JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

383. Band.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Helsingfors.

Über das Camphenhydrochlorid und das Camphenhydrat.

[Zweite Abhandlung
über die Konstitution des Camphens;]

von *Ossian Aschan.*

(Eingegangen am 26. Mai 1911.)

Wie in der ersten Abhandlung¹⁾ hervorgehoben wurde, entsteht die zweibasische *Camphensäure*, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ (früher Camphencamphersäure genannt), bei der Einwirkung verdünnten Kaliumpermanganats auf Camphen bei gewöhnlicher Temperatur, also unter Bedingungen, die eine Umlagerung der Kohlenstoffkette nicht herbeizuführen pflegen, in so bedeutenden Quantitäten (rund 80 Proz. von der Gesamtmenge der gebildeten Säuren und etwa 70 Proz. sämtlicher Oxydationsprodukte), daß die einfachste Erklärung für ihre Bildung durch folgendes Schema gedeutet werden müßte:

Sie wäre also von einem Kohlenwasserstoff mit einer cyclischen Äthylenbindung herzuleiten. Dagegen steht die ältere Wagnersche Anschauung, welche die Bildung

¹⁾ Diese Annalen 375, 336 (1910).

eines Nebenproduktes, der Camphenilsäure, $C_8H_{14} > C(OH)CO_2H$, bei der Oxydation, sowie die des Camphenilons, $C_8H_{14} > CO$, bei der Ozoneinwirkung¹⁾ als mehr beweisend hinstellt, und für das Camphen die Methylenform

bevorzugt. Gegen diese Auffassung spricht nun die relativ kleine, nur auf etwa 10 Proz. sich belaufende Ausbeute an der Camphenilsäure; auch die Menge des Camphenilons ist bei der Ozonspaltung nicht höher als auf etwa 30 Proz. angegeben worden. Die Entstehung der Camphenilsäure — und vielleicht auch die Camphenilonbildung — könnte nun, wie ich ebenfalls hervorgehoben habe, außerdem auf eine Art Benzilsäureumlagerung zurückgeführt werden. Diese Umlagerung ist in den Fällen ohne Schwierigkeit durchführbar, in denen die Gruppe $-CO-CO-$ zwischen zwei quartären Kohlenstoffatomen liegt, wie sie z. B. in zwei Benzolkernen vorhanden sind (Beispiel: Bildung von Benzilsäure aus Benzil). Gehört die Gruppierung außerdem einem Sechsering zu, so erfolgt sie besonders leicht unter Erzeugung des stabileren Fünfringes (Beispiel: Übergang von Phenanthrenchinon in Diphenylenglykolsäure). Dieses Bestreben den Fünfring zu bilden, macht sogar in vielen Fällen die Gegenwart der beiden quartären Kohlenstoffatome unnötig. Sind nämlich negative Gruppen, wie Halogen und Sauerstoff, an den Kohlenstoffatomen vorhanden, welche mit dem Carbonylpaar verbunden sind, so erfolgt die Umlagerung ohne Schwierigkeit, wie zahlreiche Beispiele, besonders von Zincke, bei der Einwirkung von Halogenen und Alkali auf Phenole ergeben haben.

Auch in der Terpenreihe ist schon früher eine ähnliche Umlagerung beobachtet worden, nämlich von Otto Wallach²⁾ in seiner schönen Untersuchung über das Carbofenchonon, das beim Erwärmen mit Alkalien in die

¹⁾ Harries und Palmén, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1432 (1910).

²⁾ Diese Annalen **300**, 300 (1898); **315**, 275 (1901).

β -Fenchocarbonsäure, ein höheres Homologes der Camphenilsäure, übergeht:

Auch hier liegen zwei quartäre Kohlenstoffatome der Dicarboxylkette benachbart. In unserem Falle, bei dem die intermediäre Bildung eines Glykols und eines Diketons möglich wäre, ist zwar die Dicarboxylgruppierung zwischen einem quartären und einem tertiären Kohlenstoffatom gelegen, im Sinne des Schemas:

Die Möglichkeit der Umbildung des einen Ringkernes zum Fünfring ist aber auch hier vorhanden.

Faßt man dagegen drittens mit Moycho und Zienkowsky¹⁾ die Erzeugung der Camphensäure und der Camphenilsäure als voneinander unabhängige Reaktionen auf, so würde das Camphen ein Gemenge zweier Terpene sein, eines stärker vertretenen mit cyclischer Äthylenbindung und eines zweiten, in weit kleinerer Menge vorhandenen, das die semicyclische Äthylenbindung enthält.

Der Nachweis, ob Camphen einheitlich ist oder nicht, spielt also für die Frage über seine Konstitution eine wichtige Rolle.

Ich suchte die Entscheidung hierüber zunächst durch die Darstellung krystallisierter Derivate des Camphens zu gewinnen. Hierbei bot sich zunächst ein Vergleich des Camphenhydrochlorids mit dem Haloidäther des Borneols und Isoborneols an. Die Leichtlöslichkeit dieser Körper in nicht-hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, sowie die bei der Anwendung anderer Solvenzien, wie Methyl-

¹⁾ Diese Annalen 340, 17 (1905).

und Äthylalkohol, auftretende Unsicherheit, ob man nach dem Umkrystallisieren, auch wenn man sich der chlorwasserstoffhaltigen Alkohole bedient, wirklich mit den ursprünglichen Körpern zu tun hatte, überzeugten mich jedoch nach einigen Versuchen, daß die Identifizierung der Produkte bzw. der sichere Nachweis, ob sie einheitlich sind, auf diesem Wege völlig illusorisch war. Es mußte daher zu Umwandlungen der genannten drei, vom Camphen sich herleitenden Chloride, $C_{10}H_{17}Cl$, gegriffen werden, und zwar mittelst Agenzien, bei denen Umlagerungen möglichst ausgeschlossen waren.

Die Literatur aus den letzten 20 Jahren hat uns schon mit vielen Erfahrungen in dieser Richtung bereichert. Jünger und Klages¹⁾ suchten durch die Bromierung eine Entscheidung herbeizuführen. Reychler²⁾ schließt aus dem Schmelzpunkt und der Beständigkeit des Borneols gegen Chlorwasserstoff auf eine Verschiedenheit der Haloidäther des Borneols und Isoborneols. Eine eingehendere Untersuchung liegt von G. Wagner und Brickner³⁾ vor. Auf ein experimentelles Material gestützt, welches fußt auf der Beständigkeit des Pinenhydrochlorids im Vergleich mit der des Camphenhydrochlorids, das als mit den leicht zersetzlichen Haloidäthern des Borneols und Isoborneols identisch angesehen wird, sowie auf die Einwirkung von Silberacetat auf das Pinenhydrojodid, wird bekanntlich geschlossen, daß es nur zwei Camphen-liefernde Halogenverbindungen gäbe, nämlich die vom Typus des Pinenhydrochlorids, welche als die wahren Haloidäther des Borneols angesprochen werden, sowie andererseits die vom Typus des Isobornylchlorids und des damit gleichen Camphenhydrochlorids, womit auch der größte Teil des aus Borneol mit Phosphorchlorid entstehenden Produktes als identisch angesehen wird.

Den umfangreichsten und wissenschaftlich bedeutend-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 544 (1896).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 697 (1896).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2302 (1899).

sten Beitrag zur Chemie dieser Verbindungen hat schließlich Albert Hesse¹⁾ geliefert. Unter Anwendung von Pinenhydrochlorid und Camphenhydrochlorid stellt er daraus die entsprechenden Magnesiumhalogenverbindungen dar. Aus beiden erhält er bei der Zersetzung mit Wasser ein und dasselbe Camphan, welches inaktiv ist.²⁾ Beim Durchleiten von getrockneter Luft oder Sauerstoff durch die Lösungen der Magnesiumverbindungen und Zerlegung der entstandenen sauerstoffhaltigen Komplexe wurden Borneol und Isoborneol in wechselnden Mengen erhalten. Aus Pinenchlorhydratmagnesium erhielt Hesse 65—88 Proz. der Theorie an Borneol, dem in einigen Fällen 5—8 Proz. Isoborneol beigemischt war. Das Camphenchlorhydratmagnesium lieferte bei der Oxydation mit Sauerstoff viel weniger, nur etwa 45 Proz. von dem Alkohol. Eigentümlicherweise entstand auch in diesem Falle das Borneol in überwiegender Menge, etwa zwei Drittel, während an Isoborneol nur das übrige Drittel erhalten wurde. Aus seinen Versuchen zog Hesse den Schluß, daß Pinenchlorhydrat dasselbe Kohlenstoffskelett wie Camphenchlorhydrat hat und daß Pinen- und Camphenchlorhydrat strukturidentisch aber stereomer sind.

Bei der Betrachtung der Formeln zweier stereomer gedachten Chlorhydrate dieser Art:

wird es nicht ersichtlich, warum der eine Körper so wenig zur Chlorwasserstoffabspaltung geneigt ist, während der andere schon durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil in Chlorwasserstoff und Camphen zer-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1127 (1906).

²⁾ Vgl. Aschan, diese Annalen **316**, 230 (1901).

fällt. Während das Pinenhydrochlorid beständiger als die meisten alicyclischen Chloride mit sekundärer Stellung des Halogens ist, gibt dagegen das Hydrochlorid des Camphens das Gesamtbild eines *tertiären* Chlorids bzw. einer Verbindung, die ein tertiär gebundenes, leicht abspaltbares Wasserstoffatom dem Chloratom benachbart enthält. Aus diesem Grunde konnte ich den obigen Schlüssen, welche Hesse aus seiner so verdienstvollen Arbeit gezogen hat, niemals völlig beipflichten. Schon vor einigen Jahren war ich mit Versuchen beschäftigt, welche die Ersetzung des Chlors in dem Camphenhydrochlorid bezweckten. Durch die Einwirkung von verdünnter Kalilauge nach Wallach, bzw. von Kalkmilch, gelang es mir¹⁾, daraus einen neuen Alkohol, das Camphenhydrat, darzustellen. Die Bildung dieses Alkohols in vorzüglicher Ausbeute schien entschieden gegen die Auffassung zu sprechen, daß das Camphenhydrochlorid den Haloidäther des Isoborneols darstellt, denn in dem Falle hätte ja das Isoborneol entstehen müssen. Die Haloidäther des Borneols und Isoborneols, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die zugehörigen Chloride dargestellt, und später auch das Pinenhydrochlorid wurden in den Kreis der Untersuchung gezogen. Wegen der schon berührten leichten Veränderlichkeit der Haloidäther des Borneols und des Isoborneols beim Umkrystallisieren kamen sie zur Anwendung in rohem Zustande, wie sie aus der bei ihrer Darstellung nach Wallach angewandten Lösung in Petroläther beim Verdunsten und Absaugen der letzten Mutterlauge resultierten. Das Pinenhydrochlorid war dagegen mehrmals umkrystallisiert. Folgendes wurde gefunden:

Wie das Camphenhydrochlorid, und ebenso leicht wie dieses, wurden auch die aus dem Borneol und dem Isoborneol erhaltenen Chloride, $C_{10}H_{17}Cl$, angegriffen. Es zeigte sich nur in einer Hinsicht eine Verschiedenheit. Während das Chlorid aus Borneol, dessen Schmelzpunkt

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1092 (1908).

übrigens nach dem Umkrystallisieren niemals unter 158° gefunden wurde, mit Alkalien in der genannten Art in das Camphenhydrat übergang, ohne daß sich Camphen mehr als nur spurenweise bildete, erhielt man bei zwei übereinstimmenden Versuchen mit verschiedener Darstellung des Rohmaterials aus dem Chlorid vom Isoborneol nur wenig Camphenhydrat, während der größte Teil desselben in Camphen übergang. Das aus Camphen erhaltene Camphenhydrochlorid (dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren ich höchstens bei $149-150^{\circ}$ liegend gefunden habe) nahm hingegen, in bezug auf die Camphenbildung, beim Verrühren mit der 2prozentigen Kalilösung eine Mittelstellung ein. Da bei der Einwirkung der *schwach alkalischen Lösung* Umlagerungen unwahrscheinlich waren, welche unter Versetzung des Chloratoms *vor* dem Ersatz des Chlors gegen Hydroxyl verlaufen wären, so scheint aus dem Obigen hervorzugehen, daß das nicht umkrystallisierte *Camphenhydrochlorid ein Gemenge zweier Chloride*, $C_{10}H_{17}Cl$, *darstellt*, von denen die eine gegen wäßrige Kalilösung beständige Form, sie mag *α -Camphenhydrochlorid* heißen, welche in größerer Menge vorhanden ist, in Camphenhydrat übergeht, wogegen die zweite Komponente, sie mag *β -Camphenhydrochlorid* heißen, in Camphen und Chlorwasserstoff gespalten wird. Andeutungen dieser Art hat auch Hesse¹⁾ gefunden. Dagegen dürfte das aus dem Borneol erhältliche Chlorid, welches wegen seines konstanten und hohen Schmelzpunktes das Zeichen der Einheitlichkeit trägt und nur sehr kleine Mengen Camphen beim Verrühren mit verdünntem Kali liefert, in überwiegender Menge aus dem *α -Camphenhydrochlorid* bestehen. Schließlich hätten wir in dem Chlorid aus Isoborneol, welches bei der Behandlung viel Camphen liefert, hauptsächlich mit dem leichter zersetzlichen *β -Camphenhydrochlorid* zu tun. Sowohl das *α -* wie das *β -Chlorid*

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1136 (1906); vgl. Moycho und Zienkowski, diese Annalen **340**, 17 (1905).

zeigen wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit — Abgabe von Chlorwasserstoff schon beim Benetzen mit Wasser — den Charakter tertiärer Terpenchloride und könnten aus dem Grunde keine direkten Abkömmlinge der beiden stereoisomeren sekundären Alkohole, des Borneols und Isoborneols, darstellen. Ob die beiden Chloride struktidentisch und stereomer sind oder nicht, darüber läßt sich nichts Bestimmtes sagen. Jedoch braucht man meiner Ansicht nach, um ihre Bildung zu erklären, keineswegs zu der Annahme zu greifen, daß sie zwei verschiedenen Camphenen entstammen. Zur Erklärung ihrer Existenz würde schon Stereoisomerie genügen. Bei Strukturverschiedenheit käme eine ungleiche Art der Anlagerung an derselben Äthylenbindung in Frage:

Daß die beiden supponierten Camphenhydrochloride sich nicht aus verschiedenen Camphenen herleiten, zeigen die folgenden optischen Bestimmungen. Von Terecamphen (I) ausgehend, welches aus dem Hydrochlorid des amerikanischen Terpentinsöls beim Erhitzen mit Basen erhalten worden war, wurde das Hydrochlorid (II) dargestellt, und dieses mit 2 prozentiger Kalilauge bei 60—80° verrührt. Dabei wurde der größte Teil (das α -Hydrochlorid) in Camphenhydrat (III) übergeführt und daraus durch Kochen mit Eisessig, der wasserabspaltend wirkt (vgl. unten), das zugehörige Camphen (IV) gewonnen. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in der Kälte auf das in Benzol gelöste Camphenhydrat wurde ferner das Hydrochlorid (V) zurückgewonnen, dessen Drehung mit der des ursprünglichen Hydrochlorids völlig übereinstimmte; offenbar wirkt auch der Chlorwasserstoff zuerst wasserabspaltend und lagert sich erst dann an das entstandene Camphen an, das mit dem ursprünglichen identisch ist, unter Bildung des als

Rohmaterial angewandten Gemenges von α - und β -Hydrochlorid.

Ein kleinerer Teil (das β -Hydrochlorid) des ursprünglichen Camphenhydrochlorids wurde dagegen durch die Kalilösung direkt in Camphen (VI) und Chlorwasserstoff gespalten.

Für sämtliche oben genannten Körper wurde die Drehung bestimmt. Das Resultat geht aus folgendem Schema hervor:

Wie ersichtlich, ist die Drehungsänderung des Camphens in der Reihe I—IV gar keine bzw. eine nur unbedeutende. Da bekanntlich strukturelle Umlagerungen optisch aktiver Körper mit einer bedeutenden Änderung der Drehungskonstante verbunden sind, so scheint mir hieraus hervorzugehen, daß *die Verwandlung des Camphens in das Hydrochlorid sowie in das Camphenhydrat* und vice versa *ohne Umlagerung der Kohlenstoffkette stattfindet*.

Da auch das Camphen VI, obwohl seine Bildung über die supponierte zweite Komponente (das β -Camphenhydrochlorid) geht, in seiner Drehung, wenn auch nicht völlig, so jedoch ziemlich genau mit der des als Rohmaterial angewandten Camphens übereinstimmt, so scheint auch hierin ein Argument für die Auffassung vorzuliegen, daß *das ursprüngliche Camphen*, abgesehen von Verunreinigungen mehr zufälliger Art, *einheitlich gewesen ist*.

Bei einem stark aktiven, linksdrehenden Camphen aus dem sibirischen Fichtennadelöl beobachtete ich das

ähnliche Verhalten, sofern es sich auf das Hydrochlorid, das Camphenhydrat und das daraus regenerierte Camphen, welche diesmal untersucht werden, bezieht:

Ich habe eine ganze Reihe von Versuchen ausgeführt, um die beiden Komponenten des Camphenhydrochlorids voneinander völlig zu trennen. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther läßt sich nur die beständigere, etwas schwerer lösliche α -Komponente reinigen, doch gelingt dies nicht in allen Fällen. Diese Komponente bildet offenbar das Material, welches bei den früheren Untersuchungen von Jünger und Klages, von Reyhler sowie von Albert Hesse zur Anwendung gekommen ist, da diese Forscher mit den umkrystallisierten Chloriden arbeiteten. In racemischer bzw. fast völlig racemisch-inaktiver Form habe ich gewöhnlich für diese Komponente den Schmelzp. $150\text{--}151^\circ$ gefunden. In stark aktiver Form, wie das Chlorid aus dem natürlichen l-Borneol erhalten wird, schmilzt es nach einem Umkrystallisieren bei $157\text{--}158^\circ$. Dagegen schmilzt das nicht umkrystallisierte Gemisch der Camphenhydrochloride, ziemlich unabhängig von ihrer Abstammung, viel niedriger. Ich habe Schmelzpunkte von $118\text{--}132^\circ$ und 140° erhalten. Bei allen wird im Momente des Schmelzens Chlorwasserstoff, manchmal stürmisch, abgegeben.

Anilin wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur zunächst schnell, wenn noch β -Verbindung vorhanden ist, dann langsamer auf das Gemenge ein. Allmählich wird auch die α -Verbindung zerlegt.

Bei den Versuchen, durch eine partielle Spaltung die Komponenten zu trennen, wurde ferner eine bei der Camphenhydratdarstellung gemachte Beobachtung bestätigt, daß die rohen Chloride, und besonders die Chloride von Borneol bzw. Isoborneol in geringer Menge noch einen dritten Bestandteil enthalten, welcher gegen verdünnte Kalilauge bei Temperaturen bis auf $80\text{--}90^\circ$

beständig ist. Aus diesem Grunde sind die höher (über 180°) siedenden Fraktionen des rohen Camphenhydrats oft stark chlorhaltig. Wurde letzteres nämlich aus den Haloidäthern des Borneols bzw. Isoborneols dargestellt, so war es von dieser Beimengung, trotz Umdestillieren oder Sublimieren, äußerst schwer zu reinigen. Von Anilin wird diese Verunreinigung bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber beim Erhitzen. Auch alkoholisches Kali greift sie beim Sieden allmählich an und zersetzt sie schließlich fast vollständig. Schon Wagner und Brickner¹⁾ führten die Existenz dieses Körpers an, glaubten aber, daß er aus Pinenhydrochlorid besteht, was aber in Hinblick auf die erwähnte Zerlegung durch Anilin und kochendes alkoholisches Kali unmöglich ist. Sollte hier etwa das Stereomere des Pinenhydrochlorids vorliegen, welches dem Isoborneol entspricht?²⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2307 (1899).

²⁾ An dieser Stelle sei die Auffassung berichtet, welche überall in der Literatur (vgl. u. a. Wagner und Brickner, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2305 [1899]) zu finden ist, nämlich daß Isoborneol durch „große Neigung zur Wasserabspaltung ausgezeichnet ist, im Borneol dagegen die Elemente des Wassers sehr fest gebunden sind“. Aus den folgenden Versuchen, bei denen je 10 g in 7 ccm Benzol aufgelöstes Borneol und Isoborneol während 8 Stunden bei 110—115° mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure von 15 Gew.-Proz. im Einschlußrohr geschüttelt werden und die Menge des nicht zersetzten Alkohols bestimmt wurde, geht hervor, daß der Unterschied in der Abspaltbarkeit des Wassers keineswegs so bedeutend ist, wie obiges Zitat angibt. Das Ergebnis war folgendes:

Angewandt:	Am Ende des Versuches rückständig:
Borneol	79,4 Proz.
Isoborneol	19,4 „

Man ersieht, daß der Unterschied in der Beständigkeit zwar vorhanden ist, daß er aber nur graduell ist. Bei der angegebenen Temperatur hätte man, aus den Angaben der Literatur zu schließen, erwartet, daß das Isoborneol vollständig zerlegt worden wäre. Ein Fünftel ist noch unzersetzt, während vom Borneol ein Fünftel zerlegt ist.

Da es nicht gelang, die zweite, die β -Komponente des Camphenhydrochlorids zu isolieren, mußte ich den Nachweis desselben, bzw. daß mehrere Komponenten in diesem wie auch in den rohen Chloriden aus Borneol und Isoborneol vorhanden sind, in anderer Weise führen. Eine Methode, die dies gestattete und zugleich eine quantitative Schätzung der Komponenten zuließ, fand ich in der Einwirkung überschüssigen alkoholischen Kalis von etwa halbnormaler Stärke bei 50° auf die Chloride. Aus den Lösungen wurden von Zeit zu Zeit Proben herausgenommen, welche mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure titriert wurden. Dadurch konnte der Verbrauch an Kali bei der Zersetzung:

gemessen werden. Das folgende Diagramm, worin *A* das Chlorid aus Isoborneol, *B* das Camphenhydrochlorid und *C* das Bornylechlorid darstellt, zeigt das Verhalten dieser

Körper unter Einwirkung des Reagenses bei 50° ; unter *D* ist noch das Verhalten des gereinigten Pinenhydrochlorids angefügt, wie es sich anfangs bei 50° , später bei 80° zeigte.

Die Untersuchung ergibt, daß der rohe Haloidäther des Isoborneols etwa 60—70 Proz. einer leichter zersetz-

lichen Verbindung (β -Camphenhydrochlorid) enthält, welche in kurzer Zeit, schon fast vollständig während der ersten Stunde, zerlegt wird. Die zweite Verbindung (das α -Hydrochlorid), welche zu etwa 25 Proz. vorhanden ist, wird ganz allmählich gespalten. Dies stimmt mit dem Verhalten desselben Chlorides bei dem Verrühren mit verdünnter Kalilauge überein, wobei es größtenteils in Camphen übergeht. In dem rohen *Haloidäther des Borneols* sowie dem rohen *Camphenhydrochlorid* haben wir es ebenfalls mit einem Gemenge zu tun, das eine weit kleinere Menge des leicht zersetzlichen Chlorids enthält. Die Kurve für *B* und *C* endigt aus räumlichen Gründen bei einer Zeit von etwa 17 Stunden mit etwa 85 Proz. zersetzter Substanz; wir können zufügen, daß die Zersetzung nach weiteren 12 Stunden 91,5 Proz. für *B* und 89,7 Proz. für *C* erreicht hatte. Trotz einem Überschuß von Kali waren also nach etwa 30 Stunden 8,5 bzw. 10,3 Proz. der Chloride unzersetzt, was auf das Vorhandensein des oben erwähnten dritten, viel beständigeren Chlorids zurückzuführen ist.

Das mehrmals umkrystallisierte *Pinenhydrochlorid* enthält seinerseits etwa 10 Proz. eines leichter zersetzlichen Chlorids, daß aus einer Mischung von etwa gleichen Teilen β -Camphenhydrochlorid und α -Camphenhydrochlorid bestehen könnte. Wir sehen, daß die Zersetzung trotz der auf 80° erhöhten Temperatur und dem großen Überschuß an Kali nachher kaum noch fortschreitet. Dem entspricht auch das Verhalten dieses Chlorids zu 2-prozentiger Kalilauge bzw. Kalkmilch.

Dieses Verhalten erweckte von vornherein ein erhebliches Interesse, da man dabei die Bildung von Borneol zu erwarten hätte, wenn die allgemein verbreitete Ansicht richtig war, daß dieses Chlorid den wahren Haloidäther des Borneols ausmacht. Es zeigte sich dem Obigen entsprechend, daß unterhalb 100° eine nur minimale Einwirkung, welche den Kurventeil bis zum ersten Knick (etwa 10 Proz.) dargestellt haben mag, zu beobachten war. Beim Arbeiten in mit Rührer versehenen Auto-

klaven unter Steigerung der Temperatur auf 130—150° war die Umsetzung jedoch nach 12—20 Stunden vollständig. Auch hier war — neben etwas Camphen und einem ungesättigten Alkohol — *Camphenhydrat in nicht unbeträchtlicher Menge*, ich schätze sie jedoch nicht höher als zu etwa 40 Proz., entstanden. Nebenbei wurden kleinere Mengen von Borneol (oder Isoborneol?) gebildet.

Dieses merkwürdige Ergebnis, daß auch Pinenhydrochlorid Camphenhydrat liefert, erscheint zunächst — bei der unzweifelhaft hervortretenden Art des Camphenhydrats als tertiärer Alkohol (s. u.) — ohne Annahme von Umlagerungen als völlig unerklärlich. Meinerseits bin ich, aus Gründen, deren Auseinandersetzung an dieser Stelle zu weit führen würde, schon längere Zeit der Ansicht gewesen, daß, wenn man aus Pinenhydrochlorid zum Camphen bzw. einer mit Camphen nahe verknüpften Verbindung gelangt, dies im allgemeinen so stattfindet, daß das Pinenhydrochlorid sich zunächst in Camphenhydrochlorid umlagert, und daß die Camphenbildung stets über diesen Körper stattfindet. Die Umwandlungstemperatur des Pinenhydrochlorids in Camphenhydrochlorid liegt, wie aus einigen noch nicht publizierten Versuchen erhellt, bei etwa 130°. Auf dieselbe intermediäre Umwandlung wäre auch die Bildung des Camphenhydrats zurückzuführen, dessen Entstehung dann nicht mehr so rätselhaft ist.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, läßt sich aus der geschilderten Untersuchung, welche indes in anderer Hinsicht einige neue Gesichtspunkte ergeben hat, fast gar kein Beitrag zur Klärung der uns interessierenden Frage über die Konstitution des Camphens herausholen. Bei meinen Versuchen wie bei der ausführlichen und mit größter Sorgfalt ausgeführten Arbeit von Albert Hesse¹⁾ ist, meiner Ansicht nach, die ausgebliebene Entscheidung

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1127 (1906).

auf die rätselhafte Umlagerungsmöglichkeit des Campherskeletts in das Camphenskelett und *vice versa*, die bei so vielen Umsetzungen dieser Gruppen hervortritt, zurückzuführen. Auch meinen eigenen Versuchen kann ich nämlich einen entscheidenden Wert nicht anerkennen.

Über die Eigenschaften des *Camphenhydrats*, dessen Bildung während der vorliegenden Untersuchung so häufig beobachtet wurde, sei noch folgendes mitgeteilt.

Das Camphenhydrat hat völlig den Charakter eines tertiären Alkohols. Überzeugend in dieser Hinsicht ist sein Verhalten gegen Säuren, welche, z. T. schon bei gewöhnlicher Temperatur, leicht Wasser abspalten. Sogar Eisessig bewirkt eine vollständige Zerlegung. Löst man das Camphenhydrat in der Kälte darin und erwärmt, so findet schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eine Trübung statt und eine Camphenschicht sammelt sich auf die Flüssigkeit.

Bei der Oxydation des in Eisessig gelösten Camphenhydrats bildet sich eine kleine Menge Campher, der mittelst des Semicarbazons nachgewiesen wurde und dessen Bildung als eine sekundäre Umwandlung des mitgebildeten Camphens (s. o.) aufzufassen ist. Beim Kochen von 20 g des Camphenhydrats mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat entstand neben großen Mengen Camphen etwas Acetat, woraus 0,9 g Isoborneol isoliert werden konnten (Schmelzpunkt 211—212° in zugeschmolzenem Rohr).

Camphenhydrat läßt sich in der Weise ziemlich vollständig in Isoborneol überführen, daß man es in 2 bis 3 Tln. Eisessig löst, etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt — wobei sich die anfangs klare Lösung schon in der Kälte trübt — und dann etwa 3 Stunden auf 60—70°, wie bei der Anwendung der Methode von Bertram und Walbaum, erwärmt. Dabei findet eine Wiederauflösung der oberen Schicht sogleich statt. Nachher ließ sich ein Ester mit den Eigenschaften des Isobornylacetats isolieren, bei dessen Verseifung Isoborneol vom Schmelz-

punkt 211—212° in fast theoretischer Menge erhalten wurde. Offenbar findet die Umwandlung in Isoborneol nicht unmittelbar, sondern über intermediär gebildetes Camphen statt.

Aus diesen Versuchen scheint die tertiäre Natur des Camphenhydrats völlig gesichert. Andere Eigenschaften des Alkohols finden sich in dem folgenden beschreibenden Teil dieser Abhandlung wieder.

Experimenteller Teil.

I. Camphenhydrochlorid.

Als Rohmaterial für die *Darstellung des Camphenhydrochlorids* wurde ein Camphen angewandt, welches durch Entchlorung des Hydrochlorids vom rektifizierten *amerikanischen* Terpentinöl mittelst Basen erhalten worden war. Die Konstanten des Camphens waren: Siedep. 159,5—160°; Schmelzp. 40,5—41,5°; $\alpha_D^{20} = +1,15^\circ$ in einer Benzollösung mit $p = 10,20$ Proz. u. $d_{20}^{20} = 0,8866$, woraus $[\alpha]_D = +12,85^\circ$ erhalten wurde.

500 g dieses Camphens wurden in 200 ccm Äther gelöst, trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und trockne Luft durchgesaugt, bis die Masse halbfest geworden war. Sie wurde nachher auf Ton gestrichen und an der Luft liegen gelassen, bis sie ganz trocken wurde. Ausbeute 513 g (gegen 633,5 berechnet); Schmelzp. 137—140°. Eine kleine, aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol umkrystallisierte Probe schmolz bei 142—143°.

100 g des rohen Hydrochlorids wurden mit feinst verteilter Kalkmilch, dargestellt durch Löschen von 50 g frischem Calciumoxyd mit viel Wasser und Verdünnen des Breis auf 1 Liter, bei 50° 8 Stunden lang turbiniert. Das Produkt, welches nachher mit Dampf abdestilliert wurde, stellte einen festen Körper von eigentümlichem, mentholartigem und zugleich fischähnlichem Geruch dar, der indes noch chlorhaltig war. Da die weiße Masse

sich ohne Abgabe von Chlorwasserstoff destillieren ließ — sie ging größtenteils bei 202—208° über — wurde, um die Verschiedenartigkeit festzustellen, eine Probe des Champhenhydrochlorids (2 Tle.) gleichfalls der Destillation unterworfen, und zwar unter Zusatz von etwas Camphen (1 Tl.), da ich zunächst glaubte, daß das erhaltene Produkt ein Gemenge von jenem Hydrochlorid und etwas daraus durch Dissoziation entstandenem Camphen wäre. Dabei stieg das Thermometer zunächst auf 160°, dann unter Abgabe von Strömen von Chlorwasserstoff langsam auf 175—178°, welche Temperatur wohl als der Dissoziationspunkt des Hydrochlorids anzusehen ist. Die Destillate waren fest und chlorhaltig. Auch die letzte Fraktion hatte einen niedrigen Schmelzpunkt (40—42°).

Der bei der Dampfdestillation erhaltene Körper zeigte nur einen Chlorgehalt von etwa 2 Proz., es war also ein neuer Körper entstanden. Um ihn chlorfrei zu erhalten, wurde das Camphenhydrochlorid mit etwas Benzol verflüssigt und die Temperatur gegen Ende der Operation auf 80—90° gesteigert. In dieser Weise wurde unter Anwendung von etwa 2 prozentiger Kali- oder Natronlösung, später auch unter Anwendung von Kalkmilch ein chlorfreies Camphenhydrat erhalten. Ich beschreibe hier nur die Darstellung des Körpers unter Anwendung von Kali.

500 g Camphenhydrochlorid werden mit 40 g Benzol verflüssigt und zunächst während 12 Stunden bei 60° mit einer Lösung von 160 g Kali in 6 Liter Wasser, dann nach Zusatz von 80 g in 200 ccm Wasser weitere 12 Stunden bei 80—90° gut durchgerührt. Nach dem Erkalten wird mehr Benzol zur Auflösung der Krystalle von Camphenhydrat zugesetzt, die Benzollösung filtriert und mit Wasser zweimal gewaschen. Bei der Destillation der mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat geklärten Lösung fängt man das Benzol bis 150°, dann etwas benzolhaltiges Camphen bis 175° auf. Die folgenden

Fraktionen, welche wegen des immer steigenden Schmelzpunkts des Destillats recht schnell überdestilliert werden mußten, zeigten das folgende Gewicht, Schmelzp. (Fp.) bzw. Erstarrungspunkt (Ep.):

		Fp.	Ep.
1.	175—180° 11 g fest	—	—
2.	180—190 41 g „	—	—
3.	190—200 79 g „	108°	114°
4.	200—205 120 g „	128°	133—134°
5.	205—207 105 g „	147°	147—148°.

Beim Sublimieren einer Probe der Fraktion 5 wurde eine Substanz in durchsichtigen Tafeln erhalten, die bei 149° schmolz und bei 149—150° erstarrte; höher als 150—151° habe ich den Schmelzp. des Camphenhydrats niemals beobachtet.

Der Siedepunkt des reinen Camphenhydrats liegt bei 206—207,5°. Bei der Anwendung von aktivem Ausgangsmaterial ist der Alkohol aktiv. Aus dem oben aus dem Camphen mit $[\alpha]_D = +12,85$ erhaltenen Camphenhydrochlorid vom $[\alpha]_D^{20} = -6,40^\circ$ wurde ein Camphenhydrat erzeugt, das in 9,749 prozentiger Benzollösung ($\alpha_D^{20} = 0,8874$) die Drehung $\alpha_D^{20} = -0,25^\circ$ zeigte, woraus $[\alpha]_D = -2,89^\circ$ folgt.

Bei den obigen Angaben ist es auffallend, daß der Erstarrungspunkt immer etwas höher als der Schmelzpunkt liegt. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß auch die höheren Fraktionen etwas Camphen, wenn auch nur in minimaler Menge, enthalten. Dieses entweicht als leichter flüchtig, unter Trübwerden des durch Destillation erhaltenen, zähen und amorphen Camphenhydrats beim mehrtägigen Liegen an der Luft.

Da bei der Destillation des rohen Camphenhydrats mit Wasserdampf ein nicht unbeträchtlicher Teil in dem Kondenswasser aufgelöst wird, empfiehlt sich auch folgendes Verfahren zur Reinigung desselben. Man löst das beim Rühren erhaltene scharf abgesaugte und mit Wasser gewaschene Produkt in etwas mehr als dem gleichen Volum Benzol, läßt Wasser und unorganische

Produkte absitzen und destilliert das Benzol ab, wobei nur etwa 100 g der Lösung auf einmal verarbeitet werden. Nach dem Entfernen des größten Teils des Benzols nimmt man die folgenden Fraktionen auf:

105—157°	6 g (Camphen 2 g + Benzol 4 g)
157—180	5 g (meistens Camphen)
180—200	9 g fest
200—207	19 g „
Rückstand	3 g „

Wird die Lösung abgekühlt, nachdem die Temperatur auf 105° gestiegen ist, so krystallisiert der größte Teil des Camphenhydrats, indes mit niedrigem Schmelzpunkt, aus. Am besten reinigt man es jedoch durch Destillation und nachheriges Sublimieren.

0,1206 g gaben 0,3436 CO₂ und 0,1288 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O	Gef.
C	77,92	77,70
H	11,69	11,86

In Alkohol und Holzgeist ist das Camphenhydrat leicht löslich. Beim Versetzen mit Wasser fällt es zunächst als dickes Öl aus, welches erst allmählich erstarrt (Unterschied vom Borneol und Isoborneol).

Durch das *Verhalten gegen Salpetersäure* läßt sich das Camphenhydrat von den letztgenannten Isomeren unterscheiden. Folgendes wurde beim Übergießen von 0,1 g der Substanzen mit 2 ccm der Säure (d = 1,4) gefunden (auch das Verhalten des Camphens wurde zum Vergleich geprüft):

1. *Champhenhydrat*: Es entsteht sogleich eine milchige Trübung. Beim Erhitzen fast auf den Siedepunkt der Säure tritt zuerst eine orangegelbe Färbung auf, später kocht die Säure unter Entwicklung roter Dämpfe auf. Auf Wasserzusatz und Neutralisieren mit Natronlauge wird eine orangegelbe Lösung erhalten.

2. *Borneol* (natürliches l-Borneol). Die Lösung bleibt klar, beim Erwärmen treten früher als bei 1. rote Dämpfe, sowie eine gelbe (nicht orangegelbe) Färbung

auf. Bei stärkerem Erhitzen wird die Reaktion nicht energischer. Beim Verdünnen mit Wasser farblose Lösung, auch auf Zusatz von Natronlauge. Deutlicher Camphergeruch bemerkbar.

3. *Isoborneol* (synthetisches). Die Flüssigkeit wird wie bei 1. trübe und färbt sich beim Erwärmen schwach orangegelb. Eine rapide Entwicklung roter Dämpfe, wie bei 1., tritt nicht ein. Nach dem Verdünnen und Neutralisieren mit Natronlauge ist die Lösung gelb, jedoch schwacher gefärbt als bei 1.

4. *Camphen*. Die Flüssigkeit bleibt klar, wird beim Erhitzen rotgelb und entwickelt, häufig ganz plötzlich, reichliche Mengen roter Dämpfe. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren entsteht eine kräftig rotgelbe Lösung.

Das Verhalten des Camphenhydrats gegen konz. Salpetersäure ähnelt also völlig dem des Camphens. Der Alkohol wird offenbar zunächst durch die Säure in Camphen verwandelt.

Die *Spaltung beim Kochen mit Eisessig* ist für das Camphenhydrat sehr charakteristisch. 20 g des Alkohols wurden mit 50 g Eisessig übergossen, wobei er sich auflöste. Beim Erhitzen trat schon bei niedriger Temperatur Trübung ein, und eine Schicht sammelte sich auf der Flüssigkeit, welche nachher 3 Stunden lang gekocht wurde. Nach dem Zusatz von Wasser, Waschen mit Sodalösung usw. wurde eine Flüssigkeit erhalten, die zu $\frac{7}{8}$ vor 165° , und nur zu $\frac{1}{8}$ bei $165\text{--}210^{\circ}$ überging. Die letzten Tropfen rochen deutlich nach Isobornylacetat, welches wohl sekundär aus dem Camphen entstanden war. Bei erneuter Destillation ging das Camphen bei $159\text{--}162^{\circ}$ vollständig über. Es zeigte den Schmelzpunkt $45\text{--}46^{\circ}$.

Einwirkung von Acetanhydrid und Na-Acetat auf Camphenhydrat. 20 g des letztgenannten, 40 g Acetanhydrid und 10 g trocknes Na-Acetat wurden 2 Stunden

gekocht, dann Wasser zugegeben und unter Umschütteln erhitzt, Natriumchlorid wurde zugesetzt, das Öl in der Wärme separiert, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Erhalten wurden 17 g eines bei gewöhnlicher Temperatur festen Körpers, der bei $159,5^{\circ}$ zu sieden begann und größtenteils bei $160\text{--}161^{\circ}$ übergang. Bis 165° wurden 12 g, bei 165 bis 180° 3 g aufgenommen. Rückstand über 180° 2 g, der mit alkoholischem Kali verseift und nach dem Isolieren auf Ton gestrichen wurde, wobei 0,9 g eines festen, nach Isoborneol riechenden Körpers erhalten wurden, der, aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert, schneeähnliche Aggregate vom Schmelzp. 211 bis 212° (im zugeschmolzenen Rohr) lieferte und folglich Isoborneol war.

Das bis 180° übergehende Camphen gab beim Umdestillieren eine bei $159\text{--}162^{\circ}$ siedende Fraktion, die, nochmals destilliert, bei $159\text{--}161^{\circ}$ übergang und bei $44\text{--}45^{\circ}$ schmolz.¹⁾

1,7004 g des Kohlenwasserstoffs, in Benzol zu 16,8002 g aufgelöst ($p = 10,12$ Proz.; $d_{20}^{20} = 0,8765$), drehten im 1-dcm-Rohr $\alpha_D = +1,12^{\circ}$; daraus erhält man $[\alpha]_D^{20} = +12,63^{\circ}$.

Das sind also ziemlich genau dieselben Konstanten ($[\alpha]_D = +12,85$), welche das als Ausgangsmaterial angewandte Camphen gezeigt hatte, das über sein Hydrochlorid in das Camphenhydrat verwandelt worden war (vgl. auch den theoretischen Teil).

Für das regenerierte, offenbar sehr reine Camphen

¹⁾ Über den Schmelzpunkt des Camphens liegen in der Literatur die verschiedensten Angaben vor, die zwischen 38° und 54° und sogar darüber variieren. Meiner Erfahrung nach ist 46° der richtige Schmelzpunkt für das inaktive, $50\text{--}51^{\circ}$ für das aktive Terpen. In den von mir öfters erhaltenen, höher schmelzenden Präparaten habe ich immer Isoborneol, welches offenbar isomorph mit Camphen ist und den Schmelzpunkt erhöht, bzw. Borneol aufgefunden. Niedriger schmelzende, z. B. aus ätherischen Ölen isolierte Proben, sind anderweitig verunreinigt.

erhielt Herr Dr. J. Helle, dem ich diese sowie die folgenden optischen Bestimmungen verdanke, außerdem folgende Konstanten, welche die Identität mit gewöhnlichem Camphen ergaben:

$$d_{20}^{20} = 0,8531; \quad n_D^{20} = 1,45952, \text{ woraus } MR = 43,62:$$

$$\text{Berechnet } MR = 43,53.$$

Hier schließe ich außerdem die Konstanten desjenigen Camphens an, welches bei der Camphenhydratdarstellung aus Camphenhydrochlorid (s. o.) entstanden war.

$$\begin{aligned} \text{Siedep. } 159,5-160,5^\circ; \text{ Schmelzp. } 43-44^\circ; d_{20}^{20} &= 0,8579. \quad 1,2066 \text{ g} \\ \text{Substanz, mit Benzol zu } 12,0280 \text{ g aufgelöst (p} &= 10,032 \text{ Proz.),} \\ \text{zeigte } d_{20}^{20} &= 0,8766, \quad \alpha_D^{20} = +0,96^\circ, \text{ woraus } [\alpha]_D = +10,92^\circ. \end{aligned}$$

Also auch hier eine fast völlige Übereinstimmung der Konstanten.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Camphenhydrat.

20 g des Alkohols wurden in 20 g Benzol aufgelöst und trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, bis keine Einwirkung mehr zu bemerken war. Unter dem Benzol war eine ziemlich bedeutende wäßrige Schicht entstanden. Die mit Wasser gewaschene Benzollösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, und der Rückstand auf einem Tonteller an der Luft liegen gelassen. Ausbeute 22 g. Das aus Chlorwasserstoff-Methylalkohol umkrystallisierte Produkt bildete sechsseitige Blätter bzw. Sternchen, welche, von der Seite in der Flüssigkeit angesehen, X-artige Gebilde darstellten, was darauf beruht, daß die Krystalle aus zwei konkav zusammengewachsenen Kränzen von sechsseitigen schalförmigen Sternchen bestehen. Der Schmelzpunkt war, nach einigem Sintern von 149° an, $151-153,5^\circ$.

$$\begin{aligned} 2,3516 \text{ g Substanz, welche mit Benzol zu } 23,4194 \text{ g Lösung} \\ \text{aufgelöst waren (p} = 10,041 \text{ Proz.), zeigten } d_{20}^{20} &= 0,8893 \\ \text{und } \alpha_D^{20} &= -0,58^\circ, \text{ woraus } [\alpha]_D = -6,495 \text{ erhalten wurde.} \end{aligned}$$

Bei der Verwandlung von Camphen in das Hydrochlorid findet also eine Umkehrung des Zeichens der

Drehung statt; das daraus erhaltene Camphenhydrat behält dann dasselbe Zeichen, welches aber bei der Wasserabspaltung wieder zu dem umgekehrten (ursprünglichen) des Camphens zurückkehrt. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff geht also das Camphenhydrat in dasselbe Camphenhydrochlorid ($[\alpha_D = -6,495$ statt $-6,402$) über, woraus der Alkohol ursprünglich entstanden war.

Unter diesen Umständen ist die Annahme gegenseitiger Umlagerungen in folgender Reihe von Verbindungen:

ziemlich wenig wahrscheinlich (vgl. den theor. Teil).

Verwandlung von Camphenhydrat in Isoborneol.

30 g Camphenhydrat wurden in eine Flüssigkeit eingeführt, erhalten durch Zusatz von 0,5 ccm Wasser zu 4 g konz. Schwefelsäure und Zugabe von 80 g Eisessig (98,7 Proz.) zu der Mischung. Dadurch wurde eine Lösung erhalten, welche der bei der Bertramschen Reaktion überhaupt gebrauchten ungefähr gleich zusammengesetzt war. Der Alkohol löste sich zunächst auf, nach ein paar Minuten trat aber Trübung ein, die sich bald beim Umschütteln — Selbsterwärmung wurde dabei nicht beobachtet — zu einer oberen Schicht absetzte, welche etwa $\frac{2}{5}$ der Flüssigkeitsmenge ausmachte. Beim Erhitzen im Wasserbade löste sich diese Schicht wieder auf, sobald $50-60^\circ$ erreicht worden war; ließ man die Lösung dann wieder erkalten, so fand, wenigstens noch nicht bei $20-25^\circ$, kein neues Trübwerden statt. Nach dem üblichen Erwärmen während 3 Stunden auf 60 bis 70° war die Flüssigkeit nur wenig gefärbt. Sie wurde mit Kochsalzlösung gefällt, mit Natronlauge gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Dabei wurden 36 g (theor. 38,2 g für $C_{10}H_{17}.O.C_2H_5O$) einer nach Iso-

bornylacetat riechenden Flüssigkeit erhalten, von der eine Probe beim Destillieren eine Anfangstemperatur des Siedens von $180\text{--}190^\circ$ zeigte, so daß keine oder nur höchstens minimale Mengen von Camphen vorhanden waren. Der Estergehalt wurde zu 93,0 Proz. gefunden. Bei der Verseifung erhielt man aus 15 g des Öles 12 g einer farblosen Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei $211\text{--}212^\circ$ im geschlossenen Rohr schmolz und daher gewöhnliches Isoborneol war.

Die bei der Bildung des Isobornylacetats auftretenden Erscheinungen berechtigen zu dem Schluß (vgl. theor. Teil), daß sie über primär entstandenes Camphen geht.

*Camphenhydrat aus dem Camphen des sibirischen
Fichtennadelöles.*

Das angewandte Camphen war von Dr. J. Helle durch mehrmalige Oxydation der Pinen-Camphenfraktion dieses ätherischen Öles, wobei das Pinen leichter angegriffen wird, dargestellt, sowie durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt worden. Derselbe hat auch die Umwandlung des Camphens in den Alkohol sowie die zugehörigen physikalischen Bestimmungen ausgeführt.

Das Camphen sott, über Natrium destilliert, größtenteils bei $159\text{--}159,5^\circ$ und schmolz bei $47\text{--}48^\circ$. $d_{20}^{20} = 0,8548$, $\alpha_D^{20} = -76,33^\circ$, woraus $[\alpha]_D^{20} = -89,29$. $n = 1,45952$, woraus $MR = 43,54$, berechnet $MR = 43,53$.

Zur Darstellung des Hydrochlorids wurde der flüssige, bei $159\text{--}160^\circ$ siedende Teil angewandt, für den $d_{15}^{15} = 0,8728$, $\alpha_D = -66,3^\circ$ und $[\alpha]_D = -75,96^\circ$ bestimmt wurde. Dieses Produkt wurde in seinem vierfachen Gewicht Methylalkohol gelöst und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Das auskrystallisierte Hydrochlorid wurde abgesaugt, zwischen Papier getrocknet und an der Luft liegen gelassen. Der Schmelzpunkt lag nachher im zugeschmolzenen Rohr bei 137° ; nach Umkrystallisieren aus Benzol bei $149\text{--}150^\circ$.

2,6478 g wurden in Benzol zu einer 13,1092 g wiegenden Lösung aufgenommen: $p = 20,19$ Proz.; $d_{15}^{15} = 0,9058$; $\alpha_D = +8,66^\circ$; $[\alpha]_D = +47,33^\circ$.

Dieses Hydrochlorid wurde mit 3 prozentiger Kalilösung, wie oben angegeben, erst bei 60°, dann bei 80° turbinert, das Produkt in gewöhnlicher Weise durch Destillieren gereinigt und die Fraktion 196—207° des erhaltenen Camphenhydrats sublimiert.

1,4826 g desselben wurden zu 14,7280 g Benzollösung gelöst: $p = 10,067$ Proz.; $d_{20}^{20} = 0,8860$; $\alpha_D^{20} = -0,12^\circ$, woraus $[\alpha]_D = -1,35$. n_D^{20} für die Lösung = 1,49595 (für das angewandte Benzol $d_{20}^{20} = 0,8752$ und $n_D^{20} = 1,49889$). Hieraus erhält man $MR = 44,45^\circ$, berechnet für $C_{10}H_{18}O$: $MR = 45,45$.

Zur Wasserabspaltung wurden 7,5 g des Camphenhydrates mit 15 g Eisessig und 2 g Natriumacetat 1 Stunde gekocht. Nachher wurde mit Natronlauge neutralisiert und mit Dampf destilliert, das Camphen in Äther aufgenommen und über Natrium destilliert. Der Siedepunkt bei 766 mm lag bei 161—163°, der Schmelzpunkt bei 49,5—51°.

1,67 g des Camphens wurden zu 16,5848 g Benzollösung gelöst: $p = 10,074$ Proz.; $d_{20}^{20} = 0,8773$; $\alpha_D^{20} = -6,72^\circ$, woraus $[\alpha]_D^{20} = -76,04^\circ$.

Die Drehung des als Ausgangsmaterial angewandten Camphens war, wie oben angegeben, $[\alpha]_D = -75,96^\circ$.

Man sieht wieder, daß durch die Verwandlung des natürlichen stark aktiven Materials über das Camphenhydrochlorid in das Camphenhydrat und zum Camphen zurück keine Veränderung in dem Drehungsvermögen eintritt, weshalb Umlagerungen bei diesen Umwandlungen ausgeschlossen scheinen. Beim Übergang in das Hydrochlorid tritt eine starke Umkehrung des Zeichens ein. Beim Arbeiten mit linksdrehendem, natürlichem Material ist dagegen die Drehung des Camphenhydrats fast gleich Null.

Verhalten des Camphenhydrochlorids gegen alkoholisches Kali. Um nachzuweisen, ob im rohen Camphenhydrochlorid irgend ein schwerer verseifbares Chlorid vorhanden wäre, wurden 10 g desselben mit einer Lösung von 7 g Kali in 50 g 96 prozentigem Alkohol 4 Stunden lang gekocht. Aus der mit Kochsalzlösung stark ver-

dünnten Lösung wurde das Unlösliche in Äther aufgenommen und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers destilliert. Dabei ging das allermeiste vor 180° über. Bei höherer Temperatur ging wenig eines Öles über, welches allerdings eine Chlorreaktion zeigte, aber auch mit Camphenhydrat gemischt war, da es danach roch.

Wie aus dem im theor. Teil angegebenen Diagramm hervorgeht, wird das Camphenhydrochlorid auch von schwächerem, überschüssigem alkoholischem Kali in etwa 17 Stunden fast vollständig zerlegt.

II. Das Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem Borneol.

Als Rohmaterial wurde zunächst ein von der *Fabrik Griesheim* bezogenes d-Borneol angewandt, welches als synthetisch bezeichnet worden war. Es krystallisierte in großen Tafeln und hatte den Schmelzp. $202-203^{\circ}$. Seine 10,091 prozentige Benzollösung, deren Dichte $d_{20}^2 = 0,8866$ war, drehte im 1-dcm-Rohr $+1,96^{\circ}$, woraus $[\alpha]_D = +21,91^{\circ}$. Da reines d- bzw. l-Borneol (in Alkohollösung) eine Drehung von etwa $37,6$ hat, so enthielt das angewandte Material auch etwas von der inaktiven Form.

Das Chlorid wurde nach Wallach¹⁾ mittelst Phosphorpentachlorid dargestellt. Das Produkt ließ sich aus Methylalkohol, welcher etwas Chlorwasserstoff gelöst enthielt, unter Erwärmen auflösen. Beim Erkalten schieden sich zuerst hexagonale schneeähnliche Formen aus, die bald in kleine reguläre sechseckige Blättchen übergingen. Nach dem Streichen auf Ton und kurzem Evakuieren schmolz die Verbindung, die nicht klebrig war, bei $157-158^{\circ}$.

Ein zum Vergleich aus Camphen frisch dargestelltes Camphenhydrochlorid zeigte sich, wenn es genau in derselben Weise wie das obige Produkt behandelt wurde,

¹⁾ Diese Annalen **230**, 231 (1885).

in HCl-Methylalkohol leichter löslich. Auch hier wurden zunächst hexagonale schneekrystallähnliche Gebilde erhalten, welche später teilweise in reguläre Sechsecke verwandelt wurden. Nach dem Absaugen und Evakuieren war aber der Schmelzpunkt nur 148° , außerdem war das Produkt zähe und klebrig, wie Pinenhydrochlorid. Nach der zweiten Krystallisation aus demselben Lösungsmittel hatte sich der Schmelzpunkt auf 153° bis 154° erhöht und das Präparat war etwas weniger klebrig. Nochmals umkrystallisiert, schmolz es aber wieder niedrig (bei 145°). — Durch Umkrystallisieren läßt sich also die Identität der beiden Chloride $C_{10}H_{17}Cl$ nicht feststellen. Zu bemerken ist nämlich, daß das Chlorid aus dem Borneol, auch beim zweimaligen Umkrystallisieren aus HCl-Alkohol, niemals unter 157° schmolz.

142 g des rohen Chlorids wurden dann unter Zusatz von 40 g Benzol mit 32 g Kali, in 2 Liter Wasser gelöst, zuerst 6 Stunden lang bei 60° , dann 27 Stunden lang bei 80° kräftig umgerührt. Zur Verarbeitung wurde das Produkt, wie früher, in Benzol aufgelöst. Diese Lösung blieb dann aus verschiedenen Gründen mehr als $\frac{1}{2}$ Jahr und z. T. bei Sonnenwärme stehen. Als sie schließlich verarbeitet wurde, war das Camphenhydrat zum großen Teil in Camphen zerlegt worden. Bei der Destillation wurden nämlich folgende Fraktionen erhalten: 1. $158\text{—}163^{\circ}$ 63 g, 2. $163\text{—}180^{\circ}$ 24 g, 3. 180° bis 196° 4 g, 4. $196\text{—}200^{\circ}$ 1 g.

Bei zweimaligem Destillieren der Fraktionen 1 und 2 resultierte fast nur Camphen vom Schmelzp. $51\text{—}52^{\circ}$. Die Fraktionen über 180° sowie der Rückstand waren stark chlorhaltig, woraus hervorgeht, daß das Rohmaterial kleinere Mengen eines schwerer zersetzlichen Chlorids enthält. Die Fraktion 4 war in Äthylalkohol leicht löslich und wurde daraus als bald erstarrendes Öl abgeschieden. Der Schmelzpunkt nach dem Streichen auf Ton war $162\text{—}163^{\circ}$. Es liegt also weder Camphenhydrat noch Camphenhydrochlorid oder das Ausgangs-

material vor. Auch die Fraktion 3 gab, ähnlich behandelt, ein höher (bei 154—162°) schmelzendes Produkt von starkem Chlorgehalt.

Ein zweiter Versuch wurde angestellt mit l-Borneol aus sibirischem Fichtennadelöl, Schmelzp. 203—204°, dessen 10,059 prozentige Lösung in Benzol ($d_{20}^{20} = 0,8860$), bei $l = 1$, $\alpha_D = -3,28$ g ergab, woraus $[\alpha]_D = -36,80^\circ$. 200 g desselben wurden wie oben in das Hydrochlorid verwandelt, wovon dann 80 g zusammen mit 25 ccm Benzol sowie 20 g Kali und 1 Liter Wasser 8 Stunden bei 60°, sowie nach Zusatz von 10 g in 10 g Wasser aufgelöstem Kali weitere 25 Stunden bei 80° stark turbiniert wurden. Das in mehr Benzol gelöste Produkt wurde nach dem Filtrieren destilliert, wobei nach dem Entfernen des Benzols folgende Fraktionen erhalten wurden:

155—170° 1,5 g (flüssig),	196—206° 22 g (fest),
170—180° 4,5 g (fest),	Rückstand 1,5 g (flüssig).
180—196° 12 g („),	

Camphen war also fast gar nicht entstanden. Sämtliche Fraktionen zeigten deutliche, die höheren eine kräftige Chlorreaktion. Auch in dem angewandten Rohprodukt war also ein schwer angreifbares Chlorid vorhanden. Die Fraktion 196—206° wurde zweimal sublimiert. Dabei wurde ein chlorfreies Produkt erhalten, welches bei 148—149° schmolz, bei 149—150° erstarrte und sämtliche Eigenschaften des Camphenhydrats zeigte. Dieser Alkohol ist also, wie bei dem Camphenhydrochlorid, das normale Produkt der Alkalihydrolyse.

Das als Rohmaterial angewandte Chlorid zeigte in 20 prozentiger Benzollösung, bei $l = 1$ und $d = 0,8778$, eine Drehung $\alpha_D = +3,98^\circ$, woraus $[\alpha]_D = +22,7$. Für das Camphenhydrat wurde die Drehung leider nicht bestimmt.

Um die Eigenschaften des dem als Rohmaterial angewandten Chlorid entsprechenden Camphens kennen zu lernen, wurden 25 g des Chlorids mit ebensoviel Anilin gemischt. Nach einiger Zeit trat unter Selbsterwärmung

durch Bildung von Anilinhydrochlorid Erstarren ein. Bei nachheriger Destillation, bis die übergelenden Dämpfe 180° zeigten, Auflösen des Anilins in verdünnter Schwefelsäure, Waschen mit heißem Wasser und Trocknen mit Calciumchlorid wurden 16,5 g eines Camphens erhalten, das bei $47-48^{\circ}$ schmolz und bei $158-161^{\circ}$ siedete. Die Drehung α_D in 20 prozentiger benzolischer Lösung ($d = 0,8800$) betrug $-13,1^{\circ}$ bei $l = 1$, woraus $[\alpha]_D = -74,43^{\circ}$. Das Camphen war schwach chlorhaltig und der Rückstand zeigte stärkere Chlorreaktion. Daraus geht hervor, daß das dem Rohprodukt beigemengte beständigere Chlorid auch beim Destillieren mit Anilin, wenigstens z. T. intakt bleibt. Daß die Chlorreaktion nicht etwa von mitdestilliertem Chlorhydrat des Anilins herrührt, wurde durch Schütteln des geschmolzenen Camphens mit heißem Wasser gezeigt, wobei jede Reaktion auf Chlor im letzteren ausblieb.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Chlorid aus l-Borneol. 50 g des Chlorids wurden in 450 ccm 5 prozentigem alkoholischen Kali gelöst und damit 18 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Kaliumchlorids ließ man die Lösung weitere 24 Stunden stehen, wobei nunmehr nur wenig Kaliumchlorid auskristallisierte. Auf Zusatz einer gleichen Menge Eis, Separieren des abgeschiedenen Öls und Waschen desselben mit Wasser wurde das Produkt größtenteils fest und wog 25 g, woraus beim Filtrieren 13 g feste Substanz (A) resultierten; das Öl (B) war zähflüssig, beide chlorhaltig. Beim Vermischen mit der gleichen Menge Anilin, welches mit Camphenhydrochlorid in einigen Stunden erstarrt, und längerem Stehen wurde A nach 10 Tagen, B noch nicht in 2 Wochen fest.

Auch in der angegebenen Weise ließ sich also das Vorhandensein eines schwerer als das Camphenhydrochlorid zerlegbaren Chlorids diagnostizieren.

III. Das Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem Isoborneol.

Als Rohmaterial zur Darstellung des Chlorids wurde ein technisches Isoborneol angewandt, welches aus Petroläther zweimal umkrystallisiert worden war. Sein Schmelzpunkt lag dann bei $201-203,5^{\circ}$. Daraus wurde nach der Methode Wallachs für Borneol¹⁾, unter guter Kühlung, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die petrolätherische Lösung der zugehörige Chloräther erhalten. 100 g des rohen Chlorids, welches nach Umkrystallisieren aus chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr, nach einigem Sintern von 149° an, bei $153-155^{\circ}$ schmolz, wurden in 25 Benzol gelöst und zunächst bei 60° 9 Stunden lang mit einer Lösung von 24 g Kali in 1200 ccm Wasser, dann, nach Zugabe von 12 g in wenig Wasser gelöstem Kali, 27 Stunden bei 80° stark umgerührt. Nach dem Zusatz von mehr Benzol, um das Produkt völlig aufzulösen, einigem Stehen und nachherigem Filtrieren wurde destilliert. Nach dem Entfernen des Benzols stieg die Temperatur bald auf 160° , nachher langsamer und offenbar, ohne daß eine Spaltung etwa gebildeten Camphenhydrats in Camphen und Wasser stattfand. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

1. $155-165^{\circ}$. . .	15,0 g	4. $180-196^{\circ}$. . .	3,5 g
2. $165-170^{\circ}$. . .	15,5 „	5. $196-214^{\circ}$. . .	5,5 „
3. $170-180^{\circ}$. . .	6,0 „	Rückstand . . .	4,0 „

Auffallend war die starke Chlorreaktion in allen Fraktionen, besonders in der letzten. Eine Abspaltung von Chlorwasserstoff konnte jedoch erst bei 212° beobachtet werden.

Bei erneuter Destillation der Fraktionen 1—3 über Natrium wurde ein bei $159-160^{\circ}$ siedendes Camphen erhalten (Schmelzp. $50-51^{\circ}$). Die Fraktionen 2 und 3 gingen fast vollständig in dasselbe über. Beim Umkrystallisieren der Fraktion 5 aus Petroläther erhielt

¹⁾ Diese Annalen 230, 231 (1885).

man zunächst ein bei 168° schmelzendes Produkt, das wahrscheinlich aus Isoborneol bestand. Durch Sublimieren wurden niedriger schmelzende Produkte erhalten. Der am schwierigsten flüchtige Teil war der reinste. Beim Umsublimieren wurde daran der Schmelzp. 146° beobachtet, doch war in der Substanz noch ziemlich viel Chlor vorhanden. Der Rückstand von der Destillation erstarrte teilweise. Nach Verrühren mit Petroläther und Streichen auf Ton wurde eine Masse vom Schmelzp. etwa $144\text{--}146^{\circ}$ erhalten, die auch nach Umkrystallisieren aus Petroläther (Schmelzp. $146\text{--}147^{\circ}$) Chlorreaktion zeigte. Die Mutterlauge verdunstete unter denselben Erscheinungen wie eine Lösung des Camphenhydrats, welches hier vorliegen dürfte, allerdings nur in kleiner Menge und mit einem Chlorid verunreinigt. Die erhaltene kleine Menge erlaubte nicht eine Bestimmung der optischen Konstanten.

Für das als Rohmaterial angewandte Isoborneol, das Chlorid und das erhaltene Camphen bestimmte Hr. Dr. J. Helle die Drehung:

Isoborneol: Schmelzp. $201\text{--}203,5^{\circ}$, Erstarrungspunkt 203° . 1,9444 g wurden zu einem Gewicht von 19,3544 g in Benzol gelöst; $p = 10,046\%$, $d_{20}^{20} = 0,8865$; $\alpha_D = -0,15^{\circ}$, woraus $[\alpha]_D = -1,68^{\circ}$.

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$: Schmelzp. $153\text{--}155^{\circ}$. 1,8170 g Substanz in 18,0560 g Benzollösung hatte $p = 10,063$ Proz.; $d_{20}^{20} = 0,8904$ $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$.

Camphen: Siedep. $159\text{--}160^{\circ}$; Schmelzp. $50\text{--}51^{\circ}$. 1,9302 g Substanz in 19,2622 g Benzollösung hatte $p = 10,02$ Proz.; $d_{20}^{20} = 0,8770$. $\alpha_D = -0,4$, $[\alpha]_D = -0,45^{\circ}$.

Ein zweiter ähnlicher Versuch zur Überführung des aus Isoborneol erhaltenen Chlorids in Camphen verlief dem obigen ganz ähnlich. In diesem Falle gelang es, aus einer um 200° siedenden Fraktion durch Umkrystallisieren aus Petroläther eine kleine Menge eines bei $200\text{--}201^{\circ}$ schmelzenden Körpers von dem Geruch und der Krystallform des Isoborneols zu isolieren. Da aber letzteres in dem rohen Chlorid als unzersetzt Rohmaterial zugegen

sein könnte, lege ich diesem Umstande kein weiteres Gewicht bei.

Bei der Behandlung von 50 g rohem Isobornylchlorid mit einer 5prozentigen alkoholischen Kalilösung, wie unter dem Chlorid aus Borneol (s. oben) angegeben, verhielt sich die Substanz wie letzteres. Das mit Eis ausgefällte Produkt war fest. Es enthielt viel Camphen und ergab bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther schließlich ein bei 151—152° schmelzendes Produkt, welches 11,5 Proz. Chlor enthielt (berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$ 21,60 Proz.) und folglich ein Gemisch war. Das Chlor in dem beigemengten Chlorid ist offenbar stärker gebunden als in dem Camphenhydrochlorid, bzw. seinem Hauptbestandteil, indem es auf Zusatz von Anilin bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen nicht erstarrt, und auch nach Kochen während einer Minute nicht zerlegt wird.

Folglich würde das Chlorid aus dem Isoborneol, aus seinem Verhalten gegen 2prozentige wäßrige Kalilauge bei 60—80° unter Umrühren zu schließen, wobei es größtenteils in Camphen und Chlorwasserstoff zerlegt wird, hauptsächlich aus dem β -Camphenhydrochlorid bestehen. Beim Stehen mit alkoholischem Kali zeigt sich ferner, daß es aber kleinere Mengen eines beständigeren Chlorids enthält.

IV. Das Pinenhydrochlorid.

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß das Pinenhydrochlorid — es wurde eine aus Alkohol umkrystallisierte, bei 125° schmelzende Substanz angewandt — bei unter 100° liegenden Temperaturen von 2prozentiger Alkalilauge bzw. Kalkmilch fast gar nicht affiziert wird, wurden folgende Versuche bei höherer Temperatur ausgeführt.

1. 100 g Chlorid wurden mit einer aus 100 g gebranntem Kalk und 2 Liter Wasser bereiteten Kalkmilch 8 1/2 Stunden lang bei 135° im Autoklaven unter Um-

rühren erhitzt. Beim Destillieren mit Wasserdämpfen ging zunächst ein Öl, später ein fester Körper langsam über. Der feste Körper war stark chlorhaltig. Beim Destillieren des Öls, um einen event. Camphengehalt darin zu konstatieren, stieg die Temperatur rasch auf 170° (bis dahin destillierten nur 1,5 g), bei $170\text{--}190^{\circ}$ gingen 7 g, bei $190\text{--}196^{\circ}$ 2,5 g, bei $196\text{--}203^{\circ}$ 9 g, bei $203\text{--}206^{\circ}$ 8 g über; der Rückstand wog 4 g. Sämtliche Fraktionen waren fest. Der Chlorgehalt der Fraktion $196\text{--}203^{\circ}$ war nur 0,85 Proz., was eine ziemlich vollständige Reaktion anzeigte.

2. 100 g Pinenhydrochlorid, 50 g Kali und 2 Liter Wasser wurden 12 Stunden bei 135° ähnlich umgerührt. Das Produkt war stark chlorhaltig.

Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde bei einem neuen Versuch eine gleiche Menge Alkohol wie das angewandte Chlorid zugegeben. Bei 135° wurde zwar die Umsetzung beschleunigt, sie war aber nicht vollständig. Die Temperatur wurde daher gegen Ende der Operation erhöht. Von mehreren Versuchen wird folgender angeführt:

3. Das angewandte Pinenhydrochlorid (aus amerikanischem Terpentinöl) war durch zweistündiges Kochen mit starkem alkoholischem Alkali, Absaugen, Trocknen und Umkrystallisieren, erst aus wenig Petroläther, dann aus Alkohol, gereinigt worden (Schmelzp. 126°). 200 g desselben, 200 g Alkohol und 30 g Benzol wurden mit einer aus 200 g CaO mit 1600 ccm Wasser bereiteten Kalkmilch zunächst 8 Stunden bei 135° , dann 15 Stunden bei 150° kräftig gerührt. Das Rohprodukt war dann chlorfrei. Es wurde direkt mit Wasserdampf destilliert, das trübe ölige Produkt separiert, mit Kochsalzlösung zweimal gewaschen und mit Calciumchlorid schnell durchgeschüttelt, wobei es wasserklar wurde. Beim Destillieren trübte sich die Flüssigkeit, sobald das Benzol größtenteils übergegangen war, von etwa 130° an durch etwas abgeschiedenes, gelöst gewesenes Chlorcalcium.

Die heiße Flüssigkeit wurde folglich in einen mit drei Kugeln versehenen Destillierkolben hineinfiltriert und destilliert, wobei folgende Fraktionen aufgenommen wurden:

1. 130—160° 4 g (benzolphaltig)	5. 200—206° (fest) . . . 25 g
2. 160—170° 12 g (fest; riecht camphenartig)	6. 206—209° „ . . . 32 g
	Rückstand 12 g
3. 170—186° 5 g (fest)	107 g
4. 186—200° 17 g „	

Die verhältnismäßig ungünstige Ausbeute ist auf die Löslichkeit des Camphenhydrats in Wasser bei der Dampfdestillation, besonders in Gegenwart von Alkohol, zurückzuführen.

Die Fraktionen 2 und 3 wurden viermal umdestilliert, wobei etwa 10 g Camphen vom Siedep. 159,5—161° (bei 756 mm Luftdruck) und Schmelzp. 40—41° erhalten wurden. Von dem ganzen Destillat bestehen nur 12, höchsten 15 g aus dem Kohlenwasserstoff, was 7—9 Proz. der bei der Chlorwasserstoffabspaltung theoretisch möglichen Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff beträgt.

Die höheren Fraktionen, besonders die über 200° siedenden, enthalten etwas von einem Öl, von dem sie durch Pressen zwischen Papier größtenteils befreit werden können. Dabei wurden 48 g von rohem festem Alkohol erhalten, der nach dem Sublimieren bei 149—150° schmilzt. Mit Camphenhydrat aus Camphenhydrochlorid gemischt, blieb der Schmelzpunkt bei 149—150° unverändert stehen. Es liegt hier also dasselbe Camphenhydrat wie früher vor, was auch aus seinem ganzen Verhalten (s. u.) hervorgeht.

Die Ausbeute an Rohalkohol beträgt rund 40 Proz., jedoch sind in demselben andere Alkohole vorhanden, wie Borneol und Isoborneol, sowie ein gelblich gefärbter, flüssiger Alkohol, welcher bei etwa 215° siedet und einen angenehmen, an die Blüten des *Prunus padus* erinnernden Geruch zeigt. Außerdem scheint das über 215° siedende Öl etwas Terpeneol zu enthalten.

Die Bestimmung der folgenden optischen Konstanten verdanke ich wieder Hrn. Dr. J. Helle:

Das als Ausgangsmaterial angewandte gereinigte Pinenhydrochlorid (Schmelzp. 126°): 1,8820 g in 18,8620 g einer Lösung in Benzol, von $p = 9,978$ Proz. und $d_{20}^{20} = 0,8891$, drehten $\alpha_D^{20} = + 0,59^\circ$, woraus $[\alpha]_D = + 6,65^\circ$.

Camphenhydrat daraus: Schmelzp. 149—150°; Siedep. 206 bis 206,5°. 1,1436 g auf 11,3298 g Lösung (in Benzol), von $p = 10,094$ Proz. und $d_{20}^{20} = 0,8868$, drehten $\alpha_D^{20} = - 0,29^\circ$, woraus $[\alpha]_D = - 3,24^\circ$.

Camphen (A), als Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Camphenhydrats erhalten: Schmelzp. 40—41°; Siedep. 159,5 bis 161°. 1,2898 g in 12,0622 g Lösung (in Benzol), von $p = 10,693$ Proz. und $d_{20}^{20} = 0,8758$, drehten $\alpha_D^{20} = + 1,86^\circ$; $[\alpha]_D = + 14,52^\circ$.

Camphen (B) aus dem Camphenhydrat mittelst Essigsäureanhydrid gewonnen: Siedep. 159,5—160°; Schmelzp. 43 bis 44°; $d_{20}^{20} = 0,8542$. 1,2806 g in 12,1044 g Lösung (Benzol), von $p = 10,58$ Proz. und $d_{20}^{20} = 0,8762$, zeigten $\alpha_D^{20} = + 1,43^\circ$, woraus $[\alpha]_D^{20} = + 15,43^\circ$.

Die beiden Camphene können wohl, wenn man in Betracht zieht, daß das Camphen A, wie aus dem niedrigeren Schmelzpunkt hervorgeht, nicht völlig rein ist, als identisch betrachtet werden.

Dies könnte darauf hindeuten, daß das Camphenhydrat als intermediäres Produkt bei verschiedenen Umwandlungen des Pinenhydrochlorids bei höherer Temperatur, wobei Camphen gebildet wird, entsteht.

Das aus dem Pinenhydrochlorid erhaltene Camphenhydrat löst sich in Eisessig auf, beim Erwärmen trübt sich die Lösung und scheidet Camphen ab. Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht, wohl als Oxydationsprodukt des Camphens, Campher, der als Semicarbazon mit dem Schmelzp. 236—238° identifiziert wurde. Folgende etwas ausführlicher beschriebene Versuche wurden mit größeren Mengen dieses Camphenhydrats ausgeführt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. 15 g Alkohol (Fraktion 206—209°) wurden 3 Stunden lang mit 30 g des Anhydrids unter Zusatz von 5 g geschmolzenem Kaliumacetat gekocht. Nach dem Zerlegen des über-

schüssigen Anhydrids wurde das Camphen wie gewöhnlich in einer Ausbeute von 13,5 g isoliert. Es ging beim Destillieren größtenteils (9 g) bei 159—170° über, während 2,5 g bei 170—190° destillierten und 2 g bei 190° im Rückstand blieben. Die erste Fraktion ging bei der zweiten Destillation fast vollständig bei 159,5—160°, die zweite bei 160—162° über; beide zeigten, nochmals zusammen destilliert, den Schmelzpunkt 43—44° (über andere Konstanten siehe oben). Ausbeute 7 g. Aus den Rückständen der drei Destillationen, die nach Isobornylacetat rochen, wurde beim Verseifen mit alkoholischem Kali ein Produkt (1,5 g) erhalten, das bei 212 bis 214° überging und teilweise erstarrte. Nach dem Streichen auf Ton und Umkrystallisieren der nach Borneol riechenden Masse wurden Krystalle erhalten, die entweder Borneol oder Isoborneol waren, welches von beiden, ließ sich nicht entscheiden. Doch deutet die hexagonale Form der schneeähnlichen, in Ligroin ziemlich schwer löslichen Krystalle auf Borneol.

Umwandlung des Camphenhydrats in Isoborneol. 15 g des aus Pinenhydrochlorid erhaltenen Camphenhydrats wurden mit einer Lösung vereinigt, die durch Vermischen von 2 g konz. Schwefelsäure, 0,25 ccm Wasser und 40 g Eisessig bereitet war. Beim Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur wird die Lösung etwas unklar, beim Erwärmen stärker getrübt; bei 50—60° verschwindet die Trübung wieder. Nach dreistündigem Erwärmen auf etwa 60° wurde mit Kochsalz ausgefällt, mit Natriumhydroxyd versetzt, das ausgefällte Öl gewaschen und getrocknet. Gewicht desselben 18,5 g statt 19,1 g der Theorie nach. Das Öl fing über 180° zu sieden an und hatte einen Estergehalt von 86,6 Proz. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali wurde ein nicht völlig fester Körper erhalten, welcher nach Isoborneol und zugleich nach dem Öl mit dem Duft der Blumen von *Prunus padus* roch, welches in den höher siedenden Anteilen des rohen angewandten Camphenhydrats vorhanden ist. Aus 8 g

verseiften Esters wurden nach dem Absaugen der öligen Anteile 4,8 g eines Körpers erhalten, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmelzp. 211—212° und die Krystallform des Isoborneols zeigte.

Camphenhydrat aus stark drehendem Pinenhydrochlorid.

Das Ausgangsmaterial war aus griechischem Terpentinöl mit $[\alpha]_D = +38,4$ bis $39,8^\circ$ und $d_{15}^{15} = 0,860$ dargestellt worden; diese und die folgenden Bestimmungen verdanke ich wieder Hrn. Dr. Helle. Das erhaltene gereinigte *Pinenhydrochlorid* schmolz bei 128 bis 130° und erstarrte bei 127,5°; nach der Sublimation war der Schmelzpunkt fortwährend 128—130°. Eine 10,075 prozentige Lösung des Chlorids in Benzol zeigte $d_{20}^{20} = 0,8902$ und $\alpha_D = +2,59^\circ$, woraus $[\alpha]_D = +28,88^\circ$.

200 g desselben wurden mit 30 g Benzol und 200 g Alkohol genau wie oben im Versuch 5 mit Kalkmilch im Rührautoklaven erst 8 Stunden bei 135°, dann 15 Stunden bei 150° umgerührt. Nach dem Aufarbeiten des Produkts in der früheren Weise stieg die Temperatur nach dem Abdestillieren des Benzols rasch auf 185°. Nachher destillierten folgende Fraktionen, die alle fest waren:

bei 185—200° . . .	12 g	}	bei 206—208° . . .	25 g
„ 200—203° . . .	12 g		Rückstand . . .	3 g
„ 203—206° . . .	18 g			

Der Rückstand zeigte wieder den erwähnten Blumen-geruch. Das Produkt ist offenbar im vorliegenden Falle einheitlicher. Die Fraktion 203—206° wurde durch starkes Pressen zwischen Papier vom Öl befreit und zweimal sublimiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 149 bis 150° stieg.

1,1344 g zeigten in 10,13 prozentiger Benzollösung, für welche $d_{20}^{20} = 0,8876$ erhalten wurde, eine Drehung $\alpha_D^{20} = -1,96^\circ$, woraus $[\alpha]_D = -21,79^\circ$.

Das Camphenhydrat kann folglich stark aktiv auftreten.

Zersetzung durch Essigsäure. 10 g der obigen Fraktion 203—206° wurden anderthalb Stunden mit 20 g Eisessig und 2 g geschmolzenem Natriumacetat gekocht. Das wie gewöhnlich isolierte, in der Wärme gewaschene und in geschmolzenem Zustande getrocknete Produkt wog 8 g und erstarrte teilweise. Das Sieden fing bei 158° an, bis 165° gingen 5 g vom Schmelzp. 43—44°, bei 165—170° 1,5 g über (fest; Schmelzp. 40—41°); der Rückstand (1,5 g) trat wieder mit ausgeprägtem Blumen-geruch auf. Die erste Fraktion ging über Natrium fast vollständig bei 159—160° über (Schmelzp. 44—45°), von der zweiten Fraktion etwa die Hälfte bei derselben Temperatur. Die Konstanten waren:

1,9008 g zu 18,9726 g in Benzol aufgelöst, zeigten $p = 10,019$ Proz.,
 $d_4^{20} = 0,8749$ und $\alpha_D^{20} = + 7,51$, woraus $[\alpha]_D^{20} = + 85,68^\circ$.

Von erheblichem Interesse ist ein Vergleich des spez. Drehungsvermögens der beschriebenen Körper wegen des teilweise schroffen Umschlags im Drehungsbetrag und in der Drehungsrichtung:

griech. Pinen	+ HCl →	Hydro- chlorid	Ca(OH) ₂ →	Camphen- hydrat	- H ₂ O →	Camphen
$[\alpha]_D = + 38,4$		+ 28,88		- 21,79		+ 85,68

Es bleibt wohl kein Zweifel darüber, daß der aus dem Pinenhydrochlorid erhaltene tertiäre Terpenalkohol mit dem aus Camphenhydrochlorid entstehenden Camphenhydrat identisch ist.