Synthesen unter Einwirkung von Zinkchlorid in der hydroaromatischen Reihe;

von

J. Kondakow.

(Aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Dorpat.)

Durch meine Untersuchungen über die Synthese in der Olefinreihe wurde festgestellt, dass die Aethylenkohlenwasserstoffe, welche ein tertiäres Kohlenstoffatom bei der Doppelbindung haben, sich in Gegenwart von Zinkchlorid mit organischen Säuren verbinden und Ester bilden; wenn dieselben Chloranhydride tertiärer Alkohole addiren, so bilden sie Chloranhydride tertiärer Alkohole von höherer Zusammengesetztheit.

Dieses Verhalten der Olefine verfolgend, sprach ich damals die Voraussetzung aus, dass „... das Zinkchlorid zur Entdeckung des tertiären Kohlenstoffatoms bei der Doppelbindung dienen kann . . .“

Auf diese Zulassung gestützt, konnte man erwarten, dass die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, welche eine Doppelbindung im Ringe, und noch vielmehr die, welche eine solche in der Seitenkette haben, in Betracht ihrer zweifellosen Aehnlichkeit mit den Olefinen, in ähnlicher Weise unter oben angeführter Bedingung reagiren werden.

Aus der Zahl der Kohlenwasserstoffe der ersten Gruppe wurden in ihrem Verhalten zu der erwähnten Reaction das Menthomenthen und Carvomenthen geprüft, es sind dieses Kohlenwasserstoffe, welche fraglos die Doppelbindung im Ringe haben und in ihrer grössten Menge aus Isomeren mit dem tertiären Kohlenstoffatom bei der Doppelbindung bestehen.

Eine geringe Beimengung im Carvomenthen vom Isomeren mit der Doppelbindung bei dem secundären Kohlenwasserstoffatom ist zweifellos nach den Untersuchungen von Kondakow und Lutschinin¹⁾ vorhanden, welche die Nicht-Einheitlichkeit dieses Kohlenwasserstoffs nachgewiesen haben.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 60, 274—277.

Was die von Wagner¹⁾ gefolgerte Beimengung des Kohlenwasserstoffs von derselben Constitution im Menthomenthen anbelangt, so findet diese Folgerung weder eine Bestätigung durch positive Thatsachen, noch durch die Untersuchung von Tolloczko²⁾, endlich auch nicht durch den ungewöhnlich constanten Siedepunkt des Menthomenthens.³⁾

Diese Folgerung wird bis jetzt nur dadurch gerechtfertigt, dass das Menthylchlorid, aus welchem gewöhnlich das Menthomenthen erhalten wird, als Gemisch zweier Chloride erscheint, wie es zuerst Kondakow⁴⁾ zeigte und wie es in der Folge durch Slawinsky⁵⁾ und Kursanoff⁶⁾ bestätigt wurde, welche in genügend reiner Form das secundäre Menthylchlorid abgeschieden haben, das im Uebrigen vor ihnen von Berkenheim⁷⁾ erhalten war. Solch' ein Gemenge von Chloriden kann aber beim Abspalten von Chlorwasserstoff nach der bekannten Gesetzmässigkeit zwei Menthomenthene geben, von denen das eine das gleiche mit einem der Isomeren des Carvomenthens sein wird. Folglich wird das Menthomenthen und das Carvomenthen aus einem Gemisch folgender dreier Kohlenwasserstoffe bestehen, von welchem das Isomere II so-

¹⁾ Ber. 26, 2270.

²⁾ Journ. russ. chem. Ges. 29, 39. Das Menthen von Tolloczko scheint mit Menthan verunreinigt gewesen zu sein.

³⁾ Es stehen noch Isomere mit einer Doppelbindung in der Seitenkette zu erwarten, Δ , Δ_4 ; durch mein Verfahren können sie nicht entdeckt werden.

⁴⁾ Ber. 28, 1618 (1895). Kursanoff stellt in seinen Abhandlungen die Geschichte dieser Frage nicht in der Reihenfolge dar. Nach Berkenheim zeigte vor den anderen Kondakow, dass das Menthylchlorid aus einem Gemisch von Chloriden besteht, in welchem das eine tertiäre von Alkalien leichter, das andere secundäre schwerer zerlegt wird. Derselbe constatirte es in der Folge auch bei den Chloranhydriden, Bromanhydriden und Jodanhydriden der anderen Alkohole und nahm sie als Allgemeinregel an. Daher irrt sich Kursanoff, wenn er sagt: „Kondakoff und Lutschinin sind der Ansicht, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Menthol Isomerisation bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet und kein secundäres, sondern ein tertiäres Jodid entsteht.“

⁵⁾ Journ. russ. chem. Ges. 29, 118.

⁶⁾ Das. 33, 289 (2); Ann. Chem. 318, 327.

⁷⁾ Ber. 25, 686; Journ. russ. chem. Ges. 24, 179.

wohl im Menthomenthen, als auch im Carvomenthen in geringer Beimengung enthalten ist.

Versuche, zu diesen Menthonen unter Einwirkung von Zinkchlorid Essigsäure zu addiren, verliefen resultatlos, weitere Versuche, das Menthylchlorid zum Menthomenthen unter gleichen Bedingungen zu addiren, hatten nur theilweisen Erfolg. So gab ein Gemisch von 30,0 Grm. Menthon und 40,0 Grm. Menthylchlorid, welchem 4 Grm. Zinkchlorid hinzugefügt waren nachdem es fast 3 Jahre im eingeschmolzenen Rohre gelegen hatte, annähernd 30,0 Grm. Dimenthon mit Chlorwasserstoffdimenthon.

In analoger Weise addirt sich das tertiäre Menthylchlorid (aus Menthon und Chlorwasserstoff) zum Trimethyläthylen und giebt ein tertiäres Chlorid, obgleich dessen Constitution noch nicht bestätigt ist, aber nach bekannten Analogen in der Fettreihe zu schliessen, von folgendem Bau:

Zur weiteren Prüfung der angeführten Behauptung wurden in den Kreis unserer Untersuchungen noch andere hydroaromatische Kohlenwasserstoffe hineingezogen, erstens solche,

welche eine Doppelbindung bei dem secundär-secundären Kohlenstoffatom im Ringe haben, dann zweitens solche, welche ausser der Doppelbindung im Ringe zwischen den secundär-secundären oder secundär-tertiären Kohlenstoffatomen noch eine Diagonalbindung enthalten, drittens auch noch solche, die mit oder ohne Diagonalbindung noch eine Doppelbindung in der Seitenkette besitzen.

Aus der Zahl der Kohlenwasserstoffe der ersten Gruppe war von uns das Tetrahydrotoluol gewählt worden, welches uns zur Darstellung einer ganzen Reihe von Verbindungen diene, die in unserer Abhandlung¹⁾ beschrieben sind. Dieser Kohlenwasserstoff wie auch die Menthene verbinden sich überhaupt nicht mit organischen Säuren in Gegenwart von Zinkchlorid.

Aus der zweiten Gruppe der Kohlenwasserstoffe wählten wir das Camphen und Fenchon aus, Kohlenwasserstoffe, deren Constitution beim Anfange unserer Arbeit als völlig festgestellt galt, bei ihnen wurde die Gegenwart einer Doppelbindung im Ringe oder zwischen den bisecundären Kohlenstoffatomen (Camphen) oder zwischen den secundär-tertiären Kohlenstoffatomen (Fenchon) angenommen. Unsere Untersuchungen, welche gar nicht übereinstimmende Ergebnisse mit dieser Anschauung über die Constitution des Camphens und Fenchons gaben, waren schon im Mai vorigen Jahres fertig, zu meinem Bedauern konnten sie nicht rechtzeitig veröffentlicht werden, weil sich die Formalitäten mit dem deutschen Reichspatentamt verzögerten und wir dorthin eine Patentbeanspruchung eingeschickt hatten für die weiter unten zu beschreibenden Substanzen. In dieser Zeit, als sich die Patentformalitäten hinzogen, wurde die Frage über die Constitution des Camphens einer Durcharbeitung unterzogen und schritt dabei bemerkbar fort, und führte andere Forscher gerade zu analogen Schlüssen wie die unsrigen. Bis zur Veröffentlichung unserer Arbeit befand sich die Frage über die Constitution des Camphens und Fenchons in dieser nicht entschiedenen Lage.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 61, 477.

Ueber die Camphene.

Auf Grund der zahlreichen alten und neuen Untersuchungen über das Camphen wird angenommen, dass die Constitution desselben in directem Zusammenhang mit dem Bau des Camphers, des Borneols und in naher Beziehung mit dem des Pinens steht. Von den vielen, zu verschiedenen Zeiten vorgeschlagenen Formeln für den Campher richtete sich die Aufmerksamkeit der Forscher besonders auf die Formeln von Kekulé, Haller, Kanonnikoff, Tiemann und auf die zwei Formeln von Bredt; von letzteren wird gegenwärtig fast von allen Forschern die im Jahre 1893 vorgeschlagene Formel allgemein angenommen.

Der secundäre Alkohol, welcher bei der Reduction des Camphers erhalten wird (Berthelot, Baubigny, Haller, Kachler, Montgolfier, Jackson-Menckl, Immendorff, Wallach, Beckmann u. a.), wird das künstliche Borneol darstellen, das zur Darstellung der Camphene diene und noch dient.

Ihrerseits werden die Camphene, übergeführt in das Isoborneol und die Pinene in das Borneol oder Chlorwasserstoffpinen, welches jetzt als Bornylchlorid (?) angenommen wird, zur Gewinnung desselben Camphens angewandt.

Nachdem Bredt¹⁾ den Bau für den Campher festgestellt hatte, schlug er für das Camphen die Formel

vor, welche von Niemand bestritten wurde, sogar nicht bis zur letzten Zeit, weil von Niemandem die Möglichkeit einer Isomerisation der für seine Darstellung gebrauchten Haloidanhydride des Borneols vermuthet wurde; die Vermuthung wurde auch nach der Entdeckung und Untersuchung des von Bertram und Walbaum gefundenen, dem Borneol isomeren Alkohol Isoborneol ausgesprochen.

¹⁾ Ber. 1893, 3047.

Die Möglichkeit solcher Umwandlung in der Borneolreihe trat nur dann hervor, als es uns gelang Umwandlungen ähnlicher Art bei anderen secundären hydroaromatischen Alkoholen genau zu verfolgen.

Schon im Jahre 1895, als ich die Ergebnisse über die Umwandlung der Derivate des secundären Menthols in tertiäre veröffentlichte, wies ich auf die damals bekannten analogen Fälle in der Fettreihe hin, und sprach Folgendes in Bezug auf die secundären hydroaromatischen Alkohole aus: „Da dieses nun der Fall ist, liessen sich auch für andere ähnliche Fälle, statt secundärer, tertiäre Produkte erwarten. . . .“¹⁾ Dieselbe Voraussetzung wurde im Jahre 1897 in diesem Journal in der Bemerkung „Ueber einen neuen Fall von Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon“ ausgesprochen.

Darauf wurde in der von mir zusammen mit Lutschinin am 15./27. Juni 1897 veröffentlichten Abhandlung, die oben angeführte Behauptung durch die Derivate des Carvomenthens definitiv bestätigt, wobei noch hinzugefügt war, dass dasselbe beim Fenchylalkohol zu erwarten sei, der dem Borneol so ähnlich ist. Alle diese unseren Annahmen wurden auf das beste durch unsere späteren Untersuchungen bewiesen. Folglich ist aus der oben angeführten Hinweisung mit zweifelloser Klarheit ersichtlich, dass von uns nicht nur vor allen anderen die Isomerisation der Derivate einiger secundärer hydroaromatischer Alkohole zu tertiären festgesetzt wurde, sondern es wurde auch die Möglichkeit anderer analoger Fälle vorausgesagt, wie es auch später von uns und anderen Forschern bewiesen wurde.

Alles dieses gab uns Grund darauf zu rechnen, dass nach bestehender Gewohnheit das Untersuchungsrecht bei der weiteren Bearbeitung der Frage gesichert sei. Anderer Ansicht schienen Wagner und Brickner zu sein, als sie im Jahre 1899 ihre Arbeit unter dem Titel: „Ueber die Beziehung der Pinenhaloidhydrate zu den Haloidanhydriden des Borneols“²⁾ veröffentlichten, wo wir gerade unsere Untersuchung ausführten; diese Arbeit ist nicht nur ihrer Idee nach, sondern auch in vielen Einzelheiten unserer Arbeit analog

¹⁾ Ber. 28, 1621.

²⁾ Das. 32, 2302.

ausgeführt. In ihr beschreiben Wagner und Brickner Ergebnisse, welche feststellen, dass die Haloïdanhydride des Borneols nicht dem Borneol — dem secundären Alkohol, sondern dem Isoborneol — dem tertiären Alkohol entsprechen, wobei sie nicht mit einem Worte verlauten, dass die von ihnen gewonnenen Thatsachen zu der Kategorie der von uns gefundenen gehören, die von uns veröffentlichten vervollständigen und die von uns zuerst ausgesprochene oben angeführte Behauptung bestätigen. Dass es sich so verhält, ist aus dem Vergleich unserer zweiten Abhandlung mit der von Wagner und Brickner ersichtlich, welche letztere $1\frac{1}{2}$ Monate später zum Druck eingelaufen ist als unsere. Dieses giebt uns das Recht zu hoffen, dass sowohl Wagner selbst, als auch die anderen Forscher für uns das Prioritätsrecht über die Feststellung der Isomerisation secundärer hydroaromatischer Alkohole zu tertiären anerkennen.

Weiter ist aus unseren Untersuchungen ersichtlich, dass die Produkte nach der Abspaltung der Haloïdwasserstoffsäuren von den Haloïdanhydriden des Menthols, Carvomenthols, Fenchylalkohols erwiesenermaassen ihrer Hauptmenge aus den Derivaten der tertiären Alkohole bestehen, vorzüglich den letzteren, und nur in geringeren Maassen den Derivaten secundärer Alkohole entsprechen. Gleichzeitig wurde von uns gezeigt, dass die Haloïdanhydride secundärer Alkohole bedeutend schwerer durch Alkalien, wie Anilin, Chinolin und alkoholische Kalilauge zerlegt werden. Nachdem wir die Isomerisation der Derivate secundärer Alkohole zu tertiären Derivaten nachgewiesen hatten, sprachen wir Folgendes aus: „Es blieb also noch nachzuweisen, ob solche Isomerisation auch durch Einwirkung organischer Säuren und auch bei der Darstellung gemischter Aether aus den secundären Derivaten des Menthols und Carvomenthols entstünden, und ob man überhaupt, und auf welche Weise secundäre Halogenverbindungen, die den secundären Alkoholen entsprechen, erhalten könnte.“

Durch unsere weitere Untersuchung, ebenso auch durch die Untersuchungen anderer Forscher kann man jetzt die Frage über die Isolirung secundärer Derivate für genügend entschieden halten. Auf solch' eine Weise hat die Feststellung

eine Isomerisation durch uns, welche eine gewichtige Bedeutung für die richtige Feststellung der Constitution von Terpenkohlenwasserstoffen besitzt, wie wir glauben keinen geringen Dienst Wagner bei der Entscheidung der Constitution des Camphens und Wallach für die des Fenchens geleistet, wie es aus dem weiter Folgenden ersichtlich ist.

Bis zu unseren Untersuchungen, die sich auf die oben angeführte Isomerisation bezogen, hielten Bredt, Tiemann, Wagner, Semmler u. a. das Camphen für ein gleichartiges und echtes Derivat des secundären Borneols mit einer Doppelbindung zwischen den secundär-secundären Kohlenstoffatomen im Ringe.

Aus diesem Grunde wurde dem Camphen aus der Zusammengehörigkeit mit dem Campher folgende Constitution zugeschrieben:

Bredt¹⁾ Tiemann²⁾.

Ein Blick auf diese Constitutionsformeln des Camphens zeigt, wie sehr sich bei den Forschern die Ueberzeugung festgesetzt hat, dass die Derivate des Borneols sich nicht möglicherweise isomerisiren könnten, sondern direct in das Camphen umwandeln. Aber nicht genug, es wurde eine gleiche Constitution dem Camphen aus dem Borneol und dem Isoborneol zugeschrieben, nicht nur dann, als das letztere für ein Stereoisomeres³⁾ oder auch ein chemisches Isomeres mit secundärem Charakter des Borneols gehalten wurde, sondern auch dann, nachdem v. Baeyer zuerst im Isoborneol einen Körper mit tertiärem alkoholischen Charakter vermuthete und dieses endgültig von anderen Forschern als tertiärer Alkohol anerkannt wurde.

Die Anschauung über die Constitution des Camphens als ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit secundär-secundären

¹⁾ Ber. 26, 3056.²⁾ Das. 28, 2182.³⁾ Das. 29, 544; 29, 697.

Kohlenstoffatomen bei der Doppelbindung im Ringe war so allgemein angenommen, dass Wagner¹⁾, der sich eine lange Zeit mit der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs beschäftigte, nachdem er nicht im Stande war, alle sich dabei gebildeten Produkte zu erklären, dem Camphen eine neue Constitutionsformel gab:

wiederum mit secundär-secundären Kohlenstoffatomen bei der Doppelbindung im Ringe, nebenbei gesagt einer so wenig gelungenen, dass er bald sich von ihr zu Gunsten der Formel von Bredt lossagte, wobei er in seinen Abhandlungen vollständig jede Gegenwart eines tertiären Kohlenstoffatoms bei der Doppelbindung im Ringe und eine Doppelbindung in der Seitenkette negirte. Allein schon nach einem Monate, als die letzte der erwähnten Abhandlungen in den Berl. Berichten abgedruckt war, giebt Wagner in dem Journal d. russ. chem. physik. Ges. 31, 680 dem Camphen eine andere Constitution, gerade der entgegengesetzt, welche er für richtig hielt, und spricht sich für die Gegenwart einer Doppelbindung in der Seitenkette mit einem tertiären Kohlenstoffatom aus, indem er seine Voraussetzung zum grössten Theil auf eine längst bekannte Thatsache stützt, dass, wenn das Camphen aus dem Isoborneol erhalten wird, es dem letzteren entsprechen muss.

Zu solch' einer Folgerung war nach den von uns veröffentlichten oben angeführten Untersuchungen nicht schwer zu gelangen, nachdem noch Jünger-Klages²⁾ und Reychler³⁾ nach uns constatirten, dass das Bornylchlorid, Chlorwasserstoffcamphen und Isobornylchlorid unter einander identisch sind. Eine Thatsache, die noch früher von Riban festgestellt, von Kachler und Spitzer⁴⁾ wiederholt und von Arth⁵⁾ einer

¹⁾ Journ. d. russ. chem.-physik. Ges. 28, 64 (1896); 29, 124 (1897); Ber. 32, 2302 (1899).

²⁾ Ber. 29, 544 (1896).

³⁾ Ber. 29, 697; Bull. d. l. s. chim. [3] 15, 366 (1896).

⁴⁾ Ann. Chem. 197, 86; 200, 340.

⁵⁾ Ann. chim. [6] 7, 478.

näheren Ausführung unterzogen wurde. Das Verhalten des Isoborneols, welches sich im Borneol befindet, zu den wasserabspaltenden Agentien, wie P_2O_5 , $ZnCl_2$ ¹⁾, H_2SO_4 ist längst aus den Untersuchungen von Wallach bekannt, und das des reinen Isoborneols aus den Untersuchungen von Bertram-Walbaum²⁾, auf seine Beziehungen zur Bromwasserstoffsäure ist von Baeyer hingewiesen worden, welcher die Gelegenheit ergriff, sich für den tertiären Charakter des Isoborneols auszusprechen, was auch später von Wagner angenommen wurde; diese hatten nur eine untergeordnete Bedeutung und unterstützten nur die oben angeführten Annahmen.

Das sind nach unserer Auffassung die wesentlich wichtigen Thatsachen, die bei der Entscheidung über die Constitution des Camphens von Bedeutung waren.

Allein nicht so sieht diese Frage Wagner an, welcher behauptet, durch die Oxydation des Camphens mit Kaliumpermanganat zur richtigen Entscheidung über den Bau des Camphens gelangt zu sein.

Mir scheint es, dass nicht die Oxydation Wagner den Grund zur Erklärung des Baues von diesem Kohlenwasserstoff gab, sondern das Gesamtergebniss anderer, mehr überzeugender, unbestreitbarer und gewichtigerer Thatsachen, unter anderen auch hauptsächlich meine Entdeckung, die er mit consequentem Schweigen übergeht, da die Oxydationsreaction mit dem Permanganat von Umlagerungen sowie Hydratation und Dehydratation³⁾ begleitet ist und selbst nicht zu den Methoden gehört, durch welche man zur Bestimmung der Constitution ungesättigter Verbindungen gelangen würde; durch sie allein könnte man nicht zu richtigen Schlüssen kommen.

Die weiteren bestimmteren Angaben von Wagner über

¹⁾ Es muss hier constatirt werden, dass zuerst von mir die Beziehung des tertiären Amylalkohols zum Zinkchlorid beobachtet wurde. *Compt. rend. d. l. soc. natur. a l'Univers. de Varsovie*, 18. May 1891.

²⁾ *Dies. Journ.* [2] 49, 1 (1894).

³⁾ Ich halte es nicht für überflüssig daran zu erinnern, dass Wagner früher kategorisch eine mögliche Umgruppierung und Hydratation bei der Oxydation mit dem Permanganat verneinte; jetzt lässt er sie schon zu und theilt auf diese Weise die Meinung anderer Forscher, unter anderen auch die unserige. (*Dies. Journ.* [2] 59, 287).

die Unterschiede der Camphene aus dem Borneol und Isoborneol und ihrer verschiedenen Constitution, wurden von ihm nach der Veröffentlichung neuerer Untersuchungen über das Fenchon, und nach der Gewinnung eines neuen, dem secundären Borneol entsprechenden Camphen von Tschugaeff¹⁾ gemacht; im Grunde sind sie nur die Folge dieser Untersuchungen. Dieses verdient um so mehr die Aufmerksamkeit, als Wagner früher das Bornylen (unreines) in den Händen hatte, es aber nicht isoliren und untersuchen konnte, diese wichtige Thatsache übersah und sich nur unter Räthseln und Muthmaassungen bewegte. Was die Constitution anbelangt, welche jetzt Wagner dem Isoborneol und Isobornylen zuschreibt, so benöthigt dieselbe noch einer Bestätigung, da diese Verbindungen einen anderen Bau haben können, wenn auch nur einen solchen, wie er ihnen jetzt von Semmler²⁾ gegeben wird, der das Isocamphen (Isobornylen) als ungesättigten Kohlenwasserstoff betrachtet, mit einem Pentamethylen- und Tetramethylenring, mit einer Doppelbindung in der Seitenkette.

Wenn sich Wagner's Constitutionsformel wirklich bestätigen sollte, so würde sie, um seine Worte zu gebrauchen, nur „eine unwesentliche bezüglich der Lage der Aethylenbindung veränderte“ Formel von Tiemann vorstellen. Welche von diesen beiden Constitutionsformeln sich als die richtige erweisen, oder ob man dem Isocamphen [Isobornylen] irgend eine andere Constitution geben soll, ist noch eine Frage der Zeit.

Aus allem oben Gesagten ist jedenfalls eins klar ersichtlich, dass die Camphene nicht zu den gesättigten Körpern gehören, wie Marsh³⁾ annimmt, sondern zu den ungesättigten, wobei eines der Camphene die Doppelbindung im Ringe enthält und dem Borneol entspricht; das andere enthält die Doppelbindung in der Seitenkette, wie von uns in unserer Bemerkung⁴⁾ nach dem Befunde der unten angeführten thatsächlichen Ergebnisse ausgesagt wurde, es entspricht dem Isoborneol.

¹⁾ Chem. Zeitg. 24, 519; Journ. d. russ. physik. u. chem. Ges. 32, 358 (1900); Ber. 33, 2124 (1900).

²⁾ Ber. 33, 3420 (1900).

³⁾ Chem. Centralbl. 1899, I, 790.

⁴⁾ Chem. Zeitg. 25, Nr. 13, 1901.

Ueber die Fenchene.

Die Geschichte des Fenchens ist der des Camphens ungemein ähnlich. Wie dieses letztere für einen directen Abkömmling des Camphers und des Borneols gehalten wurde, so brachte es Wallach mit dem Fenchon in directe Beziehung und betrachtete es als ein Derivat des secundären Fenchylalkohols.

Wie man das Camphen bis zur letzten Zeit für structurgleich und nur in seinen optischen Eigenschaften für verschiedenartig hielt, ebenso unterscheiden sich nach Wallach die Fenchene nur nach ihrem Drehungsvermögen, wie es aus folgenden Citaten ersichtlich ist: „dass aus dem l-Fenchylalkohol zwei verschiedene Fenchene entstehen können, von denen das eine die hoch-, das andere die niedrigschmelzende Säure giebt“ (Ann. Chem. 302, 373), von diesen entspricht die letztere nach Wallach dem optisch activen und die hochschmelzende Säure dem optisch inactiven (racemischen) Fenchon.

Dann weiter: „was die rechts- und linksdrehende Oxyfenchensäure anbelangt, so wird man keinen Augenblick zweifelhaft darüber sein, dass es sich bei diesen nicht um chemische, sondern um Raumisomerie handelt, denn Entstehung und Verhalten beider Säuren ist analog.“ (Ann. Chem. 302, 385).

Die Untersucher nach Bredt, welcher dem Camphen zuerst eine Constitutionsformel gab, hielten es für einen Kohlenwasserstoff mit einer Doppelbindung im Ringe, ebenso schrieb Wallach dem Fenchon eine analoge Constitution zu. Es wurde oben darauf hingewiesen, dass Wagner¹⁾, welcher sich lange mit der Oxydation des Camphens befasste, bis zur letzten Zeit nicht die Gegenwart einer Doppelbindung in der Seitenkette desselben anerkennen wollte, wie es aus seinen Worten folgt: „Wenn wir alles oben ausgeführte zusammenhalten (d. h. die Oxydation des Camphens), so muss man anerkennen, dass die von uns erhaltenen Thatsachen, wenn sie auch nicht endgültig alle Zweifel beseitigen, so doch die Folgerung einer Uneinheitlichkeit des Camphens wenig wahrscheinlich machen; im Gegentheil, die Oxydationsprodukte sind derartig, dass man sie

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 28, 78.

für aus einem und demselben Kohlenwasserstoff entstanden halten muss:

Noch später spricht Wallach¹⁾, als er die Oxydationsprodukte des Fenchens, im Besondern die entstandene Oxyfenchensäure prüft, Folgendes aus: „Eine solche würde sich durchsichtiger aus einem Fenchon ableiten lassen, dem die Gruppierung $\text{C}_8\text{H}_{14}:\text{C}:\text{CH}_2$ zukäme. Falls Fenchon ohne Umlagerung aus Fenchylchlorid entsteht (und eine solche anzunehmen, ist einstweilen keine Veranlassung), würde dann aber für den Fenchylalkohol lediglich die Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}:\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ oder $\text{C}_8\text{H}_{14}:\text{CHCH}_2(\text{OH})$ möglich sein, die beide völlig ausgeschlossen sind, da ja der Fenchylalkohol ein sekundärer Alkohol ist“ . . . Weiter: „Nimmt man nun, wie es oben geschehen ist, für das Fenchon die Formel

an, so müsste die Oxydation bei dem CH_3 unter gleichzeitiger Sprengung der Doppelbindung und Wasseraufnahme einsetzen. In diesem Falle müsste die α -Oxysäure

entstehen, bei deren weiterer Oxydation sich das Keton

bilden würde.“

„Wie steht es aber mit dem Fenchon?“ fragt sich Wallach weiter²⁾ und antwortet darauf: „Ich habe neulich³⁾ für Fenchon die Formel

¹⁾ Ann. Chem. **300**, 320 (1898).

²⁾ Das. **302**, 385.

³⁾ Das. **300**, 320.

den Betrachtungen zu Grunde gelegt. Das Symbol weist zwei asymmetrische Kohlenstoffatome auf, das Fenchon könnte also in zwei Modificationen der beobachteten Art bestehen;“ Nur das ungleiche Verhalten des rechts- und links- Fenchens gegen das Kaliumpermanganat spricht nach Wallach „gegen physikalische und für chemische Isomerie“, als ob es darauf hinwies, dass diese Fenchene sich unter einander wie gesättigte und ungesättigte Verbindungen verhalten. Dieses Alles zusammenfassend, sagt Wallach: „Man ist demnach auf Grund des bisherigen Beobachtungsmaterials genöthigt anzunehmen, dass d- und l-Fenchon auch nur physikalisch verschiedene Modificationen eines Kohlenwasserstoffs mit einer Aethylenbindung sind. Daraus würde dann aber weiter die wichtige Thatsache zu entnehmen sein, dass Aethylenbindungen bei stereoisomeren Substanzen unter dem Einfluss vom Permanganat mit ganz verschiedener Leichtigkeit gelöst werden können und damit würde für die bekannte Anwendung von Permanganat als diagnostischem Mittel für den Nachweis von Aethylenbindungen eine beachtenswerthe Einschränkung nothwendig werden.“¹⁾

Schimmel in seinem Bericht (1900, October-Heft, 74), unsere Arbeit referirend, giebt unrichtiger Weise an, dass Wallach vor uns im Fenchon zwei chemische Isomere anerkannt hat. Soviel uns bekannt, und aus den angeführten Citaten ersichtlich ist, erkennt Wallach das Fenchon nur als ein Gemisch zweier Stereoisomere aber nicht chemischer Isomere an. Erst nach unseren Untersuchungen war Wallach gezwungen, im Fenchon ein Gemisch von zwei chemischen Isomeren anzuerkennen.

Wie das Bornylchlorid bis zu meinen Untersuchungen, ungeachtet der in der Litteratur enthaltenen widersprechenden Angaben, für ein secundäres Chloranhydrid des eigentlichen Borneols gehalten wurde, eben so wurden das Fenchylchlorid und sogar das Chlorwasserstofffenchon von Wallach für secundäre Chloranhydride angesehen.

In solcher Lage befand sich die Frage über die Constitution des Fenchens am Ende des Jahres 1898, d. h. zu der

¹⁾ Ann. Chem. 302, 385—387.

Zeit, als von uns die Isomerisation der secundären hydroaromatischen Alkohole Menthomenthol und Carvomenthol in tertiäre festgestellt wurde und dabei die Behauptung ausgesprochen wurde, dass eine gleiche Umlagerung auch bei den anderen secundären Alkoholen zu erwarten sei. „Nach dieser Regel ist zu erwarten, dass der Fenchylalkohol¹⁾, wenn die Formel

welche Wallach ihm zuschreibt, richtig ist, sich ähnlich dem Menthol und Carvomenthol isomerisiren muss.

Daher müssen das Fenchylchlorid und das Chlorwasserstofffenchon, welche von Wallach erhalten wurden, ebenso auch ihre anderen Halogenderivate identisch sein und dem tertiären Fenchylalkohol entsprechen.“²⁾

Nach uns sprachen Bertram und Helle in ihrer Abhandlung, „Ueber den Isofenchylalkohol“³⁾, nachdem sie die Eigenschaften des erhaltenen Fenchens beschrieben hatten, Folgendes aus „Ganz geklärt sind hier die Verhältnisse noch nicht und es bleibt festzustellen, ob, wie Wallach⁴⁾ annimmt, der Uebergang vom Fenchylalkohol über das Fenchylchlorid in Fenchon ohne Umlagerung erfolgt, oder ob bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf den Fenchylalkohol, wie Kondakow und Lutschinin vermuthen, Isomerisation eintritt, so dass sowohl das Fenchylchlorid, als auch das daraus dargestellte Fenchon dem angewandten Fenchylalkohol nicht mehr entsprechen.“

Kaum zwei Monate nach dem Erscheinen der erwähnten Abhandlung von Bertram und Helle erschien unsere Unter-

¹⁾ „Dieser Alkohol kann beim Auseinandertreten der Diagonalbindung Derivate geben, die dem Ortho- und Metacymol entsprechen.“

²⁾ Dies. Journ. [2] 60, 279 (1899).

³⁾ Das. 61, 299 (1900).

⁴⁾ Ann. Chem. 302, 320.

suchung über die Derivate des Fenchylalkohols, in welcher wir nicht nur den Beweis bis in die kleinste Einzelheit für die Bestätigung unserer früher ausgesprochenen Behauptung gaben, sondern die Constitution des Fenchens feststellten.

So bewiesen wir, dass die Haloïdanhydride des Fenchylalkohols zum grössten Theil aus Haloidanhydriden des tertiären Fenchylalkohols (Isofenchylalkohol) bestehen und identisch sind mit den Haloidwasserstoffverbindungen des Fenchens mit einer nur sehr geringen Beimengung von Haloidanhydriden, die dem secundären Alkohol entsprechen. Weiter wurde von uns bewiesen, dass das Fenchon wenigstens aus zwei chemischen Isomeren besteht, nicht aber aus geometrischen, wie Wallach annahm; das eine von denselben wurde von uns etwas später rein isolirt und beschrieben¹⁾. Als auf solche Weise die Frage über die Zusammensetzung der Haloïdanhydride des Fenchylalkohols und über die Constitution des Fenchens unwidersprechlich entschieden war, erschien die 51. Abhandlung von Wallach²⁾ im Druck, über deren Einlieferung in die Redaction der Annalen und darüber, wann sie von dem Verfasser geschrieben, keinerlei Angaben gemacht sind. Es ist jedoch nicht schwer festzustellen, dass in dieser Abhandlung, welche im Februar 1901 erschien, also ein halbes Jahr nach unseren Untersuchungen, genau dasselbe behandelt wird, sowohl über das Fenchylchlorid als auch das Fenchon, wie in unserer Veröffentlichung, ohne jeden Hinweis auf unsere Arbeit, als ob diese gar nicht vorhanden sei.

Zur Feststellung dessen, in wiefern die Schlüsse von Wallach über das Fenchylchlorid und Fenchon wirklich mit den unseren identisch sind, will ich folgende Stelle aus unserer Abhandlung ausschreiben:

„Aus dem Fenchylalkohol werden in der That zwei Chloride erhalten, ein secundäres und ein tertiäres; letzteres kann wiederum seinerseits einen zweifachen Bau haben. Mit Annahme der von Wallach für den Fenchylalkohol ange-

¹⁾ Chem. Zeitg. 25, Nr. 13 (1901).

²⁾ Ann. Chem. 315, 373 (1901).

gegebenen Formel wird das entsprechende Chlorid folgende Constitution besitzen:

Das oben angeführte feste Fenchylchlorid wird wahrscheinlich auch einen solchen Bau haben.

Bei der Isomerisation des secundären Chlorides können, durch das Fenchon gehend, aus ihm die zwei folgenden tertiären Chloride erhalten werden:

Das letztere kann noch ein drittes tertiäres Chlorid geben:

Das sogenannte Fenchylchlorid kann daher ein Gemisch aller vier möglichen Chloride darstellen oder ein Gemisch des secundären mit drei tertiären sein, oder nur aus einem der tertiären bestehen. Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Voraussetzung, dass das Fenchylchlorid aus einem Gemisch des secundären mit einem tertiären der Formel II besteht. Aus solchem Chloridgemisch kann beim Bearbeiten mit Laugen bei mässiger Temperatur der Chlorwasserstoff sich vornehm-

lich vom tertiären Chlorid¹⁾ abspalten und mehrere isomere Fenchene geben.

So kann das tertiäre Fenchylchlorid der Constitution II folgende drei Fenchene liefern:

von denen das dritte sich auch beim Abspalten von Chlorwasserstoff aus dem secundären Chlorid bilden kann, wie es Wallach annimmt.

Ausser diesen drei Fenchenen kann aus dem secundären Chlorid noch ein viertes Fenchene gebildet werden:

Diese vier Fenchene können am wahrscheinlichsten beim Abspalten von Chlorwasserstoff aus dem sogenannten Fenchylchlorid erwartet werden. . . .“

¹⁾ Dieser Anschauung sind auch andere Forscher, nur bedarf sie einer eingehenden Controlle, da diese Regelmässigkeit nicht durch alle bekannten Thatsachen bestätigt wird.

Ganz dasselbe sagt jetzt Wallach, welcher sich ganz von Allem dem lossagt, was er kategorisch früher über das Fenchylchlorid und Fenchon behauptet hat. Ehedem hielt Wallach das Fenchon für ein Gemenge aus geometrischen Isomeren, jetzt aber erscheint es ihm als Gemisch von drei chemischen Isomeren: „Denn nach den neuern Beobachtungen ist es viel wahrscheinlicher geworden, dass die verschiedene Leichtigkeit, mit der Fenchene sich oxydiren lassen, nicht auf die stereoisomeren, sondern auf die chemisch isomeren Formen zurückzuführen ist, die sich in verschiedenen Fenchonpräparaten vorfinden können.“¹⁾ Vorher hielt Wallach das Fenchylchlorid für ein chemisch einheitliches secundäres Chlorid, jetzt aber bezeichnet er es als „ein Gemisch verschiedener Chloride“ Weiter fügte er hinzu: „Diesen verschiedenen Chloriden correspondiren augenscheinlich verschiedene Fenchene, aber es ist natürlich daneben nicht ausgeschlossen, dass aus ein und demselben Fenchylchlorid durch Salzsäureabspaltung zwei structurisomere Fenchene sich bilden können.“ „Fenchylchloride, welche sie unter verschiedenen Bedingungen bilden, können bald dem bei 45° schmelzendem gewöhnlichem Fenchylalkohol, bald dem bei 61° schmelzenden Isofenchylalkohol entsprechen und die daraus gewonnenen Fenchene werden entsprechende Isomeren aufweisen.“²⁾

Bis zu unserer Abhandlung negirte Wallach, wie oben angeführt, die Möglichkeit einer Gegenwart von Isomeren im Fenchon mit einer Doppelbindung in der Seitenkette, jetzt aber spricht er sich folgendermassen aus: „Früher habe ich die Annahme der Bildung eines solchen Kohlenwasserstoffs mit **semicyclischer Methylenbindung** da, wo die Entstehung einer Doppelbindung innerhalb des Kohlwasserstoffringes möglich erschien, als wenig wahrscheinlich geglaubt verwetten zu müssen. Nachdem ich aber inzwischen bei anderer Gelegenheit den experimentellen (?) Beweis dafür habe beibringen können, dass die Entstehung gerade dieser Bindung, auch wenn andere Möglichkeiten vorhanden sind, unter Umständen sogar **bevorzugt** wird, liegt nicht nur kein Grund mehr vor“

¹⁾ Ann. Chem. 315, 301.

²⁾ Das. 315, 280—232.

Bezüglich der Entstehung dieses Fenchens aus D-1-Fenchylalkohol spricht Wallach weiter: „Das Zustandekommen des Kohlenwasserstoffs III aus dem D-1-Fenchylalkohol ist dann natürlich nur zu erklärlich, dass der zuerst entstehende Kohlenwasserstoff I oder II Bindungsverschiebung erleidet. Das Auftreten derartiger Bindungsverschiebungen bei den Terpenkohlenwasserstoffen und ihren Derivaten habe ich ja aber im Beginne meiner Arbeiten gerade als charakteristisch für die ganze Gruppe nachgewiesen. Es hat nichts Auffallendes, wenn aus dem aus dem Fenchylalkohol zuerst auftretenden normalen Chlorid unter Abspaltung und Wiederaufnahme von Chlorwasserstoff successive verschiedene Fenchylchloride und dann auch Fenchene entstehen würden.“¹⁾

Nach diesem Citat scheint es, als ob Wallach, nicht wir, diese Isomerisation festgestellt hätte und als ob er sie schon längst in seinen Arbeiten vorausgesehen hätte. Diese seine Behauptung wird erstens dadurch widerlegt, dass nicht in einer seiner zu verschiedenen Zeiten erschienenen Abhandlungen bis zur Druckerscheinung unserer Entdeckung die Erwähnung einer Voraussetzung von Isomerisation gemacht wird, zweitens dadurch, dass, wenn Wallach sie wirklich im gegebenen Fall vorausgesehen hätte, kein Grund vorlag, seine Voraussetzung nicht früher zur Erklärung der Constitution des Fenchens zu benutzen; warum hatte er es dann nöthig Hypothesen über den Mechanismus bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs zu bauen, ebenso auch die Fenchene nur nach ihren optischen Eigenschaften zu unterscheiden, wobei er sogar ganz die Möglichkeit von chemischen Isomeren in diesem Kohlenwasserstoff negirte — alles dieses bis zum Erscheinen unserer Abhandlung?

Zur Frage über die Constitution des Fenchens zurückkehrend, ist es nothwendig daran zu erinnern, dass die Frage zuerst von uns entschieden worden ist, wie man aus dem obenangeführten Citat unserer Abhandlung²⁾ ersehen kann, ebenso auch aus der in der Chemiker Zeitung³⁾ veröffentlichten Bemerkung.

¹⁾ Ann. Chem. 315, 300.

²⁾ Dies. Journ. [2] 62, 14.

³⁾ Chem. Zeitung 1901, Nr. 13.

Wallach sagt jetzt zu dieser Frage folgendes: „Ich will zunächst über die muthmassliche Constitution der Fenchene aus d-l-Fenchylalkohol sprechen. Der Uebergang des Alkohols in Fenchene kann im ersten Schritt auf zweierlei Weise erfolgen:

Darauf Bildung der Oxysäure vom Schmelzpt. 152° und von der Constitution

Jetzt erklärt Wallach sie so: „Auch habe ich damals schon bemerkt (Ann. Chem. 300, 321), dass man diese Formel allenfalls mit der oben mit I bezeichneten für Fenchene vereinigen kann, falls man für die Entstehung der Säure eine Erklärung giebt, wie Baeyer sie für die Bildung von Nopinsäure aus Pinen benutzt. Aber diese Erklärung hat doch etwas Gezwungenes. Viel besser würde sich die Bildung der Oxysäure aus einem Kohlenwasserstoff

ableiten lassen, wie ich loc. cit. (S. 320)¹⁾ schon hervorgehoben habe.“²⁾

Ausser diesen drei Fenchenen sind nach Wallach aus dem Fenchylalkohol noch folgende vier Fenchene möglich:

¹⁾ In diesem Citat wird gerade das Gegentheil behauptet.

²⁾ Ann. Chem. 315, 299.

Diese Zulassung von Wallach ist eine stillschweigende Anerkennung der von uns festgestellten Isomerisation der Derivate des Fenchylalkohols und ebenso auch der Constitution, wie sie von uns dem Fenchylchlorid gegeben wurde.

Zum Schluss gelangt Wallach zur Annahme, dass „im Rohfenchon mindestens drei Fenchene enthalten sein können, nämlich zwei schwer oxydirbare und eine leicht oxydirbare Form.“¹⁾ Diese werden von ihm mit den Zahlen I, II, III bezeichnete d. h. gerade die drei Fenchene, von den vier Isomeren, deren wahrscheinliche Gegenwart wir im Rohfenchon annahmen.

Eine weitere Nebeneinanderstellung unserer Abhandlungen mit denen von Wallach will ich nicht machen, da aus dem Obenangeführten genügend klar ersichtlich ist, wem von uns die Priorität in Betreff der Constitution sowohl des Fenchens als auch des Fenchylchlorids zukommt.

Alles über das Camphen und Fenchon Obenangeführte führt zu dem Gedanken, dass zur Aufklärung ihrer Constitution eine wesentliche Bedeutung der von uns geführte Nachweis der Isomerisation secundärer hydroaromatischer Alkohole zu tertiären hatte, da von diesem Augenblicke an es möglich war, mit einer bestimmten Gewissheit die Entstehung dieser Kohlenwasserstoffe aus den Derivaten tertiärer Alkohole festzustellen, folglich auch zu vermuthen, dass im Rohcamphen und Rohfenchon Isomere enthalten sein können, mit der Doppelbindung in der Seitenkette.

¹⁾ Ann. Chem. 315, 284.

Dieses nöthigt, seinerseits vom neuen durchzusehen, wie sich diese neuen Thatsachen zu dem Ergebnisse über die Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe verhalten, dass die Oxydationsmethode mit dem Permanganat allein, wie oben gezeigt wurde, nicht zu richtigen Schlüssen führen konnte und bis zur Jetztzeit nicht geführt hat.

Die weiter unten beschriebenen Versuche, welche bedingt wurden, als das Camphen und Fenchon noch für Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung im Ringe gehalten wurden und im Zusammenhang mit den Versuchen über Tetrahydro-Toluol, Menthene, Dipenten, Pinen und andere ausgeführt wurden, bestätigen auf das Beste, dass das käufliche Camphen (Isocamphen resp. Isobornylen), welches für einen Kohlenwasserstoff mit der Doppelbindung in dem Ringe zwischen den secundär-secundären Kohlenstoffatomen gehalten wurde, fast ausschliesslich aus Isomeren mit einer Doppelbindung in der Seitenkette besteht; das Fenchon aus dem Fenchylchlorid und aus anderen Haloidanhydriden des Fenchylalkohols, welches von uns untersucht wurde, besteht aus zweien Isomeren, von denen das eine die Doppelbindung im Ringe, das andere in der Seitenkette besitzt.

Experimenteller Theil.

I.

Synthese von Estern des tertiären Bornylalkohols (Isobornylalkohol) aus Camphen mit organischen Säuren.

(Gemeinschaftlich mit Herrn E. Lutschinin.)

Bei der Synthese der weiter unten beschriebenen Ester benutzten wir die Methode von Kondakow¹⁾, die er für die Darstellung des Ester der tertiären Alkohole aus der Olefinreihe vorschlug. So wie damals, so wurden auch jetzt der Kohlenwasserstoff Isocamphen und die Säure in Molekular-

¹⁾ „Ueber die Synthese in der Fettreihe unter der Einwirkung von Zinkchlorid.“ Warschau 1894. Bull. soc. chim. [3] 7, 576 (1892).

mengen genommen, wenn die Säure sich wenig in Wasser löste, das $1\frac{1}{2}$ - sogar das 2fache Molekulargewicht der Säure, wenn sie sich gut durch Wasser entfernen liess. Das Zinkchlorid wurde, wie auch bei den früheren Versuchen, zu 2 Grm. auf jede 10 Grm. Kohlenwasserstoff genommen. Zur Gewinnung der Ester aus Säuren mit kleinem Molekulargewicht war kein Erwärmen nöthig, da das Gemisch von Säure und Camphen beim Eintragen des Zinkchlorids sich von selbst erwärmte, bei den höheren Säuren wurde das Gemisch zur Beschleunigung der Reaction bis auf 50° erwärmt. Die Reaction endet beim Einhalten dieses Verfahrens in wenigen Minuten und giebt an Ester die theoretisch berechnete Menge. Ganz gleiche Resultate kann man erzielen, wenn man das Gemisch zur Esterification bei gewöhnlicher Temperatur auf kürzere oder längere Zeit stehen lässt, jedenfalls nicht länger als 24 Stunden.

Zur Reinigung der erhaltenen Ester vom Zinkchlorid und den Säuren wird mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck destillirt. Bei der Destillation der Ester aus dem Camphen wurde in allen unten beschriebenen Fällen in den ersten Antheilen des Destillats immer eine geringe Menge von Camphen erhalten, welches nicht in Reaction getreten war und sich während der Destillation verflüchtigte. Diese ist wahrscheinlich Tschugaeff's-Camphen, welches in dem käuflichen Camphen enthalten ist. Das Camphen, welches uns für die Versuche diente, wurde von Schimmel verschrieben, es siedete bei 158° — 159° und schmolz zwischen 49° — 50° . Seine anderen Eigenschaften, wie Brechungsvermögen und Drehungsvermögen wurden auch bestimmt, sind aber leider verloren gegangen, so dass die Schlüsse über die optischen Eigenschaften der Ester nicht vollständig und genau sein können und noch zur Vervollständigung der Versuche bedürfen.

Ameisensaurer Isobornylester.

Eine farblose klare Flüssigkeit von angenehmem Aethergeruch, welcher an Baldrian erinnert.

Unter 19 Mm. Druck siedete er bei 106° .

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab:

$$d \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 1,0127. \quad d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,010.$$

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D = 1,47164.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}(COOH)$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen	50,28 (20°)
50,39	50,41 ($\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$).

Er ist optisch inaktiv.

Der Vergleich unseres Esters mit dem Isobornylameisensäureester von Bertram und Walbaum¹⁾ zeigt ihre völlige Aehnlichkeit, und es sind nur sehr geringe Unterschiede mit dem Bornylester von Bruylants²⁾, Lafont³⁾, Olivier⁴⁾ zu bemerken.

Essigsäureisobornylester.

Ist eine farblose klare Flüssigkeit mit einem Baldrian-geruch; siedet unter 12 Mm. bei 102° und ist optisch inaktiv.

Das spec. Gew. beträgt:

$$d \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 0,9858. \quad d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9841.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$n_D = 1,46494.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}COHOCH_3$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 55,0	54,94 (20°); 55,08 ($\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$).

Seinen Eigenschaften nach ist auch dieser Ester dem Isobornylessigsäureester von Bertram und Walbaum ähnlich, von dem Bornylessigsäureester von Montgolfier⁵⁾, Kahler und Spitzer⁶⁾, Bertram und Wahlbaum⁷⁾, Bouchardat-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 49, 7 (1894).

²⁾ Ber. 11, 456.

³⁾ Ann. chim. [6] 15, 167.

⁴⁾ Compt. rend. 117, 1026.

⁵⁾ Ann. chim. [5] 14, 50.

⁶⁾ Ann. Chem. 200, 352.

⁷⁾ Ber. 26, [2] 685.

Lafont¹⁾ unterscheidet er sich nur dadurch, dass er nicht krystallisirt.

Isobornylisobuttersäureester.

Dieser Ester stellt eine farblose, recht dickflüssige Substanz vor, mit dem Geruch nach der Baldrianwurzel, er siedet bei 19 Mm. zwischen 132°—133°.

Das spec. Gew. betrug:

$$d \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 0,9628. \quad d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9611.$$

Das Brechungsvermögen betrug:

$$n_D = 1,46276.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{18}C_4H_8O_2$:

Gefunden:

Nach Conrady's Zahlen 64,20 64,02 (20°); 64,14 $\left(\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$.

Er ist optisch inactiv.

Isovaleriansaurer Isobornylester.

Dieser Ester stellt eine dicke farblose Flüssigkeit mit ausgesprochenem Baldrianölgeruch vor. Bei der Darstellung dieses Esters wurde anfangs eine grünliche Flüssigkeit erhalten, die nach dem Abwaschen des Zinkchlorids farblos wurde. Der Ester siedet bei 13 Mm. bei 132°—133° und wirkt auf Katzen wie das ätherische Baldrianöl, was zur Annahme berechtigt, dass man es an Stelle dieses Präparates in der Medicin gebrauchen kann und sogar mit grösserer Bequemlichkeit.

Die Isovaleriansäure, welche zu dieser Synthese genommen wurde, hatte folgende Eigenschaften:

$$\alpha_D = + 2^{\circ}. \quad [\alpha]_{D^{20^{\circ}}} = + 2^{\circ} 8'.$$

Das spec. Gew. des Esters war:

$$d \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 0,9523. \quad d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9506.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$n_D = 1,46038.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}C_5H_{10}O_2$:

Gefunden:

Nach Conrady's Zahlen 68,81 68,52 (20°); 68,63 $\left(\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$.

¹⁾ Ann. chim. [6] 9, 509.

Isufenchylameisensäureester.

Dieser Ester ist farblos und klar, er hat einen Geruch, welcher an Baldrian erinnert, und siedet bei 17 Mm. bei 98°.

Das spec. Gewicht betrug:

$$d \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 0,9847. \quad d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9829.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$n_D 1,45979.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}COHOH$:

Gefunden:

Nach Conrady's Zahlen 50,39 50,59 (20°); 50,68 $\left(\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

$$\alpha_D = -31^{\circ} 29'. \\ [\alpha]_{D^{20^{\circ}}} = -32^{\circ} 1'. \quad [\alpha]_{D^{20^{\circ}}} = -32^{\circ} 2'.$$

Der Ameisensäure-Ester des Fenchylalkohols siedet bei 13 Mm. bei 84°—85°, $d_{15^{\circ}} = 0,9880$, $\alpha_D = 73^{\circ} 14'$ (Bertram und Helle.)

Isufenchylelessigsäureester.

Seinen physikalischen Eigenschaften nach ist dieser Ester dem Ameisensäureester sehr ähnlich, er unterscheidet sich von ihm durch seinen angenehmen aromatischen Geruch, ähnlich dem ätherischen Calmusöl.

Er siedet unter 12 Mm. Druck bei 97°.

Das spec. Gewicht betrug:

$$d \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 0,9676. \quad d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9659.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$n_D = 1,45719.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}CH_3COHO$:

Gefunden:

Nach Conrady's Zahlen

55,00 55,17 (20°); 55,28 $\left(\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

$$\alpha_D = -17^{\circ} 36'. \\ [\alpha]_{D^{20^{\circ}}} = -18^{\circ} 11'. \quad [\alpha]_{D^{20^{\circ}}} = -18^{\circ} 14'.$$

Der Essigsäureisofenchylester, erhalten von Bertram und Helle aus dem Fenchon, siedet unter 8 Mm. bei 89° bis 90°.

$$d_{15} = 0,9724. \quad \alpha_D = -14^{\circ} 46'.$$

Aus dem Isofenchylalkohol mit Essigsäureanhydrid gewonnen, siedet er bei 14 Mm. bei 98°—99°.

$$d_{15} = 0,9740. \quad \alpha_D = -10^{\circ} 58'.$$

Der Essigsäureester, aus dem Fenchylalkohol selbst nach der Methode von Bertram erhalten, hat folgende Eigenschaften.

Er siedet unter 10 Mm. bei 87°.

$$d_{19} = 0,9720. \quad \alpha_D = -63^{\circ} 21'.$$

Erhalten aus dem Essigsäureanhydrid und Alkohol siedet er unter 10 Mm. bei 88°.

$$d_{15} = 0,9748. \quad \alpha_D = -56^{\circ} 37'. \quad [\alpha]_D = -58^{\circ} 08'.$$

Nach dem Verfahren von Bouchardat und Lafont aus dem Terpinöl¹⁾ gewonnen, siedet er unter 50 Mm. bei 125°—127°.

$$d_{20} = 0,9817. \quad [\alpha]_D = +56^{\circ} 39'.$$

Isfenchylvaleriansäureester.

Erhalten aus dem Fenchon mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +6^{\circ} 55'$ und der Baldriansäure vom spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +2^{\circ} 8'$. Der Geruch dieses Esters erinnert an Baldrian und Campher. Er hat den Siedepunkt von 142° bis 145° bei 19 Mm.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$[\alpha]_D = 1,45749.$$

Das spec. Gewicht betrug:

$$d \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 0,9437.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}C_6H_{10}O_2$: Gefunden:

Nach Conrady's Zahlen

68,80

68,73 (20°).

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

$$\alpha_D = -30'.$$

Bei der Verseifung der obenbeschriebenen Ester des Isfenchylalkohols wird ein Alkohol erhalten wie bei Bertram

¹⁾ Compt. rend. 126, 756 (1898).

und Helle mit dem Schmelzpunkt $61,5^{\circ}$, aber mit anderem Drehungsvermögen, wie aus folgenden Angaben ersichtlich.

$s = 0,0813$; L (Alkohol) = 2,949; $p = 2,68$; $d = 0,796$; $t^{\circ} = 20^{\circ}$;
 $l = 50$ Cm.; $\alpha_D = + 30^{\circ}$; $[\alpha]_D = + 45^{\circ} 40'$.

Auf solche Weise kann man nach den oben angeführten Thatsachen zu dem Schluss gelangen, dass das käufliche Camphen aus einem Gemisch von zwei Isomeren besteht; eins derselben verbindet sich mit organischen Säuren unter oben beschriebenen Bedingungen und ergiebt eine theoretische Ausbeute an Ester des Isobornylalkohols, das andere Isomere, welches in sehr geringer Menge im Rohcamphen enthalten ist, bildet nicht solche Ester.

Das Rohfenchen besteht, ähnlich wie das Camphen, gleichfalls aus zwei Kohlenwasserstoffen, von denen der eine sich mit organischen Säuren verbindet und sich zu Estern des Isofenchylalkohols umwandelt; der andere verbindet sich nicht mit Säuren. Das letzte Isomere ist im Rohfenchen in so bedeutenden Mengen enthalten, dass es uns gelungen ist, es zu isoliren und ganz bestimmt zu charakterisiren.

Es fragt sich jetzt, welcher Art ist die Constitution dieser Isomeren des Camphens und Fenchens, welche die Ester des Isobornyl- und Isofenchylalkohols geben?

Diese Frage wird durch folgende einfache Annahmen erklärt. Die Thatsache, dass das Camphen und Fenchon, indem sie bei obenbeschriebenen Bedingungen organische Säuren addiren, ähnlich reagirend wie die Aethylenkohlenwasserstoffe, welche bei der Doppelbindung ein primär-tertiäres, secundär-tertiäres und tertiär-tertiäres Kohlenstoffatom besitzen, giebt uns Grund anzunehmen, dass sich in den beiden obenerwähnten Kohlenwasserstoffen eine Doppelbindung von ähnlichem Charakter wie bei dem tertiären Kohlenstoffatom befinden muss.

Eine derartige Doppelbindung kann sich bei ihnen entweder im Ringe, natürlich mit Ausnahme der primär-tertiären, oder aber in der Seitenkette befinden.

Die Annahme der Gegenwart einer Doppelbindung im Ringe bei diesen Kohlenwasserstoffen schliesst sich aus folgenden Erwägungen aus. Wenn solche Kohlenwasserstoffe, wie das Tetrahydrotoluol, Menthomenthen und Carvomenthen nicht Ester nach meinem Verfahren geben, aber aus dem

Camphen und Fenchon solche erhalten werden, so bedeutet das, dass der Charakter und die Lage der Doppelbindung in diesen Kohlenwasserstoffen verschieden ist, und wenn in den ersteren drei die Doppelbindung zweifellos sich im Ringe befindet, so muss sie sich in beiden letzten in der Seitenkette befinden.

Diese Annahme der Gegenwart einer Doppelbindung bei der Seitenkette, den Isomeren des Camphens und Fenchens, welche leicht organische Säuren unter Einwirkung von Zinkchlorid addiren, folgt nicht nur aus der Aehnlichkeit dieser Kohlenwasserstoffe, wie das Isobutylen und das asymmetrische Methyläthyläthylen zu reagiren, aus der Unähnlichkeit mit den anderen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, sondern auch daraus, dass das Dipenten unter denselben Bedingungen, wie es Schindelmeyer in unserem Laboratorium bewies, mit organischen Säuren Derivate giebt, die dem Terpeneol und den Produkten entsprechen, welche sich auf Kosten der Doppelbindung in der Seitenkette aber nicht im Ringe bilden.

Weiter wird diese Folgerung noch dadurch berechtigt, dass nach dem Verseifen der nach meinem Verfahren dargestellten Ester aus Camphen der tertiäre Alkohol Isoborneol erhalten wird. Folglich konnten seine Ester sich nur auf Kosten desjenigen Kohlenwasserstoffatoms bilden, welches wenigstens ein tertiäres Kohlenwasserstoffatom bei der Doppelbindung besitzt.

Da aber ein solches Kohlenwasserstoffatom sich weder in der Constitutionsformel von Bredt noch in der von Tiemann befindet, so bleibt nur noch eins übrig, sie für nicht entsprechend (nicht richtig) anzunehmen. Die oben angeführten Erwägungen berücksichtigend, könnte man die Constitutionsformel des Camphens nach Bredt oder Tiemann derart umändern, dass man die Doppelbindung zur Diagonalbindung so verlegt, dass in ihr das tertiäre Kohlenstoffatom bei der Doppelbindung im Ringe läge.

Aber eine solche Lage der Doppelbindung stimmt nicht mit den obigen Erwägungen überein, ebenso nicht mit den vielfachen thatsächlichen Ergebnissen, welche bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs erhalten wurden.

Es bleibt daher nach allen Erwägungen nur übrig, in dem käuflichen Camphen ein Isomeres mit einer Doppelbindung an einem tertiären Kohlenstoffatom nur in der

Seitenkette anzunehmen und es für ganz anders constituiert anzusehen, als es bisher angenommen wurde. Man kann aber auch zulassen, dass die Doppelbindung sich in diesem Kohlenwasserstoff im Ringe befindet und nur seine Eigenschaften zu Gunsten der leichten Reactionsfähigkeit mit organischen Säuren in der Richtung der Diagonalbindung verändert. Dieser Zulassung steht im Wege, dass das Pinen, welches ausser der Doppelbindung im Ringe noch eine Diagonalbindung besitzt, nach meinem Verfahren keine Derivate giebt, welche sich auf Kosten der Doppelbindung bilden (das Pseudopinen gelang es uns nicht im Pinen nach meinem Verfahren zu finden), — aber nur solche Produkte, welche bei der Auflösung der Diagonalbindung (Piceanring) nach verschiedener Richtung entstehen.¹⁾

¹⁾ Der Piceanring kann sich nach zwei Richtungen auflösen. Indem sie sich nach der einen von ihnen auflöst, giebt sie Derivate des Terpeneols, welche durch innere Condensation, in Uebereinstimmung mit den bestehenden Erklärungen, sich in Borneolderivate umwandeln.

Die Auflösungsrichtung der Diagonalbindung des Pinens ist aber nicht die einzige, da durch sie es gar nicht möglich ist, die Bildung der Derivate des Fenchylalkohols aus dem Pinen zu erklären, ohne complicirte Umwandlungen zuzulassen oder ohne eine Beimengung von Fenchon anzunehmen.

Nach meiner Ansicht kann man die Entstehung der Fenchylderivate aus dem Pinen unter der Einwirkung der Benzoëssäure, wie es Bouchardat und Lafont (Compt. rend. 113, 531; 126, 755) zeigten, unter der Einwirkung von Trichloressigsäure nach Reychler, und endlich der Monochloressigsäure und Essigsäure in Gegenwart von Zinkchlorid nach meinem Verfahren, wie es in meinem Laboratorium Schindelmeyer zeigte, ganz einfach ohne Zulassungen complicirter Umwandlungen erklären, eben auf folgende Weise. Das Pinen, indem es ein Molekül Säure unter oben angeführten Bedingungen addirt, giebt folgende intermediäre Verbindung

welche nach der Addition eines zweiten Moleküls der Säure jetzt an der Stelle der Doppelbindung in folgende zwei Produkte übergeht:

Die Frage aber über die Lage der Doppelbindung selbst im Camphen wird ihrerseits durch folgende Erwägung aufgeklärt.

Die Entstehung des Camphens aus den Derivaten des tertiären Isobornylalkohols nöthigt uns, es für ein directes Derivat dieses Alkohols anzusehen, welches sich aus ihm ohne jede Umlagerung bildet. Die oben bewiesene Unmöglichkeit der Gegenwart einer Doppelbindung im Ringe des Camphens zwingt uns anzunehmen, dass am Verlust der Wasserelemente (oder der entsprechenden Gruppen, wenn es sich um die Derivate dieses Alkohols handelt) aus dem Isobornylalkohol eine der Seitenkette theilnimmt, welche sich dabei an dem Kohlenstoffatom befindet, an welchen die Hydroxylgruppe gebunden ist.

Aus den angeführten verschiedenen theoretisch möglichen Constitutionsformeln des Camphens, entsprechend solchen Anforderungen, und ebenso aus allen Umwandlungen sowohl seiner selbst als auch den Umwandlungen des Camphers und Borneols würde am meisten die Constitutionsformel des Camphens befriedigen, welche zuerst von Tiemann vorgeschlagen wurde, aber

Diese beiden Verbindungen geben nach der Abspaltung eines Moleküls Säure entweder Derivate des Fenchyl- oder Isofenchylalkohols:

Diese Erklärung ist durchaus nicht hypothetischer, als die Erklärung von Wagner und Semmler über die Entstehung der Bornylderivate aus dem Pinen.

nur mit der Umänderung, die in ihr von Wagner gemacht wurde, wenn es nur erwiesen sein würde, dass die Seitenketten im Camphene sich in der Orthostellung zu einander befinden und dass bei der Auflösung der vorausgesetzten Diagonalbindung sich trisubstituirte Derivate des Hexahydrobenzols bilden.

Da aber directe Ergebnisse fehlen, so bleibt nur übrig, die Constitutionsformel des Camphens von Borneol oder Campher abzuleiten, wobei in den letzten beiden Verbindungen bestimmte Umwandlungen zugelassen werden müssen; in Uebereinstimmung damit müssen die von verschiedenen Forschern für das Camphen vorgeschlagenen Formeln ungeändert werden.

Nachdem auf diese Weise festgestellt war, dass das käufliche Camphen fast ausschliesslich aus dem Isomeren mit der Doppelbindung in der Seitenkette besteht, was ganz mit der Bildung des Camphenylons (Wagner) bei der Oxydation des Camphens mit dem Permanganat übereinstimmt, ist noch aufzuklären, welche Constitution dem anderem Isomeren des Camphens zukommt, welches in sehr geringen Mengen in dem käuflichen Camphen enthalten ist.

Die Unfähigkeit dieses Camphens, sich unter oben angeführten Bedingungen mit organischen Säuren zu verbinden, weist auf seine zweifellose Aehnlichkeit einerseits mit den Aethylenkohlenwasserstoffen mit secundär-secundärem und primär-secundärem Kohlenstoffatom bei der Doppelbindung hin, anderseits aber auch auf das Tetrahydrotoluol, Menthomethen und Carvomenthen; sie giebt uns auch das Recht anzunehmen, dass dieses zweite Isomere des Camphens die Doppelbindung im Ringe bei dem secundär-secundären Kohlenstoffatom enthält und das echte Derivat des Borneols vorstellt.

Dieser Schluss wird durch folgendes bestätigt: es ist bekannt, dass das Gemisch von Camphen und Isocamphen, welches von Wagner aus dem Jodwasserstoffpinen¹⁾ (Bornyljodid?)

¹⁾ Das Verhalten des Jodwasserstoffpinens zu starker alkoholischer Kalilauge, welches eine nur geringe Menge Camphen (Bornylen) giebt, genügt nicht zur Behauptung, dass dieses Jodid reines Bornyljodid ist. Es drängt sich von selbst die Frage auf, warum sich nicht das ganze Jodid zu Camphen umwandelt, sondern nur ein Theil desselben. Diese Thatsache kann man entweder dadurch erklären, dass dieses Jodid kein

erhalten wurde, bei der Bearbeitung mit Essigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure nach der Methode von Bertram und Walbaum¹⁾, wie es Wagner zeigte, sich so weit mit der Essigsäure verbindet, als in ihm das Isocamphen (Isobornylen) enthalten ist, das Camphen (Bornylen) tritt nicht in Reaction.²⁾ Dasselbe findet auch augenscheinlich bei unserer Methode, bei der Esterification der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe statt, da sie dem Verfahren von Bertram und Walbaum ähnlich ist, wie es in unserem Laboratorium von Herrn Schindelmeyer durch Vergleich dieser Methoden untereinander festgestellt worden ist.

Zur Frage über die Constitution des Fenchens übergehend, muss bemerkt werden, dass alles oben über das Camphen Gesagte im gleichen Maasse auf diesen Kohlenwasserstoff bezogen werden kann, nur mit dem Unterschiede, dass die Frage hier einfacher entschieden wird.

Wenn wir die Constitution des Fenchylalkohols, wie sie ihm von Wallach gegeben worden ist, für richtig anerkennen, woran zu zweifeln kein Grund vorliegt, so wird eines der Fenchene diesem Alkohol entsprechen und die Doppelbindung im Ringe enthalten. Dieser Kohlenwasserstoff wird den Menthenen

secundäres, kein Bornyljodid ist, oder dadurch, dass es als secundäres fast ganz während der Reaction in tertiäres isomerisirt wird, oder auch endlich damit, dass es aus einem Gemisch von secundärem und tertiärem Isomeren besteht.

Wenn es ein secundäres Jodid ist, so isomerisirt sich in solchem Fall das aus ihm entstandene anfängliche Camphen unter der Einwirkung der starken alkoholischen Lauge zu Isocamphen. Wenn es ein tertiäres ist, so kann das Umgekehrte eintreten, d. h. das Isocamphen isomerisirt sich theilweise zum Camphen. Das ungleiche Verhalten dieses Jodids zum Kaliumphenolat und zu starken alkoholischen Alkalilauge unterstützen die oben ausgesprochene Folgerung, theilweise auch die letztere von ihnen über die mögliche Isomerisation des Isocamphens unter der Einwirkung der lang dauernd siedenden alkoholischen Alkalilauge zum Camphen. Dafür, dass eine solche Isomerisation möglich ist, hat man einige That-sachen, unter anderem nach unseren Untersuchungen über das Fenchene. Zur Ausscheidung derartiger Zweifel sind natürlich entsprechende Versuche nöthig, welche in den Versuchen von Wagner fehlen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 41, 1.

²⁾ Ber. 33, 2122 (1900).

am ähnlichsten sein und sich wie dieses in Gegenwart von Zinkchlorid nicht mit organischen Säuren verbinden.

Ein Kohlenwasserstoff mit gerade solchen Eigenschaften wurde von uns bei der Bearbeitung des Rohfenchens nach unserem Verfahren isolirt.

Dieser Kohlenwasserstoff entspricht zweifellos dem Camphen von Tschugaeff, er unterscheidet sich indessen erstens von ihm durch die Anwesenheit des tertiären Kohlenstoffatoms bei der Doppelbindung und zweitens wird er ein Derivat des Metacymols sein.

Die Constitution dieses Fenchens wurde zuerst von Wallach und in allerletzter Zeit auch von ihm durch Ergänzungsversuche bestätigt. Die Oxydation dieses Fenchens wird jetzt bei uns ausgeführt. Das andere Isomere des Fenchens, dessen Bildung aus dem Fenchylalkohol anormal ist und von Niemandem vor uns vorausgesehen war, entspricht dem Iso-Camphen (Isobornylen) und hat die Constitution, welche ihm von uns zuerst gegeben worden ist.

Dieses zweite Fenchon, welches dem Isofenchylalkohol entspricht, bildet sich aus ihm (oder aus seinen Haloidanhydriden) durch Verlust der Elemente des Wassers unter Theilnahme der Methylgruppe.

Folglich hat dieses Fenchon die Doppelbindung in der Seitenkette bei dem primär-tertiären Kohlenstoffatom und ist dem Isocamphen, den Olefinen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen gleicher Constitution ähnlich. Bei der Esterification des Rohfenchens nach unserer Methode bildet sich nämlich aus diesem Isomeren der Ester des Isofenchylalkohols. Solch eine Folgerung stimmt mit der Bildung des Fenchocamphorons bei der Oxydation des Fenchens mit Permanganat, welche von Wallach constatirt ist, überein.

Die Frage, ob im Rohfenchon noch ein drittes Isomeres enthalten ist, wie es Wallach annimmt, unterliegt noch grossem Zweifel, erstens darum, weil nach unserem Verfahren dieses Isomere nicht entdeckt werden konnte, zweitens auch darum, weil die Thatsachen, welche Wallach zu solcher Schlussfolgerung brachten, nicht genug überzeugend sind. Jedenfalls ist diese Frage bis auf Weiteres offen.

Aus der Gesamtheit aller oben angeführten Thatsachen und Erwägungen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Die von mir ausgesprochene Behauptung, dass „das Zinkchlorid zur Entdeckung des tertiären Kohlenstoffatoms bei Doppelbindung dienen kann . . .“ hat sich als durchaus richtig erwiesen, nur mit der Beschränkung, dass eine derartige Doppelbindung in den hydroaromatischen Verbindungen nur dann entdeckt wird, wenn sie sich in der Seitenkette aber nicht im Ringe befindet.

2. Die oben von mir beschriebene Methode der Esterification hydroaromatischer Kohlenwassertoffe mit der Aethylenbindung in der Seitenkette ist besser als die Methode von Bertram und Walbaum, wie in unserem Laboratorium durch Vergleichsversuche festgestellt wurde.

3. Das von mir vorgeschlagene Verfahren gab die Möglichkeit zu beweisen, dass das käufliche Camphen und das Fenchon aus zwei chemischen Isomeren bestehen, von denen das eine die Doppelbindung in der Seitenkette, das andere in dem Ringe besitzt.

Die Verschiedenheit in der Reactionsfähigkeit der beiden Isomeren des Fenchons gab die Möglichkeit, eines derselben in reiner Form zu isoliren. Dasselbe Verfahren kann auch zweifellos zur Trennung der Camphene dienen.¹⁾

4. Bei der Umwandlung secundärer hydroaromatischer Alkohole in entsprechende Haloidanhydride nach bekannten Methoden, wird, wie wir feststellten, ein Gemenge secundärer Derivate mit tertiären erhalten, letztere vorherrschend. Ein derartiges Gemenge von Haloidanhydriden giebt beim Ab-

¹⁾ In der Nr. 13 der Ber. d. J. S. 3283 beschreibt Zelinsky zwei Camphene aus l- und r-Borneol als flüssige Kohlenwasserstoffe. Zelinsky's Camphene krystallisiren darum nicht, weil sie Beimengung von Isomerisationsprodukten (von Fenchon oder Pinen?), welche sich auf Kosten der entstandenen Ameisensäure gebildet haben, enthalten. Nebenbei gesagt, ist es uns viel früher als Zelinsky beim Bearbeiten des r-Borneol $[\alpha]_D = 33^\circ 44'$ mit entwässerter Oxalsäure gelungen, neben flüssigem Camphen noch eine gesättigte optisch active $+ 38^\circ 26'$ krystallinische Verbindung von dem Schmelzp. $105,5^\circ$ zu gewinnen. Dabei möchten wir Hrn. Zelinsky in Erinnerung rufen, dass die Oxalsäure von uns zur Darstellung des Trimethyläthylens (dies. Journ. [2] 54, 485) und des Pinakolins aus dem Pinakon (Chem. Zeit. 1899, Nr. 29) angewandt wurde.

spalten der Haloidwasserstoffsäuren nach bekannten Regeln natürlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welche jedem der Haloidanhydride entsprechen. Die tertiären Haloidanhydride, welche durch Isomerisation der secundären, oder durch die intermediären Bildungsstufen von Kohlenwasserstoffen, oder durch die Umlagerung der Atome im Molekül entstehen, verlieren leichter die Haloidwasserstoffsäuren, als die secundären.

5. Die von mir entdeckte Synthese in der Fettreihe unter Einwirkung von Zinkchlorid ergab ihre Anwendbarkeit in der hydroaromatischen Reihe.

Die Methode für Synthesen hat eine ebenso theoretische als auch praktische Bedeutung wie die Synthesen nach Friedel und Crafts; die Fälle, in welchen sie anwendbar ist, erwiesen sich als sehr zahlreich.

Zur Zeit ist es mir gelungen, zu beobachten, dass die hydroaromatischen Verbindungen mit verschiedenen Functionen, welche eine Doppelbindung im Ringe und in der Seitenkette haben, aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette und endlich Verbindungen der Fettreihe mit vielfacher Bindung in Gegenwart von Zinkchlorid mit Säuren, mit Chloranhydriden und Säureanhydriden, mit Haloidanhydriden der Alkohole reagiren.

Die Einzeluntersuchung der zahlreichen Verbindungen, welche dabei erhalten werden, verspricht nicht wenige neue und interessante Ergebnisse. Ich hoffe, dass die Forscher die von mir vorgeschlagene Methode nicht ohne entsprechende Berücksichtigung lassen werden. In der nächstfolgenden Abhandlung werden Thatsachen mitgetheilt werden, welche sich auf die nach meinem Verfahren ausgeführte Esterification von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen beziehen. An dem experimentellen Theil theilten sich die Herren Schindelmeyer und Lutschin; ich halte es für eine angenehme Pflicht, ihnen meinen Dank auszusprechen.

Dorpat (Jurjew), den 21. Oct./3. Nov. 1901.