Untersuchungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

10. Ueber Camphren ;

von *Hugo Schwanert*.

Die Umwandlung des gemeinen Camphers durch einstündiges Erhitzen mit überschüssigem Vitriolöl in ein bei 200° siedendes Oel ist bereits 1839 von Delalande (Institut 1839, 399) beobachtet worden. Hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seiner chemischen Eigenschaften mit dem Campher übereinstimmend, sollte sich jenes Oel von diesem nur durch seine physikalischen Eigenschaften, namentlich durch ein geringeres Rotationsvermögen, unterscheiden ; bei wiederholtem Destilliren über Kalihydrat sollte es ferner sich in einen festen Campher überführen lassen, dessen Rotationsvermögen zwar kleiner als das des ursprünglichen Camphers, jedoch gröfser als das des öligen Productes selbst sei. In der Verschiedenheit des Rotationsvermögens dieser Campherproducte glaubte Chautard (Compt. rend. XLIV, 66) die Möglichkeit einer Umwandlung des Camphers in eine optisch ganz unwirksame Modification desselben angedeutet zu sehen, und stellte von Neuem 1856 Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Campher an. Beim Erhitzen des Camphers mit dem vierfachen Gewicht Schwefelsäure auf 100° erhielt er unter Entwicklung schwefliger Säure braune Lösungen, aus denen sich beim Vermischen mit Wasser neben unverändertem Campher ein schwarzes Oel ausschied ; während mit zunehmender Dauer der Erwärmung die Menge des ersteren abnahm, stieg die des letzteren, das Rotations-

vermögen des Oeles nahm immer mehr ab und war nach 12- bis 13 stündigem Erhitzen ganz verschwunden.

So hatte Chautard allerdings ein optisch- unwirksames Oel aus Campher dargestellt; allein es war keine isomere Modification desselben : Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_8H_{12}O$, war also verschieden von der des Camphers ; seine Dampfdichte = 4,517 war niedriger als die des Camphers (5,468), und endlich verwandelte es sich beim Kochen mit Salpetersäure nicht in Camphersäure. Das Oel war mithin ein Zersetzungsproduct des Camphers; Chautard nannte es *Camphren* und glaubte annehmen zu dürfen, daß das von Delalande schon früher in gleicher Weise erhaltene und untersuchte Oel mit geringem Rotationsvermögen ein Gemenge von Camphren und unverändertem Campher gewesen sei.

Da durch Chautard's Untersuchungen nur die empirische Zusammensetzung und einige Zersetzungen des Camphrens bekannt geworden waren, so unternahm ich es, weitere Versuche mit Camphren anzustellen, die möglicherweise seine rationelle Zusammensetzung und seine Beziehungen zum Campher darlegen sollten. Dabei bin ich zu Resultaten gelangt, die nicht ganz mit denen von Chautard erhaltenen übereinstimmen, wie die nachfolgende Beschreibung meiner Versuche ergibt.

Zur *Darstellung des Camphrens* wurde zunächst nach Chautard's Angaben je $\frac{1}{2}$ Pfund in Stücke zerschnittener Campher mit 2 Pfund englischer Schwefelsäure in einem Kolben übergossen und im Wasserbade verschieden lange Zeit erhitzt. Dabei erfolgte ziemlich rasch eine Lösung des Camphers, die erst gelb, dann braun wird und sehr bald schweflige Säure entwickelt, deren Menge mit der Dauer des Erhitzens zunimmt und beim Schütteln der Lösung unter starkem Aufschäumen entweicht. Wird nun eine solche Lösung schon

nach 2- bis 4stündigem Erhitzen mit etwa dem 10fachen ihres Gewichts Wasser vermischt, so scheidet sich alsbald viel unveränderter, nur wenig braunes Oel einschließender Campher auf der Oberfläche der Mischung aus. Wird sie in gleicher Weise nach 7- bis 20stündigem Erhitzen mit Wasser gemengt, so sinkt in der Mischung eine braunschwarze, dicke, zähe Masse zu Boden, während sich nur wenig, etwas braunes Oel einhüllender unveränderter Campher auf die Oberfläche erhebt. Wird dagegen die Lösung nach 5- bis 6stündigem Erhitzen mit Wasser gemischt, so schwimmt schon nach kurzer Zeit ein braunes, dünnflüssiges, gewürzhaft riechendes Oel auf der Mischung, das, wenn auch zuweilen noch mit etwas festem Campher gemengt, sich leicht von der Mischung abheben läßt. Dieses Oel ist durch anderweitige Zersetzungsproducte des Camphers braun gefärbtes und noch unzersetzten Campher in wechselnden Mengen gelöst enthaltendes Camphren.

Aus vielfach wiederholten Versuchen ergibt sich ein 5- bis 6 stündiges Erhitzen des Camphers mit 4 Theilen Schwefelsäure auf 100° als die günstigste Bedingung für Bildung des Camphrens. Bei kürzerem Erhitzen bleibt viel Campher unverändert, bei längerem findet eine tiefer eingreifende Zersetzung des Camphers statt, deren Product die erwähnte zähe, braune, zu Boden sinkende Masse ist.

Freilich stimmen diese Resultate nicht mit den von Chautard bei gleichen Untersuchungen gewonnenen überein. Chautard erhitzte Campher und Schwefelsäure in den bereits angeführten Verhältnissen 12 bis 13 Stunden im Wasserbade, gewann aus der mit Wasser vermischten Lösung ein zu Boden sinkendes braunes Oel, das mit Kalilauge gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt bei 240° farbloses Camphren, bei noch höherer Temperatur gleichzeitig etwas Campher lieferte.

Allerdings scheidet sich aus einer 12 bis 13 Stunden im Wasserbade erhitzten Lösung von Campher in 4 Theilen Schwefelsäure beim Vermischen mit Wasser ein dickes, schweres, braunschwarzes Oel am Boden aus; allein dieses giebt beim Destilliren nur sehr wenig flüchtiges Oel, läßt dagegen einen dunkelbraunen, über 300° nicht flüchtigen, nach dem Erkalten wie Pech erscheinenden Rückstand. Und abgesehen davon, daß die Abscheidung des Camphrens aus diesem schweren Oel mir nie gelungen ist, so läßt sich auch gleich von vornherein annehmen, daß dieses Oel nicht vorzugsweise Campher gelöst enthaltendes Camphren sein kann; denn wie der Campher, so ist auch das Camphren nach Chautard's eigenen und von mir bestätigten Angaben specifisch leichter, als Wasser, so daß also ein Gemenge beider nicht wohl in der sauren, specifisch schweren Flüssigkeit zu Boden sinken kann. Es muß das Camphren nothwendig in dem aufschwimmenden Oel enthalten sein.

Wie schon erwähnt, enthält das beim Vermischen einer 5 bis 6 Stunden im Wasserbade erhitzten Lösung des Camphers in Schwefelsäure mit Wasser auf die Oberfläche dieser Mischung sich erhebende rohe Camphren stets noch unzersetzten Campher. Chautard trennt denselben von seinem Camphren einfach durch Rectification, bei welcher zuerst bei 240° das Camphren, darauf bei steigender Temperatur Campher enthaltendes Camphren überdestilliren soll. Eine vollständige Trennung des Camphers vom Camphren ist aber nach meinen Versuchen durch Rectification unmöglich; es gelingt nicht, dadurch ein campherfreies Product zu gewinnen. Ausserdem müßte auch beim Rectificiren des rohen Camphrens der darin enthaltene, im reinen Zustande bei 204° siedende Campher zuerst mit überdestilliren, danach das höher siedende Camphren; und das ist auch der Fall. Es destillirt vom rohen Camphren bis zu einer Temperatur von

etwa 220° ein sehr campherhaltiges, beim Erkalten oft ganz erstarrendes Oel ab, und erst, wenn die Temperatur auf 220 bis 240° gestiegen ist, geht ein weniger campherhaltiges, aber nie ganz campherfreies Oel über.

Zur vollständigen Reinigung dieses bei 220 bis 240° überdestillirenden Camphrens von Campher erhitzt man es in einer tubulirten Retorte im Wasserstoffstrome bis nahe zu seinem Siedepunkt etwa 4 bis 5 Tage lang, oder so lange, bis sich im Halse der Retorte kein Campher mehr abscheidet, rectificirt es darauf und sammelt das bei 230 bis 235° überdestillirende Product.

Die Eigenschaften des in dieser Weise dargestellten Camphrens stimmen bis auf die Zusammensetzung ziemlich mit denen überein, welche es nach Chautard besitzen soll. Es ist eine fast farblose, oder schwach gelbliche, dünne Flüssigkeit, von angenehmem, gewürzhaftem, dem Camphergeruch wenig ähnlichem Geruch und etwas scharfem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist bei 20° = 0,9614. Es ist beim Erwärmen vollständig und unzersetzt flüchtig, siedet uncorrigirt bei 230 bis 235° (Chautard fand 240°), ist optisch unwirksam, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Nach Chautard's Analysen sollte sich die Zusammensetzung des Camphrens in der Formel $C_8H_{12}O$ ausdrücken lassen; aber nach meinen Analysen von zu verschiedenen Malen dargestelltem und sorgfältig in angegebener Weise gereinigtem Camphren läßt sie sich nur in der Formel $C_8H_{14}O$ ausdrücken :

I.	0,2985	Grm.	Substanz	gaben	0,855	CO_2	und	0,277	H_2O .
II.	0,489	"	"	"	1,408	"	"	0,4465	"
III.	0,298	"	"	"	0,856	"	"	0,262	"
IV.	0,375	"	"	"	1,083	"	"	0,335	"
V.	0,2175	"	"	"	0,6295	"	"	0,1915	"

VI. 0,289 Grm. Substanz gaben 0,8305 CO_2 und 0,2565 H_2O .

			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	berechnet		225-230°	233-235°	230-240°	235-240°	230-235°	
C_9	108	78,26	78,12	78,52	78,34	78,76	78,93	78,37
H_{14}	14	10,15	10,31	10,14	9,76	9,99	9,78	9,86
Θ	16	11,59	—	—	—	—	—	—
	138	100,00.						

Camphren = $\text{C}_9\text{H}_{14}\Theta$ ist hiernach dem Phoron isomer, unterscheidet sich von diesem in seinen physikalischen Eigenschaften, namentlich in seinem um 27 bis 30° höheren Siedepunkt. Für diese Isomerie spricht aber auch die Dampfdichte beider Substanzen. Sie berechnet sich für Camphren wie für Phoron zu 4,78 und ist für Camphren von Chautard = 4,517 gefunden. Meine bei dem hohen Siedepunkt des Camphrens nur schwierig auszuführenden Dampfdichtebestimmungen des Camphrens haben immer ein etwas höheres spec. Gewicht des Camphrendampfs ergeben, doch nicht ein solches, daß man darnach das Camphren als eine dem Phoron polymere Substanz ansehen müßte.

Daß das Camphren mit dem Phoron nur isomerisch, nicht identisch ist, beweisen die folgenden Versuche.

1. In *Vitriolöl* löst sich nach Gerhardt und Liecbodart (Compt. rend. XXIX, 506) das *Phoron* mit blutrother Farbe, Wasser fällt aus der Lösung das meiste Phoron aus. — Ebenso verhält sich *Camphren*. Aus der rothbraunen Lösung desselben in *Vitriolöl* scheidet Wasser den grössten Theil des gelösten Camphrens unverändert aus, wenn die Lösung nicht zu lange gestanden, namentlich nicht zu lange erwärmt war. Wirkt aber das *Vitriolöl* längere Zeit, besonders in erhöhter Temperatur auf das Camphren ein, so entwickelt sich viel schweflige Säure und Wasser scheidet schliesslich aus der sich immer dunkler färbenden Lösung jene braune, schwere, dickflüssige Masse ab, die ich auch

bei Darstellung des Camphrens oftmals erhalten hatte, wenn die Lösung des Camphers in Vitriolöl länger als 5 bis 6 Stunden vor dem Mischen mit Wasser erwärmt wurde. Unzweifelhaft sind demnach diese und schweflige Säure Zersetzungsproducte des Camphrens durch Vitriolöl.

2. Mit *Phosphorsäureanhydrid* giebt *Phoron* bei zweimaligem Destilliren nach Gerhardt und Lies-Bodart (a. a. O.) und Lies-Bodart (Compt. rend. XLIII, 395) Cumol. — Ebenso liefert bei gleicher Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid das *Camphren* einen dem Cumol isomeren Kohlenwasserstoff. Beim Mischen von Camphren mit so viel Phosphorsäureanhydrid, daß dieses ersteres ganz einzusaugen vermag, findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Erwärmt man aber das Gemenge in einer Retorte, so wird es bald dünnflüssig, bräunt sich, scheidet braune theerartige, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Stoffe aus und liefert auf 170 bis 200° erhitzt ein fast farbloses, angenehm gewürzhaft riechendes Destillat. Bei noch zweimaligem Destilliren dieses Destillats über neue Mengen Phosphorsäureanhydrid wird sein Siedepunkt auf 170 bis 180° erniedrigt, und erwärmt man es dann noch mit einem Stückchen Natrium, bis dieses nicht mehr dadurch verändert wird, so erhält man beim Rectificiren ein bis auf seinen Siedepunkt dem Cumol vollkommen gleichendes Destillat.

Das Destillat ist farblos, dünnflüssig, lichtbrechend, siedet unzersetzt ohne Rückstand zu hinterlassen zwischen 170 bis 175°, macht auf Papier verschwindende Flecke, riecht angenehm gewürzhaft, schmeckt ebenso, schwach bitterlich, aber nicht brennend. Spec. Gewicht 0,863 bei 13°. Dampfdichte = 4,42. Ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich. Zusammensetzung = C_9H_{12} .

I. 0,235 Grm. Substanz gaben 0,764 CO_2 und 0,218 H_2O .							
II. 0,234 " " " 0,759 " " 0,222 "							
III. 0,2285 " " " 0,745 " " 0,213 "							
			I.	II.	III.	Auf 100 Th.	
			170°	170-180°	172°	Mittel	berechnet
CO_2	108	90,00	88,67	88,46	88,92	88,69	89,49
H_2O	12	10,00	10,31	10,54	10,37	10,41	10,51
<hr/>							
120			100,00.				

Der Siedepunkt des Cumols liegt nach Gerhardt und Cahours (N. Ann. chim. phys. I, 87) bei 144°; er berechnet sich auf 148°,4. Demnach unterscheidet sich also dieses Destillat vom Cumol nur durch seinen um etwa 30° höheren Siedepunkt, gleicht darin dem von Völckel aus Holztheer gewonnenen, dem Cumol isomeren Methol und nähert sich dem von Lies-Bodart aus Phoron mittelst Phosphorsäureanhydrids dargestellten, bei 150 bis 160° siedenden Cumol.

3. Beim Erhitzen mit *Salpetersäure* entwickelt *Phoron* nach Laurent (Ann. chim. phys. LXV, 329) rothe Dämpfe und verwandelt sich nach Gerhardt und Lies-Bodart (a. a. O.) in Harz. — Eine ähnliche Zersetzung erleidet *Camphren* durch Salpetersäure. Mischt man Camphren mit 3 bis 4 Theilen concentrirter Salpetersäure in einer Retorte, so erfolgt schon bei schwachem Erwärmen eine stürmische Entwicklung von Untersalpetersäure und das aufschwimmende Camphren bräunt sich unter starkem Erhitzen des Gemisches. Kocht man dieses nun unter stetem Zurückgießen der überdestillirenden Flüssigkeit mehrere Stunden hindurch, so wird das Camphren allmählig dickflüssig, harzartig, die Untersalpetersäureentwicklung hört zuletzt auf und nach dem Abkühlen des Gemisches schwimmt auf der überschüssigen Salpetersäure eine blafsgelbe, zähe, harzähnliche Masse.

Auch Chautard hat dieses Harz unter gleichen Umständen aus Camphren erhalten; er will es aber aus der

unter Entwicklung von salpetriger Säure entstehenden Lösung des Camphrens in kochender Salpetersäure durch Wasser als ein weiches, unkrySTALLISIRbares Harz ausgeschieden haben. Das ist nach meinen Untersuchungen nur theilweise möglich. Zum grössten Theil schwimmt das sich bildende Harz auf der überschüssigen Säure, es destillirt sogar bei starkem Kochen der Säure, ohne sich zu lösen, zum Theil unzersetzt mit den Säuredämpfen über; aber die saure Lösung hält nur sehr wenig von dem Harz in Lösung, das sich allerdings auf Wasserzusatz ausscheidet, so dafs die Mischung milchig erscheint; sie enthält dagegen etwas Oxalsäure, die beim Verdunsten sich in festen weissen Krystallen abscheidet und durch Ueberführung in ihr Kalksalz und an den Reactionen desselben leicht als solche erkannt werden kann.

Das auf diese Weise aus Camphren dargestellte Harz ist eine zweibasische Säure, die ich mit dem Namen *Camphrensäure* bezeichne.

Zur Reindarstellung derselben löst man das mit Wasser gewaschene Harz in wässerigem kohlen-saurem Natrium, filtrirt die braune Lösung, um beigemengtes unzersetztes Camphren davon zu trennen, und übersättigt das Filtrat mit einer Säure. Der dadurch erzeugte voluminöse, sorgfältig mit Wasser gewaschene, darauf getrocknete Niederschlag wird in Weingeist gelöst, die Lösung, wenn nöthig, mit Thierkohle entfärbt und dann in gelinder Wärme verdunstet. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in festen zusammenhängenden Massen aus.

Camphrensäure ist weifs oder blafs-gelb, geruch- und geschmacklos, krySTALLISIRT in nur mikroskopisch erkennbaren zusammenhängenden Wärcchen, ist in Weingeist und Aether leicht, in Wasser kaum löslich. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier. Angestellte Versuche ergaben, dafs die Säure stickstofffrei ist und ihre Zusammensetzung der Formel $C_9H_8O_4$ entspricht :

I.	0,259	Grm.	Substanz	gaben	0,578	$\text{C}\Theta_2$	und	0,118	$\text{H}_2\Theta$.
II.	0,211	"	"	"	0,461	"	"	0,088	"
			berechnet		I.		II.		Mittel
C_9	108		60,00		60,86		59,59		60,23
H_8	8		4,44		5,06		4,63		4,84
Θ_4	64		35,56		—		—		—
			<hr/>						
	180		100,00.						

Die Bildung der Camphrensäure aus dem Camphren läßt sich ausdrücken durch die Gleichung :

Die gleichzeitig neben Camphrensäure gefundene geringe Menge von Oxalsäure ist wohl kein wesentliches Product der Zersetzung des Camphrens durch Salpetersäure.

Camphrensäureanhydrid bildet sich beim Erhitzen der Camphrensäure. Wird diese nach dem Trocknen bei 130° im Sandbade allmählig in einem Kölbchen erhitzt, so zeigen sich, ohne vorhergehende Schmelzung der Säure, bei etwa 250° im Halse des Kölbchens Wassertropfen und bei steigender Temperatur sublimirt das Anhydrid in fast weißen federartigen Krystallmassen. Doch hinterbleibt dabei stets ein verkohlter Rückstand.

Camphrensaure Salze. — *Camphrensaures Baryum* bleibt als eine sehr leicht in Wasser lösliche spröde, braungelbe, amorphe Masse zurück, wenn man weingeistige Camphrensäurelösung mit überschüssigem Barytwasser mischt, die Mischung mit Kohlensäure ausfällt und die filtrirte Lösung bei mäßiger Temperatur zur Trockne verdunstet. — 0,184 Grm. bei 120° getrocknetes camphrensaures Baryum gaben 0,134 $\text{SBa}_2\Theta_4 = 42,8$ pC. Ba; nach der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{Ba}_2\Theta_4$ muß es 43,4 pC. Ba enthalten.

Camphrensaures Blei. — Wird aus weingeistiger Lösung der Camphrensäure durch Bleizuckerlösung niedergeschlagen und ist nach dem Waschen mit Weingeist und Trocknen weiß,

amorph, geruch- und geschmacklos, in Weingeist unlöslich, in Wasser etwas löslich. — 0,222 Grm. camphrensaures Blei gaben 0,174 $\text{SPb}_2\Theta_4 = 53,56$ pC. Pb; nach der Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{Pb}_2\Theta_4$ zusammengesetzt muß es 53,81 pC. Pb enthalten.

Camphrensaures Silber. — Wird aus weingeistiger Lösung der Camphrensäure durch wässriges salpetersaures Silber niedergeschlagen. Der bei Lichtabschlufs mit Weingeist gewaschene und getrocknete Niederschlag ist amorph, weiß, bräunt sich schnell am Lichte; ist geruch- und geschmacklos, in Weingeist und Wasser unlöslich. Entspricht der Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{Ag}_2\Theta_4$:

I. 0,431 Grm. Substanz gaben 0,303 AgCl.			
II. 0,377 " " " 0,376 CO_2 und 0,060 $\text{H}_2\Theta$.			
		berechnet	
C_9	108	27,41	I. — II. 27,19
H_6	6	1,52	— 1,76
Ag_2	216	54,82	52,90 —
Θ_4	64	16,25	— —
	394	100,00.	

4. Mit *Kalium* erwärmt entwickelt *Phoron* Wasserstoff; ebenso das *Camphren* schon bei gelindem Erwärmen mit *Natrium*. Doch tritt dabei stets eine Bräunung des Camphrens ein, selbst wenn die Einwirkung des Natriums in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgt.

5. Durch *Phosphorchlorid* wird *Phoron* nach Gerhardt und Lies-Bodart in Chlorphoryl verwandelt; eine gleich zusammengesetzte Verbindung entsteht aus *Camphren* und Phosphorchlorid. — In einer Retorte wurden 1 Aeq. (50 bis 60 Grm.) Phosphorchlorid mit 1 Aeq. (30 Grm.) Camphren übergossen; es erfolgte starkes Sieden der sich bräunenden Lösung ohne Anwendung äußerer Wärme. Nach Beendigung der ersten Reaction wurde der Inhalt der Retorte erhitzt und dabei destillirten zuerst Salzsäure und Phosphor-oxychlorid, dann ein blafsgelbes Oel über, während in der

Retorte ein schwarzer fester Rückstand blieb. Das Destillat wurde wiederholt mit warmem Wasser, zuletzt noch mit schwacher Sodalösung gewaschen, um es von Phosphoroxchlorid und Salzsäure zu befreien, schliesslich mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wobei es zwischen 200 bis 220°, zumeist bei 205° überdestillirte.

Um zu prüfen, ob dieses Destillat trotz seines höheren Siedepunkts eine dem Chlorphoryl gleiche Zusammensetzung habe, wurden Chlorbestimmungen von sechs zu verschiedenen Malen dargestellten Destillaten von constanten, aber zwischen 200 bis 220° liegenden Siedepunkten gemacht, und diese ergaben einen Gehalt von 14,62 bis 19,09 pC. Cl, der für Chlorphoryl ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl} = 22,66$ pC. Cl) zu niedrig war.

Ausgehend von der Ansicht, dass vielleicht eine vollständige Zersetzung des Camphrens durch einmaliges Destilliren mit 1 Aeq. Phosphorchlorid nicht stattgefunden, destillirte ich die bereits erhaltenen chlorhaltigen Destillate mit einer neuen Menge Phosphorchlorid, welche der bereits verwendeten fast gleich kam. Dabei erfolgte erst beim Erwärmen eine Reaction, das Phosphorchlorid löste sich nur theilweise und die Lösung bräunte sich nur wenig. Mehrere Male wurde nun das Destillat auf den Inhalt der Retorte zurückgegossen und wieder destillirt, endlich wie vorhin das Destillat mit Wasser gewaschen, entwässert und rectificirt, wobei es grösstentheils zwischen 205 bis 210° überdestillirte.

Die Analyse dieses bei 205 bis 210° siedenden Destillates gab einen durchschnittlichen Chlorgehalt desselben von 26,4 pC. Cl, der für Chlorphoryl zu hoch ist.

Da die farblosen, vollständig flüchtigen Destillate etwas an der Luft rauchten, so lag die Vermuthung nahe, dass sie sich vielleicht beim Rectificiren zersetzt hatten und freie Salzsäure enthielten, die ihren Chlorgehalt erhöhe. Um diese zu entfernen wurden die Destillate in einem hohen, von

aufsen erwärmten Cylinder so lange mit Wasserstoff behandelt, bis sie nicht mehr an der Luft rauchten, darauf analysirt. Nunmehr stimmte ihr Chlorgehalt mit dem des Chlorphoryls überein; es wird die Zusammensetzung dieses von mir *Chlorcamphryl* genannten Productes durch die Formel $C_9H_{13}Cl$ ausgedrückt.

I. 0,358 Grm. Substanz gaben 0,322 AgCl.

II.	0,353	"	"	"	0,300	"		
				berechnet			I.	II.
C_9	108			69,04	—		—	—
H_{13}	13			8,30	—		—	—
Cl	35,5			22,66	22,25		21,1	
				<hr/>				
				156,5	100,00.			

Chlorcamphryl ist eine farblose, durchsichtige, lichtbrechende, leicht bewegliche, neutrale, bei 205° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm gewürzhaftem Geruch und etwas bitterlichem, hinterher wenig scharfem Geschmack. Spec. Gew. bei $14^{\circ} = 1,038$. Ist in Wasser unlöslich, in jeder Menge Weingeist und Aether löslich. — Wie das Camphren dem Phoron, so ist auch Chlorcamphryl dem Chlorphoryl isomer und unterscheidet sich von diesem nur durch seinen um 30° höheren Siedepunkt, so wie durch sein größeres specifisches Gewicht, da nach Lies-Bodart Chlorphoryl leichter als Wasser ist.

Meine Versuche zur Bildung eines Aethylcamphrens (Camphrenäthyläthers?) aus diesem Chlorcamphryl gaben negative Resultate. Wenn man absoluten Weingeist mit so viel Natrium versetzt, daß die Lösung beim Erkalten erstarrt, diese dann mit etwa $\frac{1}{3}$ Chlorcamphryl gemengt in Glasröhren einschmilzt und unter zeitweiligem Schütteln im Salpeterbade 12 Stunden hindurch erhitzt, so scheidet sich aus dem mit Wasser vermischten Inhalt der Röhren ein zu Boden sinkendes Oel aus, das mit Wasser gewaschen und durch

Chlorcalcium entwässert bei 205° siedet und unzersetztes Chlorcamphryl ist. — 0,327 Grm. desselben gaben 0,284 AgCl, woraus sich 21,2 pC. Chlor berechnen, was dem Chlorgehalt des reinen Chlorcamphryls sehr nahe kommt.

Eine Zersetzung des Chlorcamphryls durch Natriumalkoholat ist demnach in dieser Weise nicht herbeizuführen möglich; aber es wird dadurch eine Reinigung desselben von chlorhaltigeren Beimengungen erreicht. Das oben erwähnte 26,4 pC. Chlor enthaltende Chlorcamphryl hatte bei angegebener Behandlung mit Natriumalkoholat 3 pC. Chlor zur Bildung von Chlornatrium abgegeben, enthielt demnach noch 23,4 pC., welche Menge ebenfalls der des reinen Chlorcamphryls ziemlich nahe kommt.

Nach diesen Versuchen erleidet also das Camphren dieselben Zersetzungen wie das Phoron; die Isomerie beider Stoffe wird aufser durch gleiche Zusammensetzung auch durch gleiches chemisches Verhalten bestätigt. Eine Verschiedenheit beider Stoffe liegt namentlich in ihrem Siedepunkt, und ziemlich genau findet dieselbe Differenz, die sich zwischen den Siedepunkten beider Substanzen herausstellt, auch zwischen den Siedepunkten ihrer Zersetzungsproducte statt.

	Siedepunkt		Siedepunkt	Diff.
Phoron	208°	Camphren	235°	27°
Cumol	148°	Cumol aus Camphren	175°	27°
Chlorphoryl	175°	Chlorcamphryl	205°	30°.

Ich habe noch versucht eine Methyl- und Acetylverbindung des Camphrens darzustellen, welche Verbindungen beim Phoron noch unbekannt sind.

Methylcamphren. — Zu mit gleichviel reinem Benzol gemengtem Camphren wurden im Wasserstoffstrome in einer Retorte allmählig und so lange Natriumstückchen zugesetzt, bis diese selbst beim Erwärmen der Mischung unverändert blieben. Nachdem darauf das überschüssig hinzugefügte Natrium aus der Retorte herausgenommen war, wurde der

Inhalt der Retorte mit überschüssigem Jodmethyl gemischt, die Mischung erhitzt, das Destillat mehrere Male wieder auf den Rückstand in der Retorte zurückgegossen, und dann der Inhalt der Retorte mit Wasser gemengt. Dabei schied sich auf der Mischung ein braunes Oel ab, das abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und vom Benzol durch Destillation getrennt wurde; nach mehrmaligem Rectificiren siedete es ziemlich constant bei 225 bis 230° und war Methylcamphren. Es ist eine angenehm ätherisch, gewürzhalt riechende, leicht bewegliche, farblose, bei 225 bis 230° siedende Flüssigkeit, die in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_9H_{13}(CH_3)\Theta$ entspricht.

0,2375 Grm. gaben 0,688 Kohlensäure und 0,231 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	78,94	79,00
H_{16}	16	10,53	10,80
Θ	16	10,53	—
	152	100,00.	

Acetylcamphren. — Es wurde wie das Methylcamphren aus mit reinem Benzol gemengtem Camphren durch Behandeln mit Natrium, darauf mit überschüssigem Chloracetyl dargestellt, und ist ein gelbliches, etwas dickflüssiges, gewürzhalt aber eigenthümlich unangenehm riechendes Oel von 0,954 spec. Gew. bei 18°, das bei 230 bis 240° siedet. Die Analyse verschiedener in angegebener Weise dargestellter Producte ergab, dafs sich die Zusammensetzung des Acetylcamprens, abweichend von der der entsprechenden Methylverbindung, nicht durch die Formel $C_9H_{13}(C_2H_3\Theta)\Theta$, sondern durch die Formel $C_{18}H_{27}(C_2H_3\Theta)\Theta_2$ ausdrücken läfst :

- I. 0,280 Grm. Substanz gaben 0,780 Kohlensäure und 0,242 Wasser.
- II. 0,326 Grm. Substanz gaben 0,904 Kohlensäure und 0,286 Wasser.
- III. 0,245 Grm. Substanz gaben 0,679 Kohlensäure und 0,221 Wasser.

	berechnet		I.	II.	III.
C_{20}	240	75,47	75,97	75,62	75,58
H_{30}	30	9,43	9,60	9,74	10,02
O_3	48	15,10	—	—	—
	318	100,00.			

Um diese auffallende Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Acetylcamphrens und Methylcamphrens weiter zu bestätigen, wurde zu verschiedenen Malen dargestelltes Acetylcamphren mit überschüssigem Barythydrat in Glasröhren eingeschmolzen 8 bis 10 Stunden lang einmal auf 100° , ein anderes Mal auf 108° erhitzt, der Inhalt der Röhren mit Wasser gemischt mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und in dem vom kohlensauren Baryum ablaufenden Filtrat das essigsäure Baryum bestimmt. — 0,863 Grm. Acetylcamphren gaben essigsäures Baryum, welches $0,363 \text{ SBa}_2\text{O}_4$ lieferte; es enthielt das Acetylcamphren Acetyl zur Bildung von 21,65 pC. Essigsäure. Für die Formel $\text{C}_9\text{H}_{13}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\Theta$ müßte es 33,33 pC., für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{27}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\Theta_2$ aber 18,87 pC. Essigsäure liefern; danach spricht die gefundene Menge für die Annahme der letzten Formel.

Da aber alle Eigenschaften und Zersetzungen des Camphrens, ferner die Zusammensetzung des Methylcamphrens der Formel $\text{C}_9\text{H}_{14}\Theta$ günstig sind, so erscheint es mir einstweilen richtiger, trotz der Acetylverbindung, die Formel des Camphrens nicht zu verdoppeln, dasselbe als dem Phoron nicht polymer, sondern isomer anzusehen.

Nach seiner Zusammensetzung würde das Camphren ein homologes Glied der Campherreihe sein, und zwischen dem Campher und Chautard's Camphren — wenn wir dieses noch als wirklich existirend annehmen — stehen :

Campher		$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\Theta$
Camphren		$\text{C}_9\text{H}_{14}\Theta$
Chautard's Camphren	. . .	$\text{C}_8\text{H}_{12}\Theta$.

Wenn diese Homologie auch zwischen Campher und Camphren in Anbetracht ihres Siedepunkts und der Verschiedenheit ihrer Zersetzung mit Salpetersäure zweifelhaft erscheint, so lassen sich doch ihre beiderseitigen Zersetzungen mittelst Phosphorsäureanhydrid und Phosphorchlorid dafür geltend machen. Campher giebt beim Einwirken des ersten Cymol = $C_{10}H_{14}$, Camphren aber Cumol = C_9H_{12} ; Campher giebt beim Einwirken von Phosphorchlorid ein dem künstlichen Campher ähnliches Product von der Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$, das sich bei wiederholtem Destilliren in ein, der Formel $C_{10}H_{15}Cl$ entsprechendes Oel zersetzt; Camphren giebt unter gleichen Umständen ein beim Destilliren sich gleichfalls unter Salzsäureabgabe zersetzendes Product, das schliesslich Chlorcamphryl = $C_9H_{13}Cl$ ist. — Die Homologie zwischen meinem und Chautard's Camphren liess sich nicht feststellen, da ich nach Chautard's Angaben letzteres nicht darzustellen vermochte. Ueberhaupt lässt sich aus Chautard's Angaben über Eigenschaften und Zersetzungen des von ihm untersuchten Camphrens schliessen, dass er im Wesentlichen dasselbe Camphren unter Händen gehabt hat, als ich, dass mithin eine Verbindung von der der Formel $C_8H_{12}O$ entsprechenden Zusammensetzung nicht existirt und demnach von einer Homologie nicht die Rede sein kann. Und der Einwand, dass das von mir dargestellte Camphren ein Gemenge von Campher und Chautard's Camphren sei, welches die von mir gefundene Zusammensetzung haben müsse, wird nicht leicht gemacht werden können, wenn man erwägt, dass mein Camphren von verschiedenen Bereitungen stets dieselbe Zusammensetzung, denselben Siedepunkt zeigte, optisch unwirksam war, beim Kochen mit Salpetersäure keine Camphersäure, bei den übrigen Zersetzungen aber stets solche Producte lieferte, deren Bildung aus einem Gemenge beider Stoffe nicht wohl anzunehmen ist.

Greifswald, den 4. April 1862.