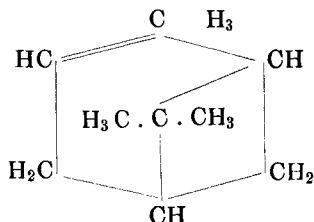


Zum Schluss weisen wir nochmals ausdrücklich darauf hin, dass die von uns nachgewiesenen einfachen Abbauprodukte der Pinonsäure, nämlich Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballesäure u. s. w. mit der von A. v. Baeyer befürworteten Wagnerschen Pinenformel



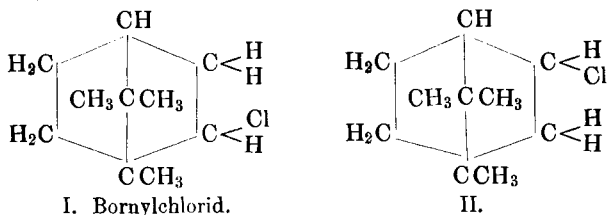
in keiner Weise in Einklang zu bringen sind. Wir bitten die Fachgenossen, uns die weitere Untersuchung der von uns zuerst dargestellten Pinonsäuren noch einige Zeit überlassen zu wollen.

#### 95. E. Jünger und A. Klages:

##### Ueber Halogenderivate des Camphens und Hydrocamphens.

(Eingegangen am 26. Februar.)

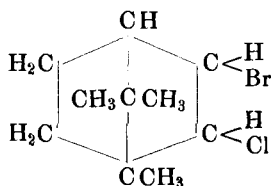
Nach den zur Zeit herrschenden Anschauungen über die Constitution des Camphens sind zwei stellungsisomere Hydrochloride desselben möglich:



Von diesen zwei Isomeren leiten sich je zwei Raumisomere ab.

Bekannt sind das Bornylchlorid und das Camphenhydrochlorid. In ersterem ist die Stellung des Halogenatoms durch diejenige der Hydroxylgruppe gegeben, in letzterem ist sie unbestimmt. Durch Ueberführung der Chloride in die Essigester sollte man die Stellung des Chloratoms leicht entscheiden können. Das Camphenhydrochlorid lieferte uns durch Behandeln mit Eisessig Isobornylacetat vom Siedepunkt  $106-107^{\circ}$  bei 13.5 mm und hieraus durch Verseifung Isoborneol vom Schmp.  $216^{\circ}$ . Bornylchlorid gab in gleicher Weise behandelt nicht normaler Weise Bornylacetat, sondern ebenfalls Isobornylacetat.

Es lässt sich dies leicht durch die Annahme erklären, dass beide Chloride zunächst in Salzsäure und Camphen gespalten werden und letzteres bei Gegenwart einer Mineralsäure mit Essigsäure Isobornylacetat liefert, in derselben Weise wie dies Bertram und Walbaum<sup>1)</sup> mittels Schwefelsäure durchgeführt haben. Auch hier lagert sich die Säure ohne Zweifel zunächst an die doppelte Bindung des Camphens an und wird durch Essigsäure abgespalten. Durch Vermittelung der Acetate erscheint es daher nicht möglich, zum Ziel zu gelangen. Da nun auch die Schmelzpunkte der Hydrochloride je nach der Darstellung und Behandlung sehr variiren (wir fanden für Camphenhydrochlorid den höchsten Schmelzpunkt 165°, nach 4tägigem Stehen an der Luft 158°, aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt 152°; die Angaben der Literatur schwanken zwischen 145—147°), so haben wir versucht, durch Einwirkung von Brom auf die Hydrochloride eventuelle Verschiedenheiten nachzuweisen. Es tritt hier keine Addition, wohl aber nach einiger Zeit eine lebhafte Substitution ein und es entsteht wahrscheinlich folgender Körper:



Aus demselben lässt sich durch Behandeln mit Chinolin 1 Mol. Salzsäure unter Bildung von Bromcamphen abspalten. Da nach den Untersuchungen, welche Victor Meyer mit Franz Müller und Herzfelder ausgeführt hat, die Regel gilt, dass meist Halogen in der Kälte nicht an ein schon damit beladenes Kohlenstoffatom tritt, so wird sich das Brom nach Abspaltung der Salzsäure an demjenigen Kohlenstoffatom befinden, welches das Chloratom resp. die Hydroxylgruppe nicht enthielt und würden bei verschiedener Stellung des Chloratoms verschiedene Bromcamphene resultiren müssen. Die aus dem Bornylchlorid und Camphenhydrochlorid erhaltenen Bromide zeigen jedoch eine solche Uebereinstimmung im Verhalten, spec. Gewicht, Siedepunkt und Brechungsexponenten, dass wir sie für identisch halten müssen.

Zur Darstellung wird etwas mehr als ein Molekül Brom in eine Lösung von einem Molekül des Chlorids in Chloroform eingetragen. Nach einiger Zeit tritt regelmässige Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach 24 Stunden wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verdampft und das rückständige Oel mit der fünffachen Menge Chinolin destillirt; beim Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure liefert es Cam-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1894, 1.

phenbromid als farbloses Oel. Beim Destilliren im Vacuum lassen sich zwei Fractionen erhalten; die erste bei 35 mm zwischen 70 und 90°, die zweite zwischen 120 und 125°. Aus der ersten gelang es nicht, obwohl wir grosse Mengen verarbeiteten, einheitliche Producte zu erhalten. Die zweite wird zweckmässig bei gewöhnlichem Druck destillirt. Sie siedet zum grossen Theil und völlig unzersetzt bei 226—227°.

Analyse: Ber. Procente: Br 37.1.

Gef. » » 36.8.

spec. Gew. 15° 1.265,  $n_D$  1.52605.

Molekularrefraction 52.36. (Berechnet  $C_{10}H_{15}Br$  C || 51.42.)

Das Bromid ist mit Wasserdämpfen flüchtig und gegen Aetzkali und Silberacetat beständig. Es addirt leicht ein Molekül Brom, welches beim Behandeln mit Chinolin als solches wieder abgespalten wird. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt allmählich Verharzung und Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Irgend eine Sulfosäure war nicht zu erhalten; nascirender Wasserstoff giebt Camphen. Bornylbromid in gleicher Weise behandelt giebt dasselbe Bromcamphen.

Wallach<sup>1)</sup> erhielt durch directe Bromirung von Camphen in Aetheralkohol ein Bromcamphen vom Sdp. 230—240°. Wir haben Camphen in Chloroformlösung bromirt und daraus durch Sieden mit Chinolin ein Bromcamphen vom Sdp. 228° erhalten. Dasselbe unterscheidet sich nicht wesentlich von unserem oben beschriebenen Bromid.

Wir haben nun ein weiteres Hydrochlorid des Camphens zur Untersuchung herangezogen. Wir erhielten den Körper  $C_{10}H_{17}Cl$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.54,

Gef. » » 20.1

aus dem von Bertram und Walbaum<sup>2)</sup> studirten Isoborneol mittels Phosphorpentachlorid. Das Chlorid zeigt den gleichen Schmelzpunkt von 157° wie das Bornylchlorid. Es spaltet wie Bornylchlorid und Camphenhydrochlorid beim Erhitzen theilweise, glatt beim Sieden mit Chinolin Salzsäure ab und geht in Camphen über. Beim Kochen mit Essigsäure liefert es Isobornylacetat und mit Brom Bromcamphen vom Sdp. 227—228°.

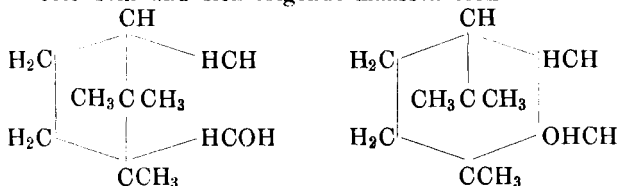
Wir können den eingehenden und vergleichenden Untersuchungen von Bertram und Walbaum<sup>3)</sup> über das Isoborneol hinzufügen, dass auch das Bornylchlorid und Isobornylchlorid sich äusserst ähnlich verhalten und glauben auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials einen Schluss auf das Verhältniss des Borneols zum Isoborneol ziehen zu können. Von besonderer Wichtigkeit für diese Frage ist die Bildung des gleichen Ketons bei der Oxydation der beiden Borneole. Will man für diese Thatsache eine ungezwungene

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 230, 293.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1894, 1.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 230, 239.

Deutung geben und nicht complicirte Umlagerungen annehmen, so tritt an die Stelle der secundären Alkoholgruppe die Ketogruppe. Zieht man weiter die ausserordentliche Aehnlichkeit der Derivate beider Borneole in Betracht und ausserdem die Thatsache, dass beide bei der Reduction aus Campher nebeneinander in wechselnder Menge<sup>1)</sup> entstehen, so müssen das Isoborneol und seine Derivate Raumisomere des Borneols sein und sich folgendermaassen formuliren lassen:



Abnorm erscheint nur das Verhalten der beiden Borneole gegen Phosphorpentoxyd; Isoborneol liefert damit glatt Camphen, während Borneol<sup>2)</sup> unter Bildung andersartiger Producte zersetzt wird. Die beiden Bornylchloride verhalten sich dagegen bei der Salzsäureabspaltung gleich.

Bei den nahen Beziehungen des Pinens zum Camphen schien es uns angezeigt, auch die Einwirkung von Brom auf Pinenhydrochlorid zu studiren. Dasselbe wird jedoch bei obigen Bedingungen nicht angegriffen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

## 96. W. T. Lawrence: Ueber Verbindungen der Zucker mit dem Aethylen-, Trimethylen- und Benzylmercaptan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Nach der Beobachtung von Emil Fischer<sup>3)</sup> verbinden sich die Aldosen unter dem Einfluss von concentrirter Salzsäure mit den einwerthigen Mercaptanen und liefern Producte, welche der Zusammensetzung nach den von Baumann entdeckten Mercaptalen der gewöhnlichen Aldehyde entsprechen. Da nun nach Fasbender<sup>4)</sup> die mehrwerthigen Mercaptane mit den einfachen Aldehyden ebenso leicht reagiren, so durfte man erwarten, dass sie sich auch mit den Zuckern verbinden werden.

Die nachfolgenden Versuche, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer ausführte, haben diese Erwartung sowohl für das Aethylen- wie für das Trimethylen-Mercaptan bestätigt.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1894, 15.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 230, 239.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 674.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 460.