

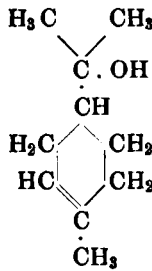
Hefte dieser Berichte die chemische Structur der Sulfocamphylsäure, der campholytischen Säure, der dihydroaminocampholytischen Säure, der Aminolauronsäure u. s. f. zu erörtern, und werde bei dieser Gelegenheit auf die Bildung von Pseudocumol aus Camphersäurederivaten nochmals zurückkommen.

Hr. Dr. Georg Lemme hat die Trennung der in der vorstehenden Abhandlung erwähnten complicirten Säuregemische mit ausserordentlichem Geschick und geduldigster, anerkennenswerthester Ausdauer durchgeführt. Ich sage dafür Hrn. Dr. Lemme auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

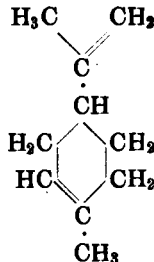
437. Fr. W. Semmler: Ueber ein optisch actives Terpeneol.

(Eingegangen am 15. August.)

Terpeneol ist nach der Formel:



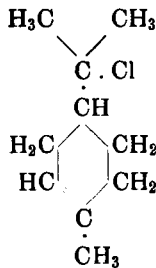
zusammengesetzt¹⁾. Es enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und muss demnach in optisch activen Configurationen zu erhalten sein. Dem Limonen kommt die Formel²⁾:



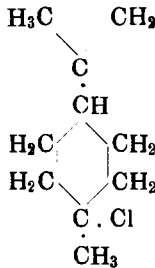
¹⁾ O. Wallach, diese Berichte 28, 1775; F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 28, 1780 und F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 28, 1781.

²⁾ Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von F. Tiemann und Fr. W. Semmler: »Ueber Hydrocarveol und Limonen«.

zu. O. Wallach¹⁾ hat durch Einwirkung von Salzsäure auf die bis 70° erwärmte Essigsäurelösung desselben ein rechtsdrehendes, unter 11 mm bei 90° siedendes Limonenmonochlorhydrat dargestellt. Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffen an Aethylenbindungen treten die Halogene, wo dies möglich ist, an tertiäre Kohlenstoffatome. Die optische Activität des Wallach'schen Limonenmonochlorhydrats lässt ersehen, dass dasselbe nach der Formel



constituirt sein muss; denn lagerte sich die Salzsäure an die doppelte Bindung des Limonenringes an, so würde, wie das Formelbild:



zeigt, eine symmetrische, also optisch inactive Substanz entstehen.

In dem obigen optisch activen Limonenmonochlorhydrat entspricht die Stellung des Chlors der der Hydroxylgruppe im Terpeneol. In der That erhält man auch ein optisch actives, bei 215° siedendes Terpeneol von charakteristischem, an Maiblumen und Flieder zugleich erinnerndem Geruch, wenn man in dem optisch activen Monochlorhydrat des Limonens das Chlor nach bekannten Methoden gegen Hydroxyl austauscht. Das so gewonnene Terpeneol dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach der gleichen Richtung wie das Limonen, aus welchem es dargestellt worden ist.

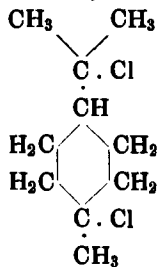
Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

Procente: C 77.95, H 11.69.

Gef. » » 78.25, » 11.81.

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 259.

Bei Addition von 2 Mol. Salzsäure bezw. anderen Halogenwasserstoffen an Limonen entstehen, wie das Formelbild:



ersehen lässt, völlig symmetrische Gebilde; die neue Limonenformel macht es mithin verständlich, dass in den zuletzt erwähnten Fällen immer optisch inactive Dipentenderivate aus dem optisch activen Limonen erhalten werden.

Die Versuche zur Charakterisirung der optisch activen Terpeneole werden fortgesetzt.

Greifswald, im August 1895.

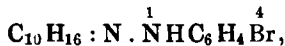
498. Ferd. Tiemann: Ueber das Bromphenylhydrazon und Semicarbazon des *d*-Camphers.

[Aus dem Berliner I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Darstellung der in der Ueberschrift genannten beiden Derivate des *d*-Camphers habe ich neuerdings veranlasst, weil sie charakteristisch und noch nicht in der chemischen Literatur verzeichnet sind.

d-Campher-*p*-bromphenylhydrazon,



entsteht, wenn man die Auflösung äquimolekularer Mengen von Campher und *p*-Bromphenylhydrazin in starker Essigsäure 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt. Man verdünnt mit Wasser, extrahirt mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Sodalösung, um sie von Essigsäure zu befreien, und behandelt das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel mit wenig Wasser und Wasserdampf. Dabei geht das unangegriffene Bromphenylhydrazin in Lösung, während der nicht umgewandelte Campher überdestillirt. Das *p*-Bromphenylhydrazon des *d*-Camphers erstarrt beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol gereinigt. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den übrigen gewöhnlich angewandten Lösungsmitteln. Die Lösungen färben sich bei längerer Berührung mit der