Über Bornylen;

von *L. Tschugaeff* und *W. Budrick*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der k. Universität
St. Petersburg.]

(Eingelaufen am 12. Februar 1912.)

Das Bornylen ist von G. Wagner und W. Brickner¹⁾ und von dem einen²⁾ von uns fast gleichzeitig entdeckt worden. G. Wagner gebührt vor allem die Ehre, die Existenz des neuen Isomeren des längst bekannten Camphens vorausszusehen und seine Konstitution auf experimentellem Wege (durch Oxydation mit Permanganat) entsprechend der Formel

richtig zu erkennen.

Das Studium des Bornylens, welches zunächst fast ausschließlich in G. Wagners Laboratorium fortgesetzt wurde, hat zu recht bemerkenswerten Resultaten geführt.³⁾ Leider sind diese Untersuchungen durch den frühzeitigen Tod des ausgezeichneten Forschers unterbrochen worden.

Auch der eine von uns ist von der Bearbeitung dieses Themas durch andere Arbeiten abgehalten und erst in der allerletzten Zeit durch die aufgetauchten Zweifel an der Einheitlichkeit des Bornylens veranlaßt worden, dessen Studium wieder aufzunehmen.

Bis vor kurzem hat man ziemlich allgemein angenommen, daß im Bornylen, so wie es von Wagner

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2302 (1899); **33**, 2121 (1900).

²⁾ L. Tschugaeff, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 360 (1900).

³⁾ Vgl. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 534 (1903).

und von Tschugaeff beschrieben wurde, ein einheitlicher Körper¹⁾ vorliegt.

Ernste Bedenken gegen die Einheitlichkeit des Bornylens aus Xanthogenat stiegen erst auf, nachdem J. Jotsitsch²⁾ vom Pinenchlorhydrat zu einem Bornylenpräparat gelangte, welches ein höheres Drehungsvermögen aufwies, und vor allem nach dem Erscheinen der schönen Arbeit von J. Breddt³⁾, welcher nach einer prinzipiell neuen Methode ein allem Anschein nach ganz einheitliches Bornylen vom Siedep. 146° (740 mm), Schmelzp. 113° und $[\alpha]_D = -21,69$ erhielt. Bei der Oxydation wurde aus demselben 73 Proz. der Theorie an rechtsdrehender Camphersäure erhalten.

In der allerletzten Zeit erhielt Kondakow⁴⁾ aus rechtsdrehendem Pinenchlorhydrat durch Einwirkung alkoholischer Alkalien ein Produkt vom Schmelzp. 102° , Siedep. $149-150^{\circ}$ und spez. Drehungsvermögen 15° , bei dessen Oxydation mit Permanganat zwei Säuren entstehen: eine bei 201° schmelzende Camphersäure und eine andere nicht näher untersuchte Säure, deren Schmelzpunkt unter 150° lag. In dem bei 102° schmelzenden Körper liegt nach Kondakow ein Gemisch vor, welches neben Bornylen noch Bornyläthyläther, Camphen und vielleicht Cyclen enthält.

Ohne auf diese Arbeit Kondakows näher einzugehen, möchte ich hier nur bemerken, daß der Schmelzpunkt der durch Oxydation des bei 102° schmelzenden Körpers erhaltenen Camphersäure (201°) wohl auf weitgehende Racemisation hindeutet, die vielleicht während der Chlorwasserstoffabspaltung stattgefunden hat.

Vorliegende Arbeit ist in der Absicht unternommen worden, die chemische Natur des bei der Zersetzung des

¹⁾ Ein von J. Kondakow [Journ. f. prakt. Chem. [2] **67**, 280 (1903)] erhobener Einwand konnte als nicht beweiskräftig zurückgewiesen werden [vgl. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 439 (1903)].

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 542 (1909).

³⁾ Diese Annalen **366**, 1 (1909).

⁴⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 338 (1910).

Bornylxanthogenats $C_{10}H_{17}OCSSCH_3$ erhältlichen Bornylens, das wir im weiteren kurzweg als *Rohbornylen* bezeichnen werden, nach Möglichkeit aufzuklären.

Zu diesem Zwecke haben wir zunächst die Darstellungsmethode des Rohbornylens zu verbessern gesucht, und zwar hat es sich als vorteilhaft herausgestellt die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, da man auf solche Weise ein Produkt von merklich höherem Drehungsvermögen erhält, als nach dem früher empfohlenen Verfahren.

Als wir ein solches an reinem Bornylen augenscheinlich besonders reiches Produkt einer Reihe systematischer fraktionierter Destillationen und Krystallisationen unterwarfen, erhielten wir schließlich ein Präparat vom Siedepunkt $146,5^\circ$ ($B = 750$ mm), Schmelzp. $109-109,5^\circ$ mit folgenden optischen Konstanten:

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
+ 15,06°	+ 19,29°	+ 25,49°	+ 31,06°	2,06

Diese Eigenschaften kommen bereits denen sehr nahe, die J. Bredt für sein reinstes Bornylen angegeben; in obigem Präparat dürfte demnach *fast* reines Bornylen vorliegen.

Es entsteht nun von selbst die Frage nach der Natur der im Rohbornylen vorhandenen Beimengungen. A priori könnte man einerseits an die teilweise Racemisierung des Bornylens, anderseits an eine Verunreinigung mit einem strukturellisomeren Terpen denken.

Um zwischen diesen zwei Möglichkeiten entscheiden zu können, haben wir das Studium der Oxydation des Bornylens mit Permanganat aufgenommen, und zwar unter besonderer Rücksicht auf die *sauren* Oxydationsprodukte. Hierbei haben wir regelmäßig nur *Campher-säure* gefunden, und zwar in ganz reinem Zustande. Nach Camphen- und Camphenilsäure wurde ganz besonders eifrig gesucht (da die vermutete Beimengung Camphen sein könnte), aber stets mit negativem Erfolg.

Die Camphersäure aus rechtsdrehendem Bornylen erwies sich als linksdrehend, und zwar als optisch einheitlich, was ganz besonders durch eine eingehende Untersuchung ihrer Rotationsdispersion und durch Vergleich mit notorisch reinen Präparaten der l- und d-Säure festgestellt wurde.

Diese Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, daß unser Rohbornylen kein racemisches Bornylen enthält; ferner, daß sich in demselben höchstwahrscheinlich kein Camphen und wohl auch kein anderer oxydabler Kohlenwasserstoff der Terpenreihe in nennenswerter Menge vorfindet.

In Anbetracht dieser Resultate, und da wir anderseits in vielfachen wiederholten Versuchen nie mehr als 70—73 Proz. der theoretisch berechneten Menge Camphersäure bei der Oxydation des Bornylens erhielten, untersuchten wir die neutralen Oxydationsprodukte bzw. Rückstände.

Unterwirft man eine größere Menge Rohbornylen aus l-Borneol einer systematischen Oxydation mit Permanganat bis seine Farbe auch nach längerem Schütteln noch unverändert bleibt und trennt die flüchtigen Produkte durch Wasserdampfdestillation ab, so dreht die erhaltene Flüssigkeit die Ebene des polarisierten Lichtes allerdings sehr schwach in entgegengesetztem Sinne im Vergleich zu dem ursprünglichen Bornylen. Aus einer solchen Lösung läßt sich durch sorgfältiges Fraktionieren ein fester Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ gewinnen, vom Siedepunkt 153—153,5° und dem Schmelzpt. 64,5—65°. Permanganat wird davon auch bei längerem Schütteln in Benzollösung nicht merklich reduziert.

Nach diesen Eigenschaften zu urteilen, haben wir es höchstwahrscheinlich mit dem von G. Wagner und J. Godlewski¹⁾ entdeckten Cyclen zu tun. Der vom l-Borneol stammende Kohlenwasserstoff ist linksdrehend:

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 121 (1897). Ferner J. Godlewski, Über Cyclen, Warschau 1903.

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
- 6,72	- 8,34	- 11,52	- 14,94	2,22

Leider sind bisher die optisch aktiven Formen des Cyclens noch nicht beschrieben worden, und eine Identifizierung auf Grund der optischen Eigenschaften erwies sich deshalb vorläufig als unausführbar.

Eine Eigenschaft des von uns erhaltenen Kohlenwasserstoffs erscheint allerdings für einen gesättigten Kohlenwasserstoff wie das Cyclen zunächst etwas befremdend, nämlich seine Fähigkeit mit Tetranitromethan unter schwacher Gelbfärbung in Reaktion zu treten. Bekanntlich ist diese Reaktion gerade als ein diagnostisches Mittel für die Äthylenbindung empfohlen worden. Nun hat es sich aber einerseits erwiesen, daß diese Reaktion in ganz gleicher Weise mit einem notorischen Cyclenpräparat ausfällt und andererseits ist von dem einen von uns im Verein mit W. Fomin beobachtet worden, daß die Gelbfärbung mit Tetranitromethan auch bei Verbindungen auftreten kann, in welchen ein Trimethylenring aber keine Doppelbindung vorhanden ist, so z. B. in dem Thujan. Ein Trimethylenring ist aber gerade in der zurzeit wahrscheinlichsten von G. Wagner und J. Godlewky vorgeschlagenen Cyclenformel enthalten:

welche demnach in der Tetranitromethanreaktion sogar eine recht willkommene Bestätigung findet.

Aus den eben kurz skizzierten Versuchen läßt sich der Schluß ziehen, daß im *Rohbornylen* höchstwahrscheinlich ein *Gemisch* von weitaus überwiegend *Bornylen* mit *bedeutend weniger Cyclen* vorliegt, und zwar findet bei der Zersetzung des Xanthogenates $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCSSCH}_3$ *keine merkliche Racemisation* statt.

Zum Schluß erübrigt es noch, die Entstehungsweise

der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe Bornylen und Cyclen aus dem bornylxanthogensauren Methyl etwas näher zu betrachten.

An und für sich hat die gleichzeitige Abspaltung des für die Bildung des Methylmercaptans erforderlichen Wasserstoffatoms nach zwei verschiedenen Richtungen

gar nichts Befremdendes. Vielmehr findet solches bekanntlich immer statt, wenn von einer Atomgruppierung

ein Molekül HX abgespalten wird, wenn an jedem Kohlenstoffatom (1) und (2) ein Wasserstoffatom vorhanden ist, und vor allem, wenn sich letzteres zu dem Radikal X in *cis*-Stellung befindet.¹⁾

Die Eigentümlichkeit des vorliegenden Falles besteht aber darin, daß hier nur bei einem der beiden dem Reste CHOCSSCH_3 benachbarten Kohlenstoffe überhaupt verfügbare Wasserstoffatome vorhanden sind. Die Wasserstoffabspaltung kann deshalb nur in *einer* Richtung unter Bildung einer Äthylenbindung erfolgen. Bei der Abspaltung nach der andern Richtung findet dagegen die Bildung eines Trimethylenringes statt.

¹⁾ Vgl. F. Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 708 (1901).

Eine derartige Abweichung von dem sonst allgemein gültigen Mechanismus der Xanthogenreaktion läßt sich nur dadurch erklären, daß einerseits im Campher- bzw. Borneolrest ein bedeutendes Widerstreben gegen die Bildung einer Äthylenbindung im Ringe besteht und anderseits der Konfiguration des Cyclens ein verhältnismäßig hoher Stabilitätsgrad zukommt.

Experimentelles.

Über die Darstellung und Reinigung des Bornylens.

Nach der früher von dem einen von uns für die Darstellung des Bornylens gegebenen Vorschrift wurde einfach empfohlen, das l-Bornylxanthogenat $C_{10}H_{17}OCSSCH_3$ ¹⁾ trockner Destillation ev. mit einem Dephlegmator zu unterwerfen. Hierbei steigt die Temperatur des Xanthogenats bedeutend höher als 220°.

Um hierbei etwaige Komplikationen tunlichst zu vermeiden, haben wir uns bemüht, die Zersetzungstemperatur des Xanthogenates nach Möglichkeit herabzusetzen. Wir versuchten sukzessive Temperaturen von 220°, 200° und 180°. Es hat sich schließlich erwiesen, daß die Reaktion am günstigsten bei 176—177°, also bei der Siedetemperatur des Limonens (bzw. Cineols) verläuft. Wir haben daher käufliches, zuvor über Natrium destilliertes Limonen als Heizflüssigkeit gewählt, um die Temperatur für längere Zeit konstant zu halten. Der folgende Apparat erwies sich hierbei als besonders zweckmäßig.

Die Heizflüssigkeit befindet sich in einem etwa 1 Liter fassenden Rundkolben, welcher mit einem Luftkühler und Thermometer versehen ist. Das Xanthogenat

¹⁾ Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des am leichtesten zugänglichen d-Bornylens benutzten wir das käufliche (und zwar von Schimmel & Co. mit bekannter Liebenswürdigkeit zur Verfügung gestellte) l-Borneol, welches auf übliche Weise auf den Methyl ester der Bornylxanthogensäure $C_{10}H_{17}OCSSCH_3$ verarbeitet wurde. Vgl. L. Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3332 (1889). Ferner: Untersuchungen in der Terpen- und Camphergruppe. Moskau 1903.

befindet sich in einem 2,5 cm weiten und 30 cm langen Reagenrohr, das ebenfalls einen Luftkühler trägt und in den Kolben hineinragt. Das entstandene Bornylen kondensiert sich bei richtig geleiteter Operation fast ausschließlich in den oberen Teilen des Reagenrohres und läßt sich daraus bequem mit einem Spatel entfernen.

Nach diesem Verfahren erhielten wir aus 25 g Xanthogenat regelmäßig nach 24 Stunden 7,5—8 g Rohbornylen, neben 10 g unverändertem Ausgangsmaterial, entspr. 94 Proz. der Theorie.

Zur weiteren Reinigung wurde das Bornylen zunächst bei gelinder Wärme sublimiert und schließlich über Natrium destilliert. Das so dargestellte und gereinigte Produkt charakterisiert sich durch die bereits bekannten Eigenschaften: außerordentliche Flüchtigkeit und Zähigkeit. Kleine Mengen verflüchtigen sich in wenigen Augenblicken auf einem Urglase. Es ist daher unmöglich, Bornylen selbst aus sehr flüchtigen Lösungsmitteln durch Verdampfen umzukristallisieren.

Auf die physikalischen Eigenschaften des Rohbornylens hat die Temperatur, bei welcher die Zersetzung des Bornylxanthogenats ausgeführt wurde, recht bedeutenden Einfluß:

1. Bornylen auf gewöhnliche Weise dargestellt, wobei die Zersetzungstemperatur über 220° steigt:

Siedetemperatur hauptsächlich 149—150°. Schmelzp. 103—104°. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +13,77$ in Toluollösung ($C = 13,555$).

2. Bornylen bei 218—220° dargestellt und gereinigt wie oben:

Siedepunkt hauptsächlich 147—148°. Schmelzp. 103—104°.

Drehungsvermögen in Toluollösung ($C = 13,30$):

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$
+ 10,91	+ 14,13	+ 18,63	+ 23,13

3. Bornylen bei 176—177° dargestellt:

Siedep. 146,5—147,5°. Schmelzp. 105,5—106°. Drehungsvermögen in Toluollösung ($C = 20,19$):

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$
+ 11,79	+ 15,06	+ 19,71	+ 24,07

Mit steigender Zersetzungstemperatur sinkt also der Schmelzpunkt und ebenso das optische Drehungsvermögen, während der Siedepunkt ansteigt. Je niedriger die Temperatur, bei welcher das Rohbornylen entsteht, um so mehr nähern sich seine optischen Konstanten denjenigen des reinen Bornylenpräparates von Bredt.

Um die Reinigung des Bornylens möglichst weiter zu treiben, wurde das bei 176—177° erhaltene Rohprodukt nach vorhergehender Sublimation und Destillation über Natrium zunächst sorgfältig fraktioniert und der unter 147° siedende Anteil für sich gesammelt. Das so erhaltene Produkt wurde sodann in Weingeist aufgelöst und aus dem kochenden Wasserbad destilliert, bis etwa die Hälfte des Kohlenwasserstoffs übergegangen war. Das weingeisthaltige Destillat wurde dann mit überschüssigem Wasser versetzt und das ausgefällte Bornylen aus heißem, 95 prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt wurde nochmals mit Alkohol destilliert, die erste Hälfte wiederum für sich aufgefangen, mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schließlich wurde der erhaltene Kohlenwasserstoff noch zweimal über Natrium rektifiziert.

Nach diesem Verfahren haben wir zwei verschiedene Präparate hergestellt, deren Eigenschaften denjenigen des Bredtschen Kohlenwasserstoffs nahe genug kommen, um die Annahme zu rechtfertigen, daß hier bereits annähernd reines Bornylen vorliegt. Sie zeigten folgende physikalische Konstanten.

- I. Siedepunkt konstant bei 146,5° (B = 750 mm); Schmelzpunkt 109—109,5°. Drehungsvermögen in Toluollösung ($p = 16,67$; $C = 12,75$):

Linien	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
α (50 mm)	+ 0,96°	+ 1,23°	+ 1,625°	+ 1,98°	} 2,06
$[\alpha]$	+ 15,06	+ 19,29	+ 25,49	+ 31,06	

- II. Siedep. 146° (760 mm). Schmelzp. 109—110°. Drehungsvermögen in Toluollösung ($p = 14,92$, $C = 12,85$):

Linien	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
α (50 mm)	+ 0,95°	+ 1,24°	+ 1,61°	+ 1,96°	} 2,06
$[\alpha]$	+ 15,13	+ 19,30	+ 25,06	+ 30,51	

Über die Oxydation des Bornylens.

Von unseren sehr zahlreichen Oxydationsversuchen seien hier nur einige wenige angeführt, die besonders instruktiv erscheinen.

Die erste Versuchsreihe bezweckte, die Natur und Menge der aus Rohbornylen entstehenden Säure (Camphersäure) zu ermitteln. Der folgende Versuch sei zunächst in extenso beschrieben. 19 g Bornylen vom Schmelzpt. 103—104° und $[\alpha]_D = +14,1^\circ$ wurden in ebensoviel Benzol aufgelöst und auf der Schüttelmaschine mit 15 g Permanganat ($\frac{1}{4}$ der theoretisch erforderlichen Menge) in 1 prozentiger wäßriger Lösung oxydiert. Nach etwa 5 stündigem Schütteln verschwand die Farbe des Permanganats vollständig. Das unveränderte Bornylen wurde alsdann samt dem Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen und die übergegangene Benzollösung mit weiteren 15 g Permanganat oxydiert. Nach der Entfärbung (8 Stunden) wurden die flüchtigen Produkte abermals mit Wasserdampf entfernt und die nämliche Operation mit 15 g Permanganat — im ganzen also 45 g — noch zum drittenmal in ganz ähnlicher Weise wiederholt. Im dritten Stadium der Oxydation war die Lösung selbst nach 25 stündigem Schütteln noch nicht völlig entfärbt. Die kleine Menge unverbrauchtes Permanganat wurde mit schwefliger Säure zerstört, dann wurde mit Wasserdampf alles Flüchtige abgetrieben. Die nach obigem Verfahren erhaltenen drei wäßrigen Lösungen, welche die gesamten sauren Oxydationsprodukte als Kalisalze enthielten, wurden jede für sich verarbeitet. Nach dem Abfiltrieren von Mangansuperoxyd, welches gründlich nachgewaschen wurde, wurde die alkalische Flüssigkeit stark eingeeengt und die Säuren durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Jede Portion ergab hierbei

eine schön krystallisierende Substanz, welche das Aussehen und die übrigen Eigenschaften der Camphersäure besaß. Es lieferten: Fraktion I 7 g, II 7,1 g und III 6,2 g. Zusammen 20,3 g. Ausbeute also etwa 73 Proz. d. Theorie.

Die drei Fraktionen wurden jede für sich einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Sie schmolzen dann übereinstimmend bei 186° , wie die optisch aktiven Camphersäuren. Die vereinigten Mutterlaugen von den drei Krystallisationen wurden mit Soda neutralisiert, eingengt und die mit H_2SO_4 ausgeschiedene Säure einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Fraktion IV schmolz ebenfalls bei 186° .

Das optische Drehungsvermögen (in Methylalkohollösung bestimmt) war bei sämtlichen vier Fraktionen sehr nahe dasselbe.

Fraktion	C	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
I	10,09	- 38,36°	- 48,67°	- 62,63°	- 76,62°	2,00
II	10,12	- 38,23	- 48,41	- 62,54	—	
III	9,60	—	- 48,31	- 62,30	—	
IV	4,54	- 38,33	- 48,41	- 62,47	—	

Die bei einem anderen Oxydationsversuche erhaltene Camphersäure schmolz nach einer einzigen Krystallisation bei 186 — 187° . Zur weiteren Reinigung wurde sie nach der Methode von O. Aschan¹⁾ in das Anhydrid vom richtigen Schmelzpunkt 220 — 221° umgewandelt. Dabei konnten Nebenprodukte, bis auf eine Spur Harz, nicht festgestellt werden. Die aus dem Anhydrid regenerierte Säure zeigte den unveränderten Schmelzpunkt $186,5$ — 187° und die folgenden Drehungswerte, die den obigen, die sich auf nur einmal umkrystallisierte Säure beziehen, ebenfalls nahe genug kommen:

Lösungsmittel: Methylalkohol; C = 10,15.

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
- 38,03°	- 48,29°	- 62,13°	- 75,42°	1,98

¹⁾ O. Aschan, Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe. Helsingfors 1895.

Ganz ähnliche Resultate ergab die Oxydation eines aus d-Borneol dargestellten l-Bornylenpräparates. Die hierbei entstandene Camphersäure schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 186 bis 187° und ergab bei der Polarisation:

Lösungsmittel: Methylalkohol; C = 7,97.

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
+ 37,82°	+ 48,11°	+ 61,91	+ 74,89°	1,98

Mit diesen Zahlen fallen die folgenden fast vollkommen zusammen, die für ein aus d-Campher dargestelltes und über das Anhydrid gereinigtes Camphersäurepräparat ermittelt worden sind:

Lösungsmittel: Methylalkohol; C = 10,41.

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
+ 37,68°	+ 48,10°	+ 61,90°	+ 74,58°	1,98

Durch diese und eine Reihe ähnlicher Versuche wurde vor allem der Beweis erbracht, daß unter den Oxydationsprodukten des Bornylens keine Camphensäure, wenigstens in nennenswerten Mengen, vorhanden sein kann, denn diese Säure ist nach O. Aschan¹⁾ nur ganz schwach optisch aktiv und ihre Beimengung zur Rohcamphersäure würde deshalb die Drehung der letzteren merklich herabsetzen müssen. Andererseits hätte auch ein größerer Unterschied im Drehungsvermögen zwischen einem nur aus Wasser umkrystallisierten und einem durch das Anhydrid gereinigten Camphersäurepräparate bestehen müssen, da die Camphensäure bekanntlich zur Anhydridbildung unfähig ist.

In einem speziell dahin zielenden Versuche wurde auch nach der Camphenilsäure ganz besonders gesucht. Es konnte aber keine Spur des sehr charakteristischen Natriumsalzes entdeckt werden.

Über das Cyclen.

Oxydiert man Rohbornylen in Benzollösung mit zunehmenden Mengen Permanganat, so werden die physika-

¹⁾ Diese Annalen 375, 336 (1910).

lischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs allmählich abgeändert und nähern sich allmählich denen des Cyclens. Der Vorgang läßt sich an der Hand des folgenden Versuches bequem verfolgen:

25 g Bornylen vom Siedep. 147—148° und Schmelzpunkt 103—104° in 30 g reinem Benzol wurden während 11 Stunden mit 4 Litern 1 prozentiger Permanganatlösung auf der Maschine geschüttelt. Aus der vollständig entfärbten Flüssigkeit wurden die flüchtigen Produkte mit Wasserdampf entfernt, die erhaltene Benzollösung mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Auf diese Weise konnten wir 7,5 g eines noch bornylenreichen Kohlenwasserstoffs vom Schmelzp. 91—92° und Siedepunkt 147—152° isolieren. Derselbe wurde (um Verluste zu vermeiden) in dem abdestillierten Benzol aufgelöst und mit frischer Permanganatlösung (15 g KMnO_4 in 300 ccm Wasser) im ganzen während 26 Stunden geschüttelt. Das Permanganat wurde hierbei in Portionen von je 5 g (in Pulverform) nach und nach der Flüssigkeit zugesetzt. Nach dem letzten Zusatz fand keine Entfärbung mehr statt. Die Oxydation wurde daher unterbrochen und nach dem Zerstören des überschüssigen Permanganats mit schwefliger Säure der hinterbliebene Kohlenwasserstoff isoliert wie oben. Es wurden 1,5 g eines zwischen 151—152° siedenden krystallinischen Körpers vom Schmelzp. 68—69° erhalten. Derselbe wurde wiederum in dem benzolhaltigen Vorlauf aufgelöst und mit 2 g Permanganat in 100 ccm Wasser oxydiert, bis nach etwa 12 Stunden keine merkliche Einwirkung mehr stattfand. Auf solche Weise gelang es uns schließlich 0,5 g eines bei 153—153,5° siedenden Kohlenwasserstoffes vom Schmelzp. 64—65° zu erhalten.

Selbstverständlich verbleiben bei dieser Arbeitsweise größere Mengen Cyclen in den niedriger siedenden benzolhaltigen Fraktionen, und auch bei den verschiedenen anderen Operationen finden unvermeidlich größere Verluste statt.

Bei einem anderen Versuche wurde die Oxydation statt in 3 nur in 2 Stufen ausgeführt; die Ausbeute an Cyclen betrug hierbei 1 g aus 20 g Rohbornylen, also mehr als das Doppelte im Vergleich mit dem eben beschriebenen Versuche.

Der Kohlenwasserstoff siedete bei 152–153° und zeigte den Schmelzp. 64–65°. Die beiden Präparate wurden vereinigt und nochmals über Natrium destilliert. Das erhaltene Terpen besaß nun die folgenden Konstanten.

Siedep. 153–153,5° (760 mm). Schmelzp. 64,5–65°.

Drehungsvermögen. Lösungsmittel: Methylalkohol. $p = 16,65$;

$C = 14,52$.

Linien	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
α (50 mm)	– 0,49°	– 0,63°	– 0,84°	– 1,09°	} 2,22
$[\alpha]$	– 6,72	– 8,64	– 11,52	– 14,94	
0,1685 g gaben 0,5436 CO ₂ und 0,1809 H ₂ O.					
	Ber. für C ₁₀ H ₁₆			Gef.	
C	88,23			87,99	
H	11,77			11,93	

G. Wagner und J. Godlewsky¹⁾ geben für das inaktive Cyclen den Siedep. 153° (760 mm) und den Schmelzp. 66–66,5° an, was mit unserem Befunde genügend übereinstimmt. Ferner ist unser Präparat ebenso wie das von Wagner und Godlewsky indifferent gegenüber Permanganat.

Durch die große Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. O. Aschan in Helsingfors kamen wir in Besitz einer kleinen Probe Cyclen, welches durch erschöpfende Oxydation von technischem Camphen erhalten war. Das äußere Aussehen, Geruch und die übrigen Eigenschaften der beiden Präparate, bis auf einen kleinen Unterschied im Schmelzpunkte (das Präparat von Aschan schmolz um 1° niedriger), erwiesen sich als durchaus übereinstimmend. Beim Zusammenmischen gaben sie keine Schmelzpunktsdepression. Auch gegenüber Tetranitromethan verhielten sich beide Präparate ganz ähnlich, indem sie beim Zusammenbringen damit deutlich, wenn auch ziemlich schwach, gelbgefärbt wurden.

¹⁾ a. a. O.