

ten Purinbasen enthaltenen 4 N-Atomen ebenso viele im Phosphorwolframsäure-Niederschlag wiedergefunden werden, als Methylgruppen im Molekül vorhanden sind. Somit finden wir beim Xanthin und bei der Harnsäure keinen stickstoffhaltigen Phosphorwolframsäure-Niederschlag. Der übrige Theil des Stickstoffes lässt sich durch Bromlauge freimachen, und zwar tritt er entweder als Harnstoff oder als Ammoniak auf. Während bei den Trimethyl-Verbindungen die Harnstoffbildung, ohne innerhalb ziemlich weiter Grenzen von der Säure-Concentration beeinflusst zu werden, quantitativ vorsichgeht, zeigten die Dimethyl- und Monomethyl-Verbindungen ein anderes Verhalten, indem mit steigender Säure-Concentration der Harnstoff resp. Methylharnstoff zerfällt und sich so -- je nach der Säure-Concentration -- wechselnde Mengen von Ammoniak bilden.

337. Georg Wagner und Waclaw Brykner: Bornylen, ein neues Terpen

[Mittheilung aus dem Laborat. für organ. Chemie der Universität Warschau.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

In unserer letzten, vor einem Jahre erschienenen Abhandlung¹⁾, haben wir mitgetheilt, dass Bornyljodid, welches sich, sowohl aus Bornol, als auch aus Pinen, vermittelst Jodwasserstoff darstellen lässt, kein Erwärmen mit weingeistiger Kalilauge, bei der Temperatur des kochenden Wasserbades, Camphen, dem eine höher schmelzende und niedriger siedende Verbindung beigemischt ist, liefert. Bezüglich dieser Beimischung wurde die Vermuthung, dieselbe sei das eigentliche, direct aus dem Jodür entstehende Terpen, ausgesprochen²⁾ und aus dem Nachfolgenden wird ersichtlich, dass diese Vermuthung wirklich richtig war.

Wegen der Langsamkeit und Unvollkommenheit, mit der die Zersetzung in der angegebenen Weise sich vollzieht, wurde vor Allen angestrebt, Bedingungen, welche für die Darstellung der fraglichen Verbindung geeigneter wären, aufzufinden. Dabei hat es sich ergeben, dass, wenn zur Jodwasserstoffabspaltung statt der Kalilauge Kaliumphenolat verwendet wird, die Reaction zwar schon in 20—25 Minuten sich vollendet, dafür aber ausschliesslich zu dem gewöhnlichen Camphen führt. Der Versuch wurde in der nachfolgenden Weise ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2302—2325. ²⁾ l. c. 2316.

Man erhitzte 35 g Pinenjodhydrat¹⁾ vom Sdp. 118—119° (15 mm), nach der von Reychler für das Chlorhydrat gegebenen Vorschrift²⁾, mit 90 g Kaliumphenolat 20 Minuten in mit einem Kübler versehenen Kolben auf 160—170° und destillirte darauf das gebildete Camphen ab, wobei die Temperatur allmählich auf 190° gesteigert wurde. Das Destillat wurde mit wässriger Kalilauge durchgeschüttelt, das ungelöst Gebliebene mit Wasserdampf übergetrieben, zwischen Leinwand abgepresst und über Kalihydrat entwässert. Das so gewonnene Präparat war vollkommen jodfrei, ging vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 158° und 159° über, schmolz bei 48—48.5° und zeigte in einer 10-procentigen alkoholischen Lösung, bei $l = 1$, eine Ablenkung des Lichtstrahls = $- 5.50^\circ$.

Dagegen gelangten wir zu dem gewünschten Ziele, indem wir zur weingeistigen Kalilauge zurückgriffen, dieselbe aber in weit concentrirterem Zustande, als früher, verwendeten und das Erhitzen in einem Autoclaven bei 170° 4 Stunden hindurch vornahmen. Zur Einwirkung kamen 210 g Jodür, 120 g Kalihydrat und 180 g Alkohol (96-proc.). Die resultirende alkoholische Lösung wurde zuerst im Wasserbade destillirt und darauf der von den Alkoholdämpfen nicht mitgerissene Theil mittelst Wasserdampf übergetrieben. Das weingeistige Destillat gab, nach dem Versetzen mit Wasser, ein festes öl- und jod-freies Product, wogegen das mit den Wasserdämpfen Uebergegangene ölhaltig war und Spuren von Jod enthielt. Beide Producte wurden, jedes für sich, fractionirt und lieferten schliesslich neben einem ca. 98 g betragenden, zwischen 152° und 160° übergehenden, festen Kohlenwasserstoffgemenge 6.5 g eines zwischen 175 und 220° siedenden Oels. Letzteres reducirte Kaliumpermanganat in der Kälte nur langsam, siedete grösstentheils bei 200—210° und bestand in der Hauptsache anscheinend aus dem Aethyläther des Borneols oder Isoborneols. Zur Trennung des Kohlenwasserstoffgemenges erwies sich ein 3-stündiges Erhitzen desselben, im geschlossenen Rohr, mit schwefelsäurehaltiger Essigsäure³⁾ auf 55—60° geeignet. Das gewöhnliche Camphen geht dabei in Isobornylacetat über, während

¹⁾ Bezüglich einer der unseren widersprechenden Angabe von Aschan (diese Berichte 33, 1009), welche den Siedepunkt des Pinenjodhydrats anbelangt, mag bemerkt werden, dass im hiesigen Laboratorium von verschiedenen Personen und zu verschiedenen Zeiten mehrere Kilogramme des Jodürs dargestellt wurden, aber an keinem einzigen Präparate ein anderer Siedepunkt, als der von uns angegebene, sich beobachten liess.

²⁾ Diese Berichte 29, 697.

³⁾ 250 g Eisessig und 10 g 50-procentiger Schwefelsäure. Diese Vorschrift empfehlen Bertram und Walbaum (Journ. für prakt. Chem. 49, 1) zur Ueberführung des Camphens in Isobornylacetat.

das neue zurückbleibt und durch fractionirte Destillation und Abdrücken zwischen Leinwand sich isoliren lässt. Bei der Ausführung aller dieser Operationen muss man, um grossen Verlusten vorzubeugen, die enorme Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs berücksichtigen.

Das neue Terpen ist ein fester, bei 97.5–98° schmelzender und bei 149–150° (750 mm) siedender Körper, welcher ungemein flüchtig ist und an den Gefässwandungen in durchsichtigen, prächtig glänzenden Krystallen sublimirt. Streut man kleinere Quantitäten desselben auf ein Uhrglas, so verschwinden dieselben fast augenblicklich. Diese Eigenschaft erschwert sehr das Arbeiten, sodass es uns bisher nicht gelungen ist, vollkommen einwurfsfreie analytische Resultate zu erzielen.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.76.
Gef. » 87.77, » 11.96.

Wie sein Verhalten gegenüber Permanganat beweist, ist das neue Terpen von dem gewöhnlichen Camphen strukturverschieden, wird jedoch von dem genannten Oxydationsmittel, obwohl es in der Fähigkeit, Essigsäure zu addiren von jenem Camphen, wie wir gesehen haben, stark abweicht, in der Kälte nicht merklich schwerer angegriffen. Zur Oxydation werden 2.5 g des in reinem Benzol aufgelösten Terpens und 7.7 g Permanganat in einprocentiger Lösung verwendet. Nach etwa 12-stündigem Schütteln bei Zimmertemperatur auf der Maschine wurde der Rest des unverbrauchten Oxydationsmittels durch wenige Tropfen schwefliger Säure entfernt und dann das entstandene saure Product in der üblichen Weise isolirt. Letzteres gab sich als active Camphersäure, welche nach dem Lagern auf einer porösen Thonplatte 2 g wog und den Schmp. 182° zeigte, zu erkennen. 1.9 g der Säure wurden bei Zimmertemperatur, nach der Vorschrift von Aschan¹⁾, vermittelst Acetylchlorid in das zugehörige Anhydrid, von welchem 1.7 g entstanden waren und welches nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmp. 220–221° aufwies, übergeführt.

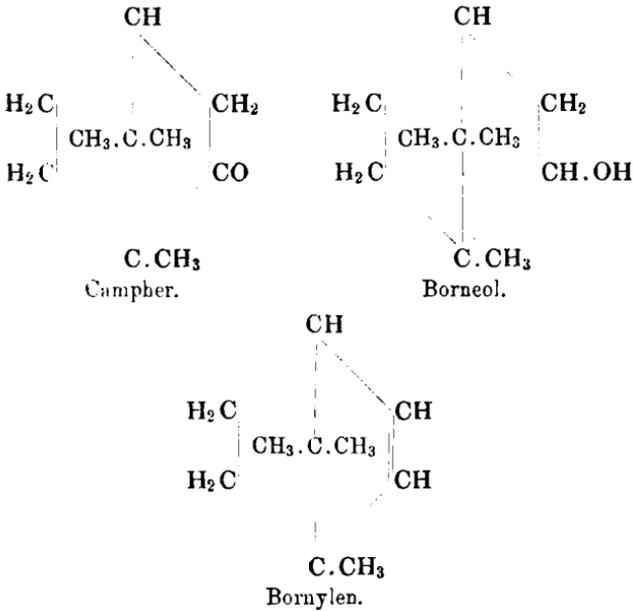
$C_{10}H_{14}O_3$. Ber. C 65.93, H 7.69.
Gef. » 65.44, » 7.82.

Die aus dem Anhydrid regenerirte Säure schmolz bei 186°.

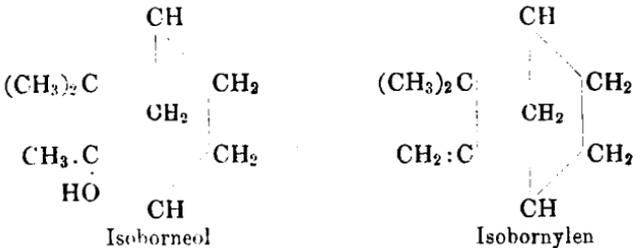
Aus den angeführten Ergebnissen ist zu ersehen, dass in dem neuen Terpen das eigentliche, dem Campher und dem Borneol entsprechende Camphen vorliegt, das sich mit Chlorwasserstoff voraus-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2003.

sichtlich zum Chloranhydrid des Borneols (Pinenhydrochlorid) verbinden lassen wird, vorliegt:



Wir schlagen deshalb vor, demselben den Namen »Bornylen« beizulegen. Das andere Camphen, welches sich durch Permanganat zu Camphencamphersäure, Camphenylsäure und Camphenyloxidiren lässt¹⁾, nach den, im vorigen Herbst in dem Journal der russ. phys.-chem. Gesellschaft²⁾ zum Abdruck gelangten Ausführungen des Ersten von uns dem Isoborneol entspricht und wahrscheinlich die nachfolgende Structur hat,



glauben wir als Isobornylen bezeichnen zu dürfen.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass bereits Spitzer³⁾ in dem aus Campherdichlorid gewonnenen Camphen, welches zwischen

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1896, 73; 1897, 124.

²⁾ loc. cit. 1899, 680.

³⁾ Ann. d. Chem. 197, 129.

150—158° überdestillirte und dessen höher siedender Theil (155—158°) bei 55—59° schmolz, während die niedrigere Fraction erst bei 83° flüssig wurde, wahrscheinlich Bornylen unter den Händen gehabt hat. Ebenso kann wohl kaum bezweifelt werden, dass als identisch mit Bornylen sich auch das von Tshugajew¹⁾ soeben aus Bornylxanthogensäureester gewonnene Terpen vom Sdp. 149° und Schmp. 103—104° erweisen wird.

Die weitere Untersuchung des Bornylens behalten wir uns ausdrücklich vor.

Warschau, 10. Juli 1900.

388. Henry Moissan und Alfred Stock: Ueber die beiden Borsiliciumverbindungen SiB_3 und SiB_5 .

(Eingegangen am 12. Juli.)

Verbindungen des Bors mit dem Silicium waren bis jetzt nicht bekannt. Ihre Existenz liess sich aber voraussehen, seitdem Verbindungen des Bors mit dem Kohlenstoff dargestellt waren. Eine solche ist der Körper CB_6 , den wahrscheinlich schon Wöhler und Deville als einen der Bestandtheile ihres sogenannten »krystallisirten Bors« unter den Händen hatten, dessen Reindarstellung und Analyse Joly zu verdanken ist und für dessen Darstellung im grösseren Maassstabe der Eine von uns mehrere Wege angegeben hat²⁾.

Während man den Borkohlenstoff stets mit Leichtigkeit rein erhalten kann, sobald man nur ein Gemenge seiner Bestandtheile auf genügend hohe Temperatur erhitzt, bietet die Herstellung des Borsiliciums erhebliche Schwierigkeiten. Aus unseren ersten Versuchen ging bereits hervor, dass die Reaction zwischen diesen beiden Metalloiden gleichfalls nur bei sehr hoher, dem Schmelzpunkte des Siliciums naheliegender Temperatur erfolgt. Und da kam dann zu den Schwierigkeiten, welche die Wahl des Gefässmateriales bei diesen hohen Hitzegraden stets bietet, eine weitere, nämlich der schädliche Einfluss der Kohlensäure und des Kohlenoxydes auf das Bor. Da dieselben mit letzterem schon bei niederer Temperatur unter Kohleabscheidung reagiren, so erhielten wir bei einer langen Reihe von Experimenten, die wir im Gebläsefeuer und im gewöhnlichen elektrischen Ofen unternahmen, ausschliesslich durch Carborundum und Borkohlenstoff stark verunreinigte Producte. An deren Entfernung

¹⁾ Chem.-Ztg. 24, 519.

²⁾ Moissan, Comptes rendus CXVIII, 556.