

Bei dem Schütteln des Homolinalools mit zehnprozentiger Schwefelsäure entsteht, wie vorauszusehen war, nicht Terpinhydrat, sondern ein unter 11 mm Druck bei 135—136° siedendes, zähflüssiges Oel, welches wir noch nicht weiter untersucht haben. Bei subsequenter Oxydation des Homolinalools zuerst mit Kaliumpermanganat und sodann mit Chromsäure und Schwefelsäure wurde das Auftreten beträchtlicher Mengen von Aceton, aber nur geringer Mengen von Lävulinsäure beobachtet. Als Hauptproduct scheint eine andere Säure, wahrscheinlich Methyloxyadipinsäure,

$$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{C(OH)}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$$

zu entstehen.

Durch vorsichtige Oxydation des Homolinalools mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure dürfte Citral zu erhalten sein. Es hat uns bislang an Material gefehlt, um diesen Versuch im grösseren Maassstabe durchzuführen.

Das chemische Verhalten des Homolinalools in seiner Gesamtheit deutet darauf hin, dass in dieser Verbindung ein einfaches Homologes des Linalools vorliegt.

118. A. Reyhler: Ueber die Einwirkung von Trichloressigsäure auf Terpene.

(Eingegangen am 29. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

1. Auf Carven. Wenn man Carven (1 Mol.) mit überschüssiger Trichloreessigsäure (2 Mol.) zusammenbringt, so beobachtet man eine langsame Auflösung der Säure und eine mässige Temperaturerhöhung. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet und ungefähr die Hälfte der Säure fixirt. Die mit verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschene Masse ist halbfest und kann mittels Petroläther in ein lösliches Oel und eine unlösliche krystallinische Substanz getrennt werden. Letztere ist in Alkohol, Aether oder Ligroïn in der Kälte wenig löslich, in Chloroform leicht löslich. Aus heissem Alkohol krystallisiert sie in glänzenden Blättchen, bei 104° schmelzbar und von folgender Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2(\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H})$.

Procente: Cl 46.00, C 36.28, H 3.90, O 13.82.

Gef. » » 46.06, » 36.22, » 4.17, » 13.55.

Die Chloroformlösung ist optisch inaktiv.

Ausbeute: aus 27 g Carven 21 g der neuen Verbindung.

Aus dem in Petroläther löslichen Oel wurde durch Verseifung und Dampfdestillation ein mit dem Dampf nicht mitführbarer Rückstand gewonnen, welcher sich an der Luft harzig verdickt hat unter Abscheidung einer geringen Menge chlorfreier Krystalle. Letztere

wurden mit Petroläther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Für eine Analyse war die Substanzmenge ungenügend. Aus dem Schmelzpunkte 115—117° meine ich jedoch schliessen zu dürfen, dass sich Terpinhydrat gebildet hatte.

2. Auf Pinen. Mit rectificirtem Terpentinöl reagirt die Trichloressigsäure sehr heftig, so dass es geboten erscheint, nicht zu grosse Mengen auf einmal zu bearbeiten und die Reactionsmasse abzukühlen.

Bei Anwendung von überschüssigem Pinen (etwa 100 g auf 50 g Säure) war nach kurzer Zeit nur wenig freie Säure durch Titration wiederzufinden. Nachdem das meiste unangegriffene Terpen im Dampfstrom abdestillirt worden war, habe ich das rückständige Öl mit alkoholischem Kali verseift und das erhaltene chlorfreie Gemenge der Rectification unterworfen. Es destillirte von 180—210°, wobei die höher siedenden Portionen theilweise krystallinisch erstarrten.

Die an der Saugpumpe abfiltrirten Krystalle (etwa 24 g aus 200 g Trichloressigsäure) wurden aus Petroläther umkristallisiert. Sie zeigten alsdann die Krystallform, den Schmelzpunkt (202° uncorrigirt) und auch die Zusammensetzung des Borneols:

Gef. Procente: C 78.02, H 11.86, O 10.12.

In alkoholischer Lösung war die Substanz optisch aktiv, und zwar immer mehr linksdrehend wie das angewendete Terpentinöl.

Von den ölichen Destillationsproducten hatten die flüchtigeren die Zusammensetzung eines unreinen Terpens (mit 1.64 pCt. Sauerstoff), die höher siedenden diejenige eines verunreinigten Camphols (8.9 pCt. Sauerstoff).

Etwas abweichend verlief die Reaction bei Anwendung von überschüssiger Trichloressigsäure (66 g auf 27 g Terpentinöl). Das Gemenge stand längere Zeit sich selbst überlassen und wurde sodann in Petroläther gelöst und mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Durch Abkühlung erhielt ich aus der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung 7.6 g der schon beim Carven beschriebenen Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot 2(CCl_3CO_2H)$. Aus den Mutterlaugen konnte durch geeignete Behandlung eine geringe Menge Borneol isolirt werden.

Die Trichloressigsäure scheint demnach, ebenso wie feuchte Salzsäure, das Pinen zu Dipenten umlagern zu können.

3. Auf Camphen. Das benutzte Camphen wurde nach folgender neuen Methode aus Pinenchlorhydrat dargestellt. In 65 g Phenol wurden 25 g Kalihydroxyd heiß gelöst und das vorhandene Wasser durch Erhitzen bis auf etwa 175° zum grössten Theile entfernt. Sodann wurden 35 g Pinenchlorhydrat zugegeben, wonach die Masse während 20—25 Minuten am Rückflusskühler auf 160—170° erhitzt wurde. Da der Kühler aus einem einfachen Glasrohr bestand, liess er eine gewisse Menge Wasser und Camphen überdestilliren. Zur vollständigen Gewinnung des festen Terpens wurde schliesslich

mit abwärts gerichtetem Kühler destillirt, bis die Temperatur der erhitzen Masse bis auf etwa 190° gestiegen war. — Das Rohproduct wurde sodann mit Kalilauge gewaschen und rectificirt. Ich erhielt 20.5 g chlorfreies Camphen, vom Schmelzpunkt $42 - 43^{\circ}$ und bei $155 - 161^{\circ}$ siedend.

Eine 75 procentige Ausbeute ist leicht zu erhalten und wird häufig übertrifffen. Das Gelingen hängt hauptsächlich von der Reinheit des festen Pinenchlorhydrats ab.

Mit Trichloressigsäure verbindet sich das Camphen zu einem Ester des Isoborneols. Durch Verseifung ist letzteres sehr leicht in guter Ausbeute zu gewinnen, jedoch nicht so quantitativ, wie nach dem Verfahren von Bertram und Walbaum. Bei der Verseifung mittels alkoholischen Kalis bräunt sich die Masse sehr und es entstehen Nebenprodukte.

Anmerkung: Eine ausführlichere Beschreibung aller dieser Reactionen erscheint nächstens im Bulletin de la Société chimique de Paris.

119. A. Rey chler: Ueber Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat.

(Eingegangen am 29. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Camphenchlorhydrat wird leicht nach der Ribani'schen Darstellungsweise in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Es genügt, das Camphen in nicht allzuviel Alkohol zu lösen und mit Salzsäure zu sättigen.

In ganz ähnlicher Weise habe ich in eine alkoholische Lösung von Isoborneol gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem Krystallmagma von Isobornylchlorid.

Aus salzsäurehaltigem Alkohol zweimal umkrystallisiert, zeigte das Camphenchlorhydrat den Schmp. $149 - 151^{\circ}$. In ganz derselben Weise behandelt, schmolz das Isobornylchlorid bei $150 - 152^{\circ}$. Beide Substanzen werden von kaltem Alkohol nur wenig aufgenommen. In Petroläther sind dieselben äußerst leicht löslich und daraus schlecht krystallisirend. Die alkoholische Lösung beider Substanzen hinterlässt durch freiwilliges Verdunsten auf einer Glasplatte sternförmige meistens sechsstrahlige Gruppierungen, farnkrautähnlich verästelt und manchmal aus deutlich erkennbaren sechsseitigen Blättchen zusammengesetzt.

Auch in eine alkoholische Lösung von Borneol habe ich Salzsäure eingeleitet, aber kein Bornylchlorid auskrystallisiren gesehen. Nach 24 Stunden konnte das Borneol aus dieser Lösung zurückgewonnen werden. — Ich habe sodann das Bornylchlorid mittels Phos-