

(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.

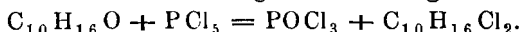
[Die ausführliche Mittheilung wurde der kaiserl. Akademie der Wissenschaften am 11. Juli vorgelegt.]

(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

Campherbichlorid entsteht, welches sich durch seinen hohen Schmelzpunkt von dem früher von Pfaundler beschriebenen Campherbichlorid wesentlich unterscheidet. Zur Darstellung wurde das Verhältniss von $1\frac{1}{3}$ Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Campher gewählt. Der Campher wurde in kleinen Portionen von Zeit zu Zeit unter Abkühlung mit Eiswasser in das Phosphorchlorid eingetragen und das Gemenge hierauf zur vollständigen Umwandlung des Camphers 12—14 Tage, stets von Kühlwasser umgeben, unter öfterem Umschütteln stehen gelassen.

Das auf diese Weise gewonnene Reactionsprodukt bildet ein gelblich gefärbtes Oel, in welchem am Boden des Gefässes sich noch unzersetztes Phosphorchlorid befindet. Es wurde hierauf mit Wasser gefällt und gewaschen; dabei resultirte eine weisse, knetbare Masse, die sich als ziemlich reines Campherbichlorid erwies. Da bei der Reaction Salzsäure nur in untergeordneter Menge auftrat, wäre die Bildung des Chlorides durch folgende Gleichung zu versinnlichen:



Die Substanz wurde aus Alkohol-Aether umkrystallisirt, wobei die beiden ersten Fractionen den gleichen Schmelzpunkt zeigten, während derselbe bei der dritten Fraction etwas niedriger erschien.

Die Analyse der ersten Fraction ergab:

	Ber. f. $C_{10}H_{16}Cl_2$	Gefunden	
C	57.97 pCt.	57.42 pCt.	58.10 pCt.
H	7.73 -	7.5 -	7.82 -
Cl	34.29 -	34.42 -	34.25 -

Dieses Campherbichlorid löst sich ziemlich leicht in Alkohol, aus welcher Lösung es in schneeweissen, federförmig zerschlitzten Nadeln krystallisirt. In Aether ist es sehr leicht löslich; es gelingt, aus einer concentrirten Lösung grosse, schön ausgebildete, farblose Krystalle zu erhalten. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 155—155.5° C., jedoch erscheint derselbe bereits nach mehrtägigem Stehen der Substanz, wohl in Folge einer geringen Zersetzung etwas gedrückt¹⁾. Die Substanz spaltet, besonders in nicht ganz trockenem Zustande aufbewahrt, sehr leicht Salzsäure ab. Die Untersuchung des Verhaltens gegen polarisirtes Licht ergab folgendes. Eine Lösung in Essig-

¹⁾ Zur Bestimmung des Schmelzpunktes muss das Chlorid in ungeschmolzenem Zustande in das Röhrchen gebracht werden. Beim Schmelzen entweichen Gasblasen (wohl Salzsäure); eine so wieder erkaltete Substanz nochmals zum Schmelzen gebracht, zeigt einen nicht unwesentlich niedrigeren Schmelzpunkt.

Um das Campherchlorid zu trocknen, ist wegen der leichten Zersetzlichkeit in feuchtem Zustande ein längeres Stehen über einer Trockensubstanz nicht zulässig, es wurde daher eine ätherische Lösung sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf der Aether durch Ueberleiten eines warmen Luftstromes verjagt.

Zum Umkrystallisiren wurde, um eine Zersetzung durch Wärme zu vermeiden, als Lösungsmittel Alkohol-Aether gewählt.

äther vom spec. Gew. 0.9279, wobei in 1 g der Lösung 0.2234 g Campherchlorid enthalten waren, bewirkte bei einer Flüssigkeitssäule von 200.7 mm eine Drehung der Polarisationssebene um 7.4° nach links. Wie bereits in der vorläufigen Mittheilung erwähnt wurde, spaltet dieses Champherbichlorid, mit Wasser behandelt, leicht Salzsäure ab. Die Untersuchung des dabei entstehenden Produktes ist jedoch noch nicht abgeschlossen und möge dieselbe wie auch die Untersuchung der nach Pfaundler's Angaben enthaltenen Produkte, einer folgenden Mittheilung vorbehalten bleiben.

Wien, Laboratorium des Prof. Lieben.

480. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Chinaalkaloide.

(Eingegangen am 16. October.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Buchler über die von Hrn. Hesse als Homocinchonidin bezeichnete Base ausgeführt habe, sind wir zu einigen überraschenden Resultaten gelangt, welche ein ganz neues Feld für das Studium zunächst der Chinaalkaloide, dann aber auch der sogenannten Nitrilbasen überhaupt eröffnen. In Betreff der neuerdings von den HH. Skraup und O. Hesse (diese Ber. XI, 1519 und 1521) ventilirten Frage nach der Identität resp. Verschiedenheit des Cinchonidin's und Homocinchonidin's möchte ich mich vor der Hand noch einer entschiedenen Meinungsäusserung enthalten. Wir hatten allerdings ursprünglich die Absicht, durch die Untersuchung der Alkylhalogenverbindungen gerade zur Entscheidung dieser Frage einen Beitrag zu liefern, wurden aber durch uns interessanter erscheinende Beobachtungen davon abgezogen. — Es genüge, zu erwähnen, dass die von uns zunächst untersuchte Base von Hrn. Buchler aus einem von der Braunschweiger Chininfabrik bezogenem Rohmaterial durch wiederholtes Umkrystallisiren dargestellt war, der Art, dass die Krystallisationen so lange wiederholt und die ausgebildeten prismatischen Krystalle aus der jedesmal gallertartig erstarrten Masse so lange ausgelesen wurden, bis eben keine solche mehr wahrgenommen werden konnten. Das in reiner Gallertform erhaltene schwefelsaure Salz wurde sodann durch Umsetzung mit der entsprechenden Menge Chlorbarium in das salzsaure Salz übergeführt, und aus diesem nach dem Entfärben mit Thierkohle die Base durch Ammoniak ausgefällt und endlich aus Alkohol umkrystallisirt. Die Base, die in schönen, grossen, farblosen, glasglänzenden Krystallen erhalten wird, schmilzt bei 203 bis 205° C. ¹⁾ (uncorr.). Die von Hrn. Buchler mit derselben aus-

¹⁾ Dieser Schmelzpunkt stimmt in verdächtiger Weise mit dem von O. Hesse für das Chinchonidin angegebenen Schmelzpunkt 206.5° C. (corr.) (s. Neues Handwörterb. II, 705). — Nicht weniger spricht für die Identität beider Basen die neuer-