkeiten der Umlagerung darstellen:

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1087 und 2168.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3055.

Durch Umwandlung in Säureamid und Wasserabspaltung sollte dann die Bildung von Kampholensäurenitril erfolgen. Der Uebergang von einem derartigen, einstweilen noch hypothetischen, Zwischenproduct zu dem entsprechenden Kampholensäurenitril wird noch leichter verständlich, wenn man die obigen Lactamformeln durch isomere in folgender Weise ersetzt:

Der zweite Schritt der Reaction bestände dann in der Abspaltung von Wasser. (Die zur Wasserbildung dienenden H sind fett gedruckt.) Der hier stattfindende Vorgang wäre zu vergleichen einerseits mit der Nitrilbildung aus einem pseudomeren Säureamid:

andererseits mit der Entstehung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus einem gesättigten Alkohol:

mit dem Unterschiede, dass beide Processe hier in einander greifen und gleichzeitig verlaufen. Je nach der Stellung des

zur Wasserbildung dienenden Sauerstoffs, gelangt man zu folgenden Formeln für das Kampholensäurenitril:

Die Formel I wurde von mir verworfen, aus Gründen, die ich seiner Zeit näher erläutert habe. Tiemann weist ebenfalls die Formel I zurück, nimmt aber bei der Bildung des Kampholensäurenitrils kein Zwischenproduct an, sondern lässt die Wasserabspaltung aus der =NOH-Gruppe des Kampheroxims mit einem benachbarten Wasserstoff unmittelbar erfolgen.

Er sagt: „Die Bredt'sche Formel leiht sich aber nicht zu einer völlig ungezwungenen Deutung des einfachen Uebergangs von Kampheroxim in ein Kampholennitril her,“ und begründet dies durch einen nach meiner Ansicht nicht stichhaltigen Vergleich zwischen den *Aldoximen* und dem Kampheroxim, also einem *Ketoxim*, indem er fortfährt:

„Wir unterscheiden die Aldoxime, je nachdem sie unter Wasserabspaltung leicht oder schwer in Nitrile übergehen, als Syn- und Anti-Aldoxime und stellen uns vor, dass das Wasserstoffatom und die Hydroxylgruppe, welche bei der Wasserabspaltung betheiligt sind, in den Syn-Aldoximen nahe bei einander liegen, und in den Anti-Aldoximen von einander entferntere Stellung einnehmen. Wenn diese Anschauung irgend eine Berechtigung hat, so müssen das Wasserstoffatom und die Hydroxylgruppe, welche bei dem Uebergang von Kampheroxim in ein Kampholennitril als Wasser austreten, auch im Kampher(?) nahe bei einander stehen.“

Da nun in der obigen, von mir als richtig angenommenen Formel II des Kampholennitrils die ungesättigte Bindung sich neben der Gruppe

befinden, so sagt Tiemann weiter:

„Der zweite der Gruppe

benachbarte, in dem Formelfragment des Kampheroxims

mit 1 bezeichnete Kohlenstoff trägt, wie ersichtlich, nach der Bredt'schen Formel überhaupt kein Wasserstoffatom.“

Hierdurch wird Tiemann veranlasst, für Kampher und dementsprechend für Kampheroxim eine Formel in Vorschlag zu bringen, welche an besagter Stelle den für erforderlich gehaltenen Wasserstoff enthält. Aus diesem Tiemann'schen Kampheroxim würde sich das Kampholennitril nach folgender Gleichung bilden:

Sehen wir nun aber genauer zu, so finden wir, dass das für so wesentlich erachtete, benachbarte Wasserstoffatom, welches an dem mit $C=NOH$ verbundenen C steht und in dem Formelfragment:

mit 2 bezeichnet ist, keineswegs bei der Bildung des Kampholennitrils mit dem Hydroxyl des $=NOH$ als Wasser austritt. Denn dieses H-Atom steht sowohl vor, wie nach der Reaction an demselben Platze, und der zur Wasserbildung erforderliche Wasserstoff wird von dem entfernter stehenden Kohlenstoff 1

genommen, muss also hier genau ebensoweit hergeholt werden, wie es bei Annahme meiner Kampherformel nach obiger Auseinandersetzung erforderlich war.

Daraus folgt, dass der Uebergang von Kampheroxim in Kampholennitril keine Veranlassung bietet, die von mir aufgestellte Kampherformel abzuändern.

Ein Vergleich der von mir abgeleiteten Kampholensäureformel mit der anderthalb Jahre später von Tiemann aufgestellten ergibt, dass beide scheinbar verschieden, thatsächlich aber identisch sind:

Bredt 1893

Tiemann 1895.

Die Anordnung der Atome ist in beiden Formeln genau die gleiche und nur die Darstellung auf dem Papier eine abweichende.

Hieraus folgt unmittelbar, dass auch die von mir aufgestellte Constitutionsformel für Isocamphoronsäure, das Oxydationsproduct obiger Kampholensäure, mit der von Tiemann wiedergegebenen Formel, trotz der verschiedenartigen Schreibweise:

Bredt

Tiemann

identisch ist.