

478. F. V. Spitzer: Ueber ein vom Campher derivirendes Camphen und die Synthese seiner Homologen.

[Die ausführliche Mittheilung wurde der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften am 11. Juli vorgelegt.]

(Eingegangen am 17. October.)

I. Ueber Camphen.

Wie früher gezeigt wurde (diese Ber. X, 1034) entsteht beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Campherbichlorid mit Natrium ein fester Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher wegen seiner directen Abstammung vom Campher als eigentliches Camphen bezeichnet werden mag. Ich beschränkte mich damals darauf die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes durch Analyse und Dampfdichte festzustellen, ohne auf die Eigenschaften desselben einzugehen. In folgendem gebe ich die Beschreibung des Camphens, dass aus dem bei $155-155.5^{\circ}C$. schmelzenden Campherbichlorid erhalten wurde. Dieses auf die bereits in der erwähnten Abhandlung ausführlich beschriebene Weise mit Natrium behandelt, lieferte ein Reactionsprodukt, welches bei $159^{\circ}C$. zu sieden begann, wobei bis 163° der Hauptmenge nach eine im Kühlrohr krystallisirende Partie überging. Von $163-175^{\circ}$ ging wenig halbfestes, von $175-240^{\circ}$ flüssiges Produkt in geringer Menge über, während ein nicht unbeträchtlicher über $240^{\circ}C$. siedender syrupdicker Rückstand hinterblieb. Der Siedepunkt der krystallisirenden Verbindung blieb nach viermaligem Destilliren constant, ohne dass eine niedriger siedende Partie auftrat, und der Schmelzpunkt derselben lag gegen $52-54^{\circ}C$. Die Krystalle wurden, um noch etwa anhaftende flüssige Produkte zu entfernen, zwischen Leinwand und Papier gepresst, worauf der Schmelzpunkt auf $57^{\circ}C$ stieg. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden
C	88.23 pCt.	87.85 pCt.
H	11.77 -	12.26 -
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00 pCt.	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.11 pCt.

Das Camphen aus hochschmelzendem Campherbichlorid bildet beim Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande, eine farblose, durchscheinende, im Aussehen dem Eis ähnliche, aus einer ätherischen Lösung ausgeschieden, eine blendend weisse Krystallmasse. Bei dem auf 0° reducirten Barometerstand von 752.2 mm zeigt es den constanten Siedepunkt von $158.9-159.9^{\circ}C$. (Correctur für den Quecksilberfadeninbegriffen) und schmilzt bei $57.5-58.8^{\circ}C$, während der Erstarrungspunkt bei $57.5^{\circ}C$. gefunden wurde. Das Camphen ist bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht flüchtig, in Alkohol, Aether etc. sehr leicht löslich. Das spec. Gew. wurde bei $99.84^{\circ}C$. 0.8345 bestimmt. Das Verhalten gegen polarisches Licht wurde mit dem

Camphen selbst in geschmolzenem Zustande ausgeführt, indem um eine mit Camphen gefüllte Röhre ein Bleirohr gewickelt war, durch welches während der Bestimmung Wasserdampf geleitet wurde. Bei einer Flüssigkeitssäule von 100.3 mm und der Temperatur von 83—84° C. ergab sich eine Drehung der Polarisationsebene um 55.14° nach rechts. Das Camphen liefert in ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt ein über 150° C. schmelzendes Additionsprodukt $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, das noch nicht näher untersucht ist. Es spaltet, mit Wasser erwärmt, unter Rückbildung von Camphen (das wieder mit dem ursprünglichen Camphen verglichen werden soll) leicht Salzsäure ab.

Diese Verhältnisse, so auch die Oxydationsprodukte des Camphens hoffe ich bald in einer folgenden Mittheilung angeben zu können. In derselben Richtung soll auch das aus dem niedrig schmelzenden Campherbichlorid erhaltene Camphen untersucht worden. Ehe ich das reine, hochschmelzende Campherbichlorid isolirt hatte, wurde zur Darstellung von Camphen ein nach Pfaundler's Angaben erhaltenes Campherchlorid angewandt. Bei der Destillation des daraus gewonnenen Kohlenwasserstoffes, wurde eine verhältnissmässig geringe Menge einer bereits gegen 150° C. (uncor.) siedenden Partie isolirt, während die Hauptmenge gegen 155—158° (uncor.) überdestillirte. Diese im Siedepunkt wenig verschiedenen Fractionen zeigten bedeutende Differenzen im Schmelzpunkt; während die höher siedende Partie bei 55—59° (uncor.) schmolz, war dies bei der niedriger siedenden Fraction erst gegen 83° C. (uncor.) der Fall. In der Zusammensetzung konnte kein Unterschied festgestellt werden, so dass man wohl auf die Gegenwart isomerer Verbindungen schliessen muss. Es wird nun nachzuweisen sein, in wiefern die Ursache derselben in der Beschaffenheit des Ausgangskörpers zu suchen ist. Die Gegenwart eines isomeren Campherbichlorides oder ein Gehalt von Monochlorid könnten zur Bildung isomerer Camphene Veranlassung geben.

II. Ueber die Homologen des Camphens.

Um zu Homologen der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ zu gelangen, schlug mir vor zwei Jahren Hr. Prof. V. Meyer in Zürich vor, in Gemeinschaft mit ihm Versuche auszuführen, die bezwecken sollten in dem von Pfaundler beschriebenen Camphermonochlorid $C_{10}H_{15}Cl$, das Chlor durch Kohlenwasserstoffreste zu ersetzen. Das Camphermonochlorid wurde auf die von Pfaundler beschriebene Weise dargestellt, jedoch nicht weiter untersucht und auf die bereits beschriebene Weise (diese Berichte IX, 877) mit Jodäthyl und Natrium behandelt. Wir beschrieben damals das bei dieser Reaction entstehende krystallinische Produkt als äthylirtes Terpen, von dem sich jedoch im Verlaufe der weiteren Untersuchungen ¹⁾ herausgestellt hat, dass es Camphen war,

¹⁾ Diese Berichte X, 1034, 990.

welches aus Campherchlorid auch ohne Anwendung von Aethyljodid entsteht. Die Aufgabe Homologe des Camphens darzustellen, blieb noch zu lösen übrig. Ich habe die weitere Bearbeitung dieses Themas, nachdem sich Herr Prof. Meyer damit in der freundlichsten Weise einverstanden erklärt hat, hier selbständig übernommen. Da es mir bis jetzt nicht gelungen ist, das von Pfau undler beschriebene Camphermonochlorid $C_{10}H_{15}Cl$ zu isoliren, stellte ich die folgenden Versuche an, welche das bei $155 - 155.5^{\circ}$ schmelzende Campherbichlorid als Ausgangspunkt nahmen. Es gelang wirklich daraus mit Umgehung der Reindarstellung der Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$, die Homologen des Camphens zu gewinnen.

Aethyl-Camphen.

Zur Gewinnung dieses homologen Kohlenwasserstoffes wurde das Campherchlorid auf die bereits von mir in der früher erwähnten Abhandlung (diese Berichte X, 1039) beschriebene Weise, mit Jodäthyl und Natrium behandelt; ich wende mich daher sogleich zur Beschreibung des Reactionsproductes. Im ätherischen Auszug desselben wurde der Aether auf dem Wasserbade verdampft und hierauf destillirt. Bei $155^{\circ} C.$ kam, nachdem der Aether vollständig verjagt war, die Substanz zum Sieden; es destillirte bis 175° eine im Kühlrohr vollständig oder theilweise erstarrende Partie über, von $175-230^{\circ}$ wurde eine grössere Menge flüssiger Produkte aufgefangen, während ein über $230^{\circ} C.$ siedender, harzartiger Rückstand zurückblieb. Nach oftmaligem fractionirten Destilliren sammelte sich gegen $157 - 161^{\circ} C.$ (uncorr.) ein krystallinisch erstarrendes, bei $196 - 200^{\circ} C.$ (uncorr.) ein flüssiges Produkt an, während die zwischen 5° aufgefangenen Mittelfractionen bis $175^{\circ} C.$ theilweise erstarrten, von da ab Flüssigkeiten bildeten; das krystallinische Produkt erwies sich als Camphen, das sich, wie vorauszusehen war, aus dem Campherchlorid in nicht unbedeutender Menge gebildet hatte, während in dem sich in der Hauptmenge angesammelten flüssigen Produkt wirklich dessen gewünschtes Homologes gefunden wurde. Die analytische Untersuchung ergab:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{15} \cdot C_2H_5 = C_{12}H_{20}$		
C	87.8 pCt.	87.57	87.42 pCt.
H	12.2 -	12.86	13.01 -

Die Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer mit Quecksilber ausgeführt ergab:

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_{20}$	5.670	5.577 5.52

Das Aethyl-Camphen bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von terpeninölarartigen Geruch, die bei dem auf 0° reducirten Barometerstand von 742.1 mm den Siedepunkt von $197.9 - 199.9^{\circ} C.$

(Correctur für den Quecksilberfaden inbegriffen) zeigt. Die Substanz ist ebenfalls bereits bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig, das spec. Gewicht wurde bei 20° C. 0.8709 gefunden. Zur Bestimmung des Verhaltens gegen polarisches Licht, musste, da die reine Substanz nicht ausreichte, etwas von einer um ca. 2—4° niedriger siedenden Fraction zugefügt werden. Bei einer Flüssigkeitssäule von 58.0 mm wurde eine Drehung der Polarisationssebene um 3.6° nach rechts beobachtet.

Isobutyl-Camphen

wurde aus Campherchlorid durch Behandeln mit Natrium und dem bei 121° C. siedenden Gährungsbutyljodür erhalten. Neben Camphen wurde bei dieser Reaction in grösserer Menge ein bei 220—228° C. siedendes flüssiges Produkt beobachtet. Die Analyse der bei 225—228° C. siedenden Substanz ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{15}C_4H_9 = C_{14}H_{24}$	Gefunden	
C	87.5 pCt.	87.09	87.02 pCt.
H	12.5 -	13.16	13.18 -

Dampfdichte:

Berechnet für $C_{14}H_{24}$	Gefunden	
6.639	6.437	6.628

Das Isobutyl-Camphen bildet ebenfalls eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Terpentinöl erinnert, und die sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch verflüchtigt. Der Siedepunkt derselben wurde bei dem auf 0° reducirten Barometerstand von 750.4 mm bei 228—229° C. (Correctur für den Quecksilberfaden inbegriffen) gefunden. Das spec. Gewicht ergab sich bei 20° C. 0.8614. Bei einer Flüssigkeitssäule von 58.0 mm und der Temperatur von 20° C. wurde eine Drehung der Polarisationssebene um 3.7° nach links beobachtet. Es soll den Gegenstand der nächsten Untersuchungen bilden, ob diese homologen Camphene, die den Terpenen eigenthümlichen Reactionen zeigen resp. in wie weit sie bei denselben modificirt erscheinen.

Wien, Laboratorium des Prof. Lieben.

479. F. V. Spitzer: Zur Kenntniss der Campherchloride.

[Die ausführliche Mittheilung wurde der kaiserl. Akademie der Wissenschaften am 11. Juli vorgelegt.]

(Eingegangen am 17. October.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XI, 363) habe ich angezeigt, dass, wenn beim Beginn und während des Verlaufes der Reaction die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher so geleitet wird, dass keine Temperaturerhöhung eintreten kann, ein