

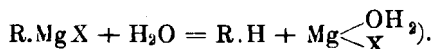
165. Albert Hesse: Ueber Pinen-chlorhydrat und Camphen-chlorhydrat.

(Mitarbeitet von H. Volland und A. Kempe.)

(Vorgetr. in d. Sitzung vom 26. Febr. vom Verfasser; eingeg. am 12. März 1906.)

Seit mehreren Jahren habe ich mich damit beschäftigt, die so überaus fruchtbare Grignard'sche Reaction zur Aufklärung der Isomerie von Halogenderivaten der Terpenreihe zu benutzen. Ich theile, obwohl die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, im Folgenden einen Theil der erhaltenen Resultate mit, weil von anderer Seite über ähnliche Untersuchungen berichtet wird¹⁾.

Meinen Versuchen lag der folgende Gedanke zu Grunde: Die Grignard'schen Magnesiumverbindungen geben bekanntlich bei der Zersetzung mit Wasser Kohlenwasserstoffe, deren Halogensubstitutionsproduct das als Ausgangsmaterial benutzte Alkyl- oder Aryl-Halogenid war:



Wenn es nun gelang, zwei isomere Halogenderivate der Terpenreihe (Terpenhaloïdhydrate) einigermaassen quantitativ in eine Magnesiumverbindung überzuführen, so musste man durch Anwendung obiger Reaction auf beide Halogenderivate entscheiden können, ob sie ein gleiches oder ein verschiedenes Kohlenstoffskelett haben. Im ersteren Falle musste aus beiden Halogenderivaten der-

¹⁾ Houben, diese Berichte **38**, 3796 [1905]. Diese Arbeit, welche nach Auslegung der die praktischen Resultate meiner Untersuchung schützenden Patentanmeldung H. 34107 veröffentlicht wurde, enthält auch einen Hinweis auf ein Protocoll der Soc. chim. de Paris (Bull. [3] **31**, 840 [1904]), welches mir trotz reichlicher Beschäftigung mit der chemischen Literatur bis vor einigen Monaten zufällig unbekannt geblieben ist. In jenem Protocoll ist mitgetheilt, dass Barbier und Grignard durch Oxydation der Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats geringe Mengen Borneol neben einer bedeutenden Menge unveränderten Ausgangsmaterials erhalten haben. Die Darstellung der Magnesiumverbindung, sowie die Oxydationsmethode ist nicht beschrieben. Aus der »grossen Menge unveränderten Chlorhydrats« ergibt sich, dass die erste Phase der Reaction, die Ueberführung des Pinenchlorhydrats in die Magnesiumverbindung, den genannten Autoren nur in sehr unvollkommenem Maasse geglückt ist. Meine gleichzeitigen Versuche haben zu einer fast quantitativen Umwandlung geführt.

²⁾ Bei meinen Darlegungen lasse ich ausser Betracht, in welcher Weise die Magnesiumverbindungen constituirt sind. (Vergl. Baeyer u. Villiger, diese Berichte **35**, 1201 [1902]; Tschelinzew, diese Berichte **37**, 4534 [1904] u. A. m.)

selbe, im zweiten Falle zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehen.

Zu solchen Vergleichsversuchen in der Terpenreihe ist die Grignard'sche Reaction aus dem Grunde sehr geeignet, weil die gesammten Operationen bei sehr niedriger Temperatur und in absolut neutralen Medien verlaufen. Die erste, wichtigste Phase der Reaction, die Umwandlung des Halogenids in die Magnesiumverbindung, muss ferner bekanntlich in absolut trockenem Lösungsmittel erfolgen — also geht sie unter Ausschluss aller eine Umlagerung eventuell herbeiführenden Agentien vor sich.

Im Folgenden berichte ich zunächst über die mit

Pinen-chlorhydrat und Camphen-chlorhydrat

erhaltenen Resultate. Beide Chlorhydrate lassen sich, wie die untenstehenden Versuche beweisen, unter Anwendung eines neuen, besonders gut geeigneten Verfahrens mit einer Ausbeute von 70—80 pCt. in eine Magnesiumverbindung¹⁾ überführen. Beim Zersetzen mit Wasser geben beide Magnesiumverbindungen dasselbe Camphan vom Schmp. 153° in sehr reichlicher Ausbeute. Beide Chlorhydrate müssen demnach dasselbe Kohlenstoffskelet haben²⁾.

Bei der Untersuchung des Pinenchlorhydrat-magnesiums beobachtete ich, dass diese Verbindung beim Liegen an der Luft lebhaft Sauerstoff absorbiert³⁾. Beim Zersetzen der so veränderten Magnesiumverbindung mit Wasser, welche Reaction weit weniger energisch erfolgt als mit der nicht oxydirten Verbindung, entstanden reichliche Mengen Borneol. In Folge dessen wurde mit der ersten Versuchsreihe eine zweite verbunden, welche Aufklärungen über die viel umstrittenen Beziehungen des Borneols zum Isoborneol, sowie über das Verhältniss der beiden Alkohole zu den genannten Chlorhydraten versprach.

¹⁾ J. Houben und L. Kesselkaul haben vor einigen Jahren (diese Berichte 35, 3695 [1902]) aus Pinenchlorhydratmagnesium durch Einwirkung von Kohlensäure eine Carbonsäure dargestellt. Eine Darstellungsmethode für die Magnesiumverbindung haben sie nicht angegeben.

²⁾ Diesen Beweis hat eigentlich bereits Semmler (diese Berichte 33, 777, 3429 [1900]) geliefert, welcher beide Chlorhydrate durch Reduction mit Natrium und Alkohol in dasselbe Camphan überführte. Genannter Forscher hat aber wohl seiner Zinkstaubmethode (diese Berichte 27, 2520 [1894]; 33, 776 [1900]), bei welcher er ein anderes Camphan vom Schmp. 85° erhielt, mehr Beweiskraft zugeschrieben; denn bis in die letzte Zeit hinein ist Semmler seinen aus dieser letzten Reaction gezogenen Folgerungen getreu geblieben und hat der Bildung der gleichen Camphane vom Schmp. 153° wenig Beachtung geschenkt.

³⁾ Diese Beobachtung liegt weit vor den citirten Publicationen.

Wenn nämlich Pinenchlorhydratmagnesium, wie ich unten beweisen werde, bei der Einwirkung von Sauerstoff und der Zersetzung der dabei entstandenen Magnesiumverbindung, $C_{10}H_{17}OMgCl$, fast quantitativ in Borneol übergeht und damit der erste positive Beweis vorliegt, dass Pinenchlorhydrat wirklich Bornylchlorid ist, so hätte die Magnesiumverbindung des Camphenchlorhydrats, welches man seit den Untersuchungen von Wagner und Bryckner¹⁾ als das Chlorid des Isoborneols betrachtet, Isoborneol liefern müssen. Beide Versuchsreihen hätten also bei einigermaassen glattem Verlauf klare Resultate über die Beziehungen dieser vier Verbindungen untereinander bringen müssen.

Soviel auch über diese vier Körper gearbeitet worden ist, ihre Beziehungen zueinander sind durchaus nicht klargestellt. Bei der Wichtigkeit dieser vier Verbindungen für die Campherchemie und insbesondere auch für ein die Riechstoffindustrie gegenwärtig in hervorragendem Maasse beschäftigendes Problem: die künstliche Darstellung des Camphers aus Pinen, war eine völlige Klarstellung der Beziehungen aber sehr erwünscht.

Für die am Schlusse der erwähnten Arbeit von Wagner und Bryckner so ausserordentlich positiv ausgesprochenen Schlussfolgerungen: Pinenchlorhydrat ist Bornylchlorid, Camphenchlorhydrat ist Isobornylchlorid, haben die genannten Chemiker nicht einen einzigen positiven Beweis erbracht. Ihre gesammte Beweisführung für die Speculationen Wagner's steht auf so schwachen Füßen, dass man sich über die Bereitwilligkeit wundern muss, mit der die Schlussfolgerungen von vielen Seiten aufgenommen worden sind. Zum Verständniss des Folgenden wird es nöthig sein, kurz die Resultate von Wagner und Bryckner darzulegen.

Pinenchlorhydrat ist im wesentlichen dadurch charakterisirt und von dem isomeren Camphenchlorhydrat unterschieden, dass es den Schmp. 131—132° zeigt und gegen Salzsäure abspaltende Reagentien ganz erheblich widerstandsfähiger ist, als das bei 157—158° schmelzende Camphenchlorhydrat²⁾. Seit den Untersuchungen von Kachler und Spitzer³⁾ betrachtete man daher das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Borneol entstehende, bei 157° schmelzende, leicht spaltbare Chlorid als mit Camphenchlorhydrat identisch. Auch Wallach⁴⁾ weist mit vollem Recht bei seiner Darstellung dieses Chlorids darauf hin, dass das Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Borneol wegen seiner grossen Zersetzlichkeit mit Pinenchlorhydrat nicht identisch sein könne.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2302 [1899].

²⁾ Wie ich weiter unten (S. 1139) zeigen werde, lässt sich dieser Unterschied der beiden Verbindungen zu einer quantitativen Bestimmung beider neben einander verwerthen.

³⁾ Ann. d. Chem. 200, 340 [1879].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 230, 231 [1885].

Wagner und Bryckner kamen nun zu der Vermuthung, dass dennoch Pinenchlorhydrat mit Bornylchlorid identisch sein müsse. Zum Beweise ihrer Annahme wollen sie »dieses oder jenes Pinenhaloidhydrat in Borneol überführen oder aus dem Letzteren eine mit einem der Pinenhaloidhydrate identische Verbindung darstellen. Letzteres ist auch, wie weiter unten gezeigt wird, geschehen; wir haben feststellen können, dass die Pinenhaloidhydrate in der That die wahren Bornylhaloidanhydride sind.«

Die Versuche von Wagner und seinen Mitarbeitern haben aber nun durchaus nicht das ergeben, was diese sehr positiven Worte anzudeuten scheinen. Was zunächst die Chloride anbetrifft, so erhielten sie aus dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf 350 g Borneol nach der Vorschrift von Wallach und nach der Zerstörung der in dem Reactionsproduct befindlichen leichter zersetzlichen Chloride schliesslich $4\frac{1}{2}$ (!) g eines beständigen, sauerstoffhaltigen (!) Products mit 7.17 pCt. Chlorgehalt, d. h. aus 350 g Borneol waren etwa 1.5 g beständiges Chlorid entstanden, welches aber nicht isolirt, geschweige denn mit Pinenchlorhydrat identificirt worden ist.

Die zweite Versuchsreihe, Pinenchlorhydrat bei 250° mit Kaliumacetat nach dem Verfahren von Marsh und Stockdale¹⁾ oder mit Silberacetat und Eisessig in Bornylacetat überzuführen, ergab, dass sehr wenige Procente²⁾ Ester entstanden, der aber Isobornylacetat war und der nach Wagner und Bryckner's eigenen Angaben (l. c.) als ein secundäres Reactionsproduct aus dem primär gebildeten Camphen und dem Eisessig entstanden war. Es ist Wagner und Bryckner also weder gelungen, in dem Einwirkungsproducte von Phosphorpentachlorid auf Borneol Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) nachzuweisen, noch haben sie aus Pinenchlorhydrat durch Ersetzen des Chloratoms durch die Hydroxylgruppe Borneol erhalten.

Etwas besser sind die Resultate bei den mit den Jodiden durchgeführten Untersuchungen. Pinenjodhydrat gab ca. 30 pCt. eines gegen Alkali beständigen, bei -30° schmelzenden Oels, und aus dem durch Behandeln von Borneol mit Jodwasserstoff entstehenden Jodid wurden 16 pCt. eines bei -130° schmelzenden Oels mit ähnlichem Siedepunkt und specifischem Gewicht isolirt. Beide Oele reagirten mit Silberacetat, »zeigten dabei aber ebensowenig wie die entsprechenden Chlorverbindungen Neigung zum Austausch des Halogenatoms gegen den Acetylrest; denn hier wie dort erhält man vorwiegend Camphen und Isobornylacetat, welches secundär aus dem Camphen durch Anlagerung von Essigsäure entsteht³⁾.«

Mag man nun in diesen Untersuchungen über die Jodderivate einige Anhaltspunkte dafür erblicken, dass in den beiden Producten ein Theil Bornyljodid enthalten sei, jedenfalls ist auch die Ueberführung

¹⁾ Journ. chem. Soc. 57, 963 [1890].

²⁾ Genauere Angaben sind wegen des Fehlens näherer Daten (Verseifungszahlen etc.) nicht zu machen.

³⁾ Diese Berichte 32, 2316 [1899].

des Bornyljodids in Borneol nicht gelungen¹⁾. Bei den Chloriden waren beide Versuchsreihen negativ verlaufen. Wie auch in anderen Fällen haben sich aber, wie ich beweisen werde, die theoretischen Speculationen Wagner's über Pinenchlorhydrat und Bornylchlorid als richtig erwiesen.

Die Constitution des

Camphen-chlorhydrats

ist noch weniger sichergestellt, als die des Pinenchlorhydrats. Hier ist ebenfalls der Ersatz des Chloratoms durch eine andere Gruppe, wegen der noch leichteren Abspaltung von Salzsäure, bisher nicht gelungen. In welchen Beziehungen beide Chlorhydrate zu den Alkoholen Borneol und Isoborneol stehen, ist also nichts weniger als sichergestellt.

Noch grössere Unsicherheit herrscht aber über die Beziehungen dieser beiden Alkohole zu einander. Während man sie früher für stereoisomer hielt, betrachten einige Chemiker, besonders seit den Untersuchungen von Semmler²⁾, das Isoborneol als einen tertiären Alkohol. Dieser eine, noch dazu höchst unsichere Beweis sagt aber wohl gegenüber den in den letzten Jahren in der Patentliteratur bekannt gewordenen Resultaten wenig aus. Nach den Patenten der Firma vorm. E. Schering geht Isoborneol bei der Oxydation mit wässrigen, verdünnten Permanganatlösungen³⁾, mit Ozon⁴⁾, mit heisser Luft⁵⁾, nach den Patenten der Firma Boehringer & Söhne beim Einleiten von Chlor⁶⁾ oder nitrosen Gasen⁷⁾ in die benzolische Lösung glatt in Campher über. Man kann sogar sagen, dass viele der zum Campher führenden Oxydationsmethoden beim Isoborneol glatter erfolgen, als beim Borneol. Da aber alle Versuche, in den Oxydationsproducten einen isomeren Campher nachzuweisen, erfolglos waren, so ist wohl an der secundären Natur des Isoborneols nicht mehr zu zweifeln, und es bleibt daher nichts weiter übrig, als anzunehmen, dass

¹⁾ Die entgegengesetzte Angabe in der vortrefflichen Monographie von Aschan: »Chemie der alicyclischen Verbindungen«, ist irrthümlich. Sie ist, wie mir der Verfasser persönlich mittheilte, durch die sehr positiven Schlussfolgerungen Wagner's veranlasst.

²⁾ Diese Berichte 33, 774 [1900].

³⁾ D. R.-P. 157590; Chem. Centralbl. 1905, I, 309.

⁴⁾ D. R.-P. 161306; Chem. Centralbl. 1905, II, 180.

⁵⁾ D. R.-P. 161523; Chem. Centralbl. 1905, II, 419.

⁶⁾ Amerikan. Pat. No. 802792 vom 2. Mai 1905. (Erfinder L. Ach.)

⁷⁾ Amerikan. Pat. No. 802793 vom 28. Juni 1905. (Erfinder L. Ach.)

Borneol und Isoborneol stereoisomer

sind. Hierfür spricht auch die Umwandlung von Isoborneol in Borneol bei der Einwirkung von Natrium auf die Xylollösung¹⁾. Auch Bredt²⁾ kam in einer kürzlich erschienenen Studie zu diesem Resultate. Er bezeichnet die beiden Alkohole je nach der Lage der Hydroxylgruppe als Endo- und Exo Borneol.

Für diese Auffassung bringen auch meine Untersuchungen neue Beweise.

Die erste Aufgabe bei meinen Untersuchungen war, eine Methode zur glatten Ueberführung der Chlorhydrate in die Magnesiumverbindungen zu finden. Bekanntlich haben die Chloride bei der Grignard'schen Reaction in den meisten Fällen, bei denen Bromide und Jodide glatte Resultate gaben, negativ reagiert. Bei den Terpenhaloöhydraten war ferner zu befürchten, dass die Reaction mehr nach der unerwünschten Seite: Abspaltung von Halogenwasserstoff, verlaufen würde, wie alle bisherigen Versuche, das Chloratom des Pinenchlorhydrats und Camphenchlorhydrats durch andere Gruppen zu ersetzen, verlaufen waren.

Zahlreiche, langwierige Versuche, das Chloratom des Pinenchlorhydrats einigermaassen quantitativ nach den bisher bei der Grignard'schen Reaction angewandten Methode mit Magnesium in Reaction zu bringen, auch die Anwendung der üblichen Katalysatoren wie Jod, Aluminiumchlorid, Alkylhalogenide etc. waren von sehr mässigem Erfolge begleitet (vergl. unten die Versuche A₁ bis A₅ S. 1145). Auch die von Ehrlich und Sachs³⁾ empfohlene Methode des Anätzens des Magnesiums mit Bromäthyl gab anfangs keine besseren Resultate. Bei einer weiteren Ausbildung dieser Methode wurde das unten näher beschriebene Verfahren gefunden, welches im wesentlichen darauf beruht, dass man die Lösung des Chlorhydrats zum Magnesium giebt, während noch eine primär eingeleitete Reaction des Magnesiums mit lebhaft reagirenden Alkylhalogeniden im Gange ist. Mit diesem Verfahren kann man bei gut verlaufenden Reactionen⁴⁾ 80–85 pCt. des Pinenchlorhydrats in die Magnesiumverbindung

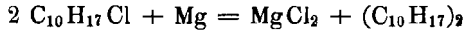
¹⁾ Wagner und Bryckner, Journ. der Russ. physik.-chem. Gesellsch. 35, 537 [1903]; cf. Aschan, l. c. S. 1003.

²⁾ Festschrift Wüllner, S. 92. In dieser Studie sind die in Betracht kommenden sterischen Verhältnisse durch sehr instructive farbige Bilder dargestellt.

³⁾ Diese Berichte 36, 4296 [1903].

⁴⁾ Wie bei den Magnesiumreactionen vielfach beobachtet wurde, ist auch diese Reaction nicht frei von unerklärlichen Ueberraschungen.

$C_{10}H_{17}MgCl$ überführen, während ca. 10—15 pCt. in der bekannten Weise nach der Gleichung:



reagiren. Der Rest des Reactionsproductes wird von geringen Mengen Camphen und Camphan gebildet. Nennenswerthe Mengen unveränderten Pinenchlorhydrats finden sich in dem Endproduct der Reaction nicht mehr vor; in den meisten Fällen ist es chlorfrei.

Man erhält auch recht gute Resultate, wenn man die primäre Reaction des Alkylhalogenids zu Ende gehen und die Pinenchlorhydratlösung erst nach einigen Stunden zufließen lässt. Aber die Ausbeuten sind dann kleiner, und das Endproduct ist nicht chlorfrei. Mit schlechtem Resultat verliefen jedoch diejenigen Versuche, bei welchen das Alkylhalogenid in der bisher üblichen Weise dem Gemisch von Pinenchlorhydratlösung und Magnesium zugefügt wurde (vergl. Versuch A₅, S. 1146). Setzt man aber statt des Alkylhalogenids eine mit demselben bereitete ätherische Lösung von Alkylmagnesiumhalogenid zu einem solchen Gemisch, dann tritt sofort eine lebhafte Reaction ein (vergl. Versuch A₆, S. 1147).

Hieraus schliesse ich, dass bei der von mir studirten Grignard'schen Reaction nicht die Alkylhalogenide, sondern die in primärer Reaction entstehenden Alkylmagnesiumhalogenide die Reaction einleiten.

Auch Zelinsky¹⁾ kam zu dem Resultat, dass die Alkylmagnesiumhalogenide die eigentlichen Katalysatoren bei seinen mit Alkylhalogeniden angestellten Versuchen gewesen seien. Anscheinend hat aber Zelinsky Versuche mit Alkylmagnesiumhalogeniden nicht angestellt bzw. deren Wirkung nicht verfolgt. Die Erklärung dafür, dass die Alkylhalogenide in diesen Fällen nicht oder nur sehr mässig katalytisch wirken, würde alsdann in Folgendem zu suchen sein: In der verdünnteren Lösung wird die Bildung der Alkylmagnesiumhalogenide verzögert; sie entstehen, den Beobachtungen von Houben (l. c.) entsprechend, erst langsam nach einiger Zeit und wirken alsdann auch viel langsamer und unvollständiger, als wenn man sie, wie bei der von mir gewählten Ausführungsform primär entstehen lässt und dann in energischer Weise mit der Chlorhydratlösung in Reaction bringt.

Die Uebertragung dieser Reaction auf das

Camphen-chlorhydrat

bot keine Schwierigkeiten. Auch dieses reagierte, wie die Versuche B₂, sowie C₅ und C₆ (S. 1150 und 1153) zeigen, mit Magnesium in sehr guter Weise, sodass die rohen Reactionsproducte fast chlorfrei waren. Wie

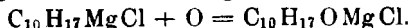
¹⁾ Chem. Centralbl. 1903, II, 277.

die analytischen Bestimmungen ergaben, hatten ca. 60 pCt. mit dem Magnesium unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_{17}MgCl$ reagirt, während ca. 20 pCt. unter Bildung des polymeren Kohlenwasserstoffs $(C_{10}H_{17})_2$ reagirten. Die allgemeinen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs sprechen dafür, dass er mit dem aus Pinenchlorhydrat erhaltenen identisch ist. Da beide Kohlenwasserstoffe aber von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen werden, ist eine völlige Aufklärung der Identität oder Nichtidentität nicht ganz leicht und daher auch trotz der Aehnlichkeit der Eigenschaften eine Isomerie nicht ausgeschlossen.

Bei der Zersetzung des Camphenchlorhydratmagnesiums, $C_{10}H_{17}MgCl$, mit Wasser wurde aber dasselbe Camphan vom Schmp. 153° wie aus Pinenchlorhydratmagnesium erhalten. Und zwar sind die Camphane aus inactivem und activem Pinenchlorhydrat, aus inactivem und activem Camphenchlorhydrat stets vollständig inactiv. Wie Aschan¹⁾ schon nachgewiesen hat, muss Camphan wegen seiner symmetrischen Structur stets inactiv sein. Bei so gemässigten Reactionsbedingungen ($20-40^{\circ}$), wie meine Versuche sie darstellen, ist Camphan noch nicht erhalten worden. Meine experimentelle Bestätigung der Aschan-Bredt'schen Darlegungen ist um so interessanter, als die bei der gleichen Reaction als Nebenproduct entstehenden Hydrodicamphene $(C_{10}H_{17})_2$ bei Anwendung von activen Chlorhydraten activ sind [siehe Versuche B₁ (S. 1149), B₂ (S. 1150), C₃ (S. 1151), C₆ (S. 1153)]. Auch das bei den gleich zu besprechenden Oxydationsversuchen entstehende Borneol ist bei Anwendung activer Chlorhydrate activ. Also bei den Reactionen, bei welchen die Asymmetrie des Moleküls erhalten bleibt, entstehen active Producte, bei Aufhebung der Asymmetrie inactives Camphan.

Oxydation von Pinenchlorhydrat-magnesium und Camphenchlorhydrat-magnesium.

Leitet man in die Lösungen der beiden Magnesiumverbindungen sorgfältig getrockneten Sauerstoff oder Luft ein, so wird in beiden Fällen ein der durch das Chlorhydrat gebundenen Magnesiummenge entsprechendes Quantum Sauerstoff gebunden, nach der Gleichung:



Ist der Sauerstoff feucht, so wird eine dem Wassergehalt entsprechende Menge der Magnesiumverbindung nach der S. 1127 angegebenen Gleichung unter Bildung von Camphan zersetzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. **316**, 230 [1901]; s. auch Bredt Wüllner-Festschrift S. 125.

Werden nach vollendeter Oxydation die Magnesiumverbindungen in bekannter Weise zersetzt, so ergibt eine genaue Analyse (siehe unten) der rohen Reactionsproducte Folgendes:

Beim Pinen-chlorhydrat werden je nach Verlauf der Reaction 65—85 pCt. der Theorie an Borneol und 10—20 pCt. Hydrodicamphen, $(C_{10}H_{17})_2$, erhalten. Den Rest des Reactionsproductes bilden, abgesehen von nicht völlig daraus entferntem Lösungsmittel, geringe Mengen Camphan (aus nicht oxydirter Magnesiumverbindung), und Camphen bezw. andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe (in Folge der partiellen Abspaltung von Salzsäure). In einigen Fällen liessen sich neben Borneol geringe Mengen (ca. 5—8 pCt.) Isoborneol nachweisen. Zum Theil stammt dieses aus dem beigemengten Camphen-chlorhydrat, von dem das Pinenchlorhydrat trotz sorgfältiger Krystallisation schwer zu befreien ist.

Wie bereits erwähnt, entsteht aus activem Pinenchlorhydrat actives Borneol. Bei den bisher angestellten Versuchen wurde aus *l*-Pinenchlorhydrat ein *l*-Borneol erhalten, welches eine geringere Drehung aufwies, als reines, actives, natürliches Borneol. Jedenfalls bilden sich bei diesen Reactionen an dem optisch-activen Kohlenstoffatom aus dem linksdrehenden Chlorhydrat auch rechtsdrehende Producte, wie die Bildung des *d* Hydrodicamphens beweist. Allerdings ist es ja noch keineswegs festgestellt, ob das bisher mit der stärksten Linksdrehung beobachtete Pinenchlorhydrat auch wirklich reines *l*-Pinenchlorhydrat bezw. *l*-Bornylchlorid ist, oder ob nicht diesem Chlorhydrat bereits racemisirtes Chlorhydrat beigemischt ist, da uns zur Darstellung des reinen activen, von seinen Racemisirungsproducten freien Pinens keine Methoden zur Verfügung stehen. Man könnte im Gegentheil aus den erhaltenen Resultaten eher folgern, dass das Ausgangsmaterial bereits partiell racemisirt gewesen sein muss, da eine Racemisirung bei meinen Reactionen weniger wahrscheinlich ist, als bei der Darstellung des Chlorhydrats.

Die mit dem

Camphenchlorhydrat-magnesium

angestellten Oxydationsversuche ergaben eine geringere Menge an Alkoholen, als man nach dem Grade der Umwandlung des Chlorhydrats in die Magnesiumverbindung hätte erwarten sollen. Wie aus den Daten des Versuches C₆ (S. 1153) berechnet werden kann, waren von der angewandten Menge Camphenchlorhydrat ca. 45 pCt. in Alkohole, ca. 21 pCt. in Hydrodicamphen und ca. 34 pCt. in Camphen und Camphan verwandelt worden. Zu letzterem Betrage war also das

Camphenchlorhydrat in Salzsäure und Camphen gespalten, welches sich durch Hydratation in Isoborneol verwandeln liess, bezw. hatte sich die Magnesiumverbindung der Oxydation entzogen¹⁾. Diese nicht so vollständige Umwandlung des Chloratoms des Camphenchlorhydrats in die Hydroxylgruppe kann zwei Ursachen haben. Entweder war bei der so sehr leicht erfolgenden Abspaltung der Salzsäure aus Camphenchlorhydrat ein Theil des Letzteren gespalten worden und entzog sich daher der weiteren Reaction. Oder aber Camphenchlorhydrat ist, wie Moycho und Zienkowsky²⁾ für das Camphen annehmen, ein Gemenge von zwei Chlorhydraten, von denen nur das eine mit Magnesium reagirt³⁾.

Entgegen aller Erwartung bestand aber der bei der Oxydation von Camphenchlorhydratmagnesium erhaltene Alkohol nicht in der Hauptsache aus Isoborneol, sondern zu ca. $\frac{2}{3}$ aus Borneol und zu ca. $\frac{1}{3}$ aus Isoborneol. Das Borneol entstammt aber nicht etwa einer dem Camphenchlorhydrat beigemengten entsprechenden Menge Pinenchlorhydrat. Denn wie die auf S. 1139 angegebene Untersuchung des Camphenchlorhydrats zeigt, war dasselbe frei von Pinenchlorhydrat. Daher muss entweder bei der Darstellung der Magnesiumverbindung aus Camphenchlorhydrat ein Theil desselben in die isomere Pinenchlorhydratmagnesiumverbindung übergehen, oder bei der Oxydation bezw. Zersetzung der Magnesiumverbindungen wandelt sich ein Theil des labilen Isoborneolderivats in das stabilere Borneolderivat um.

Im Verein mit der ersten Versuchsreihe über die Umwandlung von Pinenchlorhydrat und Camphenchlorhydrat in dasselbe Camphan ergaben die Untersuchungen also Folgendes:

1. Pinenchlorhydrat ist Bornylchlorid und hat dasselbe Kohlenstoffskelett wie Camphenchlorhydrat.
2. Das Chloratom des Haupttheils des Camphenchlorhydrats muss an demselben Kohlenstoffatom haften, an welchem sich das Chloratom beim Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) befindet. Diese

¹⁾ Bei anderen Versuchen, als die unten angegebenen, war die Ausbeute an Alkohol noch geringer. Das Camphenchlorhydrat war zum grössten Theil in Camphen und Salzsäure gespalten.

²⁾ Ann. d. Chem. 340, 17 [1905].

³⁾ Es sind Versuche darüber im Gange, ob das bei einem Versuche nicht in Reaction getretene, regenerirte Camphen, bei der erneuten Umwandlung in das Chlorhydrat und die Magnesiumverbindung in anderer Weise reagirt. Jedenfalls lässt sich das nicht in Reaction getretene Camphen in der üblichen Weise wieder in Isoborneol überführen, wie Versuch C₆ (S. 1153) beweist, und ist also in dieser Beziehung mit dem Ausgangsmaterial identisch.

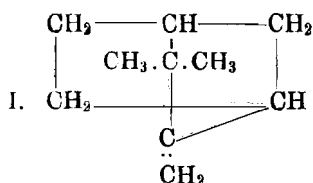
beiden Chlorhydrate sind also structuridentisch; ihre Verschiedenheit ist nur durch Stereoisomerie erklärlich, wie durch die untenstehenden Formeln II und III ausgedrückt wird.

3. Borneol, welches aus beiden Chlorhydraten in reichlicher Menge entsteht, und Isoborneol, welches in grösseren Mengen nur aus Camphenchlorhydrat erhalten wurde, sind stereoisomere, secundäre Alkohole.

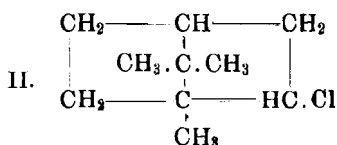
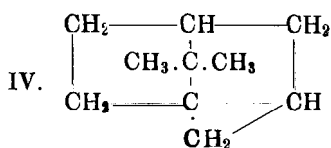
Ueber die viel umstrittene Frage der

Constitution des Camphens

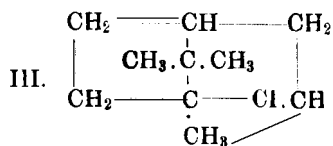
beziehungsweise des Gemisches von Kohlenwasserstoffen, aus denen es nach den Untersuchungen von Moycho und Zienkowsky¹⁾ bestehen soll, geben meine Versuche keine directen Aufschlüsse. Denn es ist sehr wohl möglich, dass das Camphen eine ganz andere Constitution hat, als das aus ihm entstehende Chlorhydrat, wie z. B. die Beziehungen des Pinens zum Pinenchlorhydrat zeigen. Moycho und Zienkowsky nehmen für das Camphen die zuerst von Wagner in Betracht gezogene Formel I an. Aus einem Kohlenwasserstoff dieser



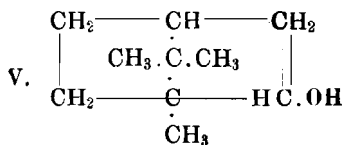
Camphenformel von Wagner.



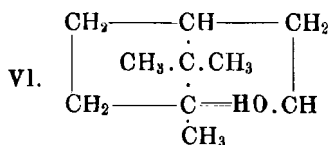
Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid).



Camphenchlorhydrat.



Borneol.



Isoborneol.

Constitution kann ohne weitgehende Umlagerung ein Chlorhydrat der Formel III sich nicht bilden. Besser würde diese Bildung durch die

¹⁾ Ann. d. Chem. 340, 17—63 [1905].

Formel IV erklärt werden, welche eine der zahlreichen, für Camphen vorgeschlagenen Formeln ist. Diese Formel aber würde wieder nicht so gut die von Moycho und Zienkowsky erhaltenen Resultate über die Constitution des Camphenglykols und anderer Abbauproducte des Camphens, insbesondere aber nicht die Bildung des Camphenilons erklären. Denn bei Annahme der Formel IV müsste das Camphenglykol ein secundär-primäres Glykol sein, während nach Moycho und Zienkowsky es ein tertiär-primäres Glykol ist. Besser aber könnte man mit einer solchen Formel den glatten Uebergang des Camphens in Isoborneol und die Oxydation des Camphens zu Campher in saurer Lösung erklären, wobei nur bei der letzteren Oxydation eine intermediäre Bildung von Isoborneol anzunehmen wäre. Diese Annahme ist wenig in Betracht gezogen worden, weil man bisher über die Hydratationsreaction des Camphens einerseits, die Spaltungen des Borneols und Isoborneols andererseits die durch Experimentaluntersuchungen nicht gestützte Anschauung vertreten hat, dass die Umwandlung des Camphentypus in den Camphertypus schwerer vor sich gehe, als die umgekehrte Umwandlung.

Wie aber einige unten näher (S. 1143) beschriebene Methylierungsversuche des Camphens bezw. des Isoborneols und Borneols zeigen, ist diese bisherige Annahme¹⁾ unrichtig. Nach meinen quantitativ verfolgten Versuchen geht die Umwandlung von Camphen in Isoborneolmethyläther²⁾ bei der Einwirkung von methylalkoholischer Schwefelsäure ganz erheblich schneller vor sich, als die Methylierung des Isoborneols selbst.

Diese aber ist nicht eine Methylierung der Hydroxylgruppe des Isoborneols im eigentlichen Sinne des Wortes, sondern eine Addition von Methylalkohol an intermediär entstehendes Camphen. Denn die bisherige Annahme, dass Borneol im principiellen Unterschied von Isoborneol nicht methyliert werden könne, ist ebenfalls unrichtig. Wie die unten (S. 1143) stehenden Versuche zeigen, ist der Unterschied der beiden Alkohole bezüglich ihrer Methylierungsfähigkeit kein absoluter, sondern nur ein gradueller. Auch Borneol liefert einen Methyläther, die Bildung erfolgt nur weit langsamer als beim Isoborneol. Demnach ist auch der Schluss berechtigt, dass die Methylierung des Isoborneols und des Borneols nichts weiter ist, als eine Addition von Methylalkohol an intermediär entstehendes Camphen, welches aus den beiden Alkoholen sich mit verschiedener Geschwindigkeit bezw. Leichtigkeit bildet.

¹⁾ Vergl. darüber die Darlegungen bei Semmler, »Die ätherischen Öle«, Band II, S. 84 ff.

²⁾ Semmler, diese Berichte 33, 3429 [1900].

Experimenteller Theil.

Bevor einige der zahlreichen Versuche näher beschrieben werden, sei zunächst dargelegt, wie bei den verschiedenen Versuchen die Zusammensetzung der Reactionsproducte ermittelt wurde. In diesen waren die folgenden sieben Verbindungen enthalten:

1. Unverändertes Ausgangsmaterial (Pinenchlorhydrat bzw. Camphenchlorhydrat); 2. Camphan und Camphen; 3. Borneol und Isoborneol; 4. Hydrodicamphen, $C_{20}H_{34}$.

Durch Anwendung der folgenden Bestimmungsmethoden, welche z. Th. aus bekannten Eigenschaften der Verbindungen hergeleitet, z. Th. neu ausgearbeitet wurden, auf das Rohproduct einerseits, auf die Fractionen desselben andererseits, konnte dieses recht complicirte Gemisch annähernd quantitativ analysirt werden¹⁾.

1. Das bei der Reaction

unverändert gebliebene Ausgangsmaterial

wurde durch eine Chlorbestimmung nach Carius ermittelt. Da Pinenchlorhydrat und Camphenchlorhydrat ca. 20 pCt. Chlor enthalten, ergibt eine Multiplication des Chlorgehaltes mit 5 den Gehalt des Reactionsproductes an unverändertem Ausgangsmaterial.

Bei den Versuchen mit Camphenchlorhydrat sowie bei einigen Versuchen, bei welchen viel Ausgangsmaterial unverändert geblieben war, ergab eine einfache Bestimmung der V.-Z., ob Camphenchlorhydrat oder Pinenchlorhydrat vorlag. Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich bekanntlich durch die leichtere Abspaltbarkeit von Salzsäure beim Camphenchlorhydrat. Ich fand, dass diese Verschiedenheit unter geeigneten Bedingungen eine quantitative ist, sodass man durch einfache Bestimmung der V.-Z. in Verbindung mit einer Chlorbestimmung ermitteln kann, wie viel leicht und wie viel schwer abspaltbare Salzsäure in einem Gemisch der beiden Chlorhydrate enthalten ist. Wie folgende Versuche zeigen, ergibt sich daraus eine directe

Bestimmung des Camphen-chlorhydrats neben Pinen-chlorhydrat.

a) 1 g reines Camphenchlorhydrat verbrauchte bei einstündigem Kochen 10.9 ccm $\frac{1}{2}$ -alkoholische Kalilauge. Hieraus berechnet man, dass 94.2 pCt. der darin enthaltenen Salzsäure abgespalten waren. Man darf hierbei aber die Verseifungslösung nicht mit Alkohol verdünnen, wie es vielfach bei Bestim-

¹⁾ Zur Vereinfachung sind die Abkürzungen: A.-Z. = Acetylzahl, V.-Z. = Verseifungszahl, H.-Z. = Hydratationszahl gebraucht.

mung der V.-Z. geschieht, denn dann wird weniger Salzsäure abgespalten, wie folgender Versuch zeigt:

1 g Camphenchlorhydrat wurde in Alkohol unter Zusatz von Wasser gelöst. Die wässrig-alkoholische Lösung reagierte gegen Lackmus neutral. Bei Zusatz der alkoholischen $\frac{1}{2}$ -Kalilauge wurden 2 ccm in der Kälte und nur noch 5.7 ccm beim einstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade verbraucht¹⁾, d. h. es waren im ganzen 88.6 pCt. Camphenchlorhydrat gespalten.

b) 3 g aus Benzol umkrystallisiertes Pinenchlorhydrat wurden mit 15 ccm $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge 1 Stunde gekocht. Verbraucht waren: 1.9 ccm, V.-Z. also 17.6, d. h. nur ca. 5 pCt. der Salzsäure des Pinenchlorhydrats waren abgespalten (wahrscheinlich waren diese 5 pCt. beigemengtes, durch Umkrystallisiren nicht zu entfernendes Chlorhydrat eines anderen Terpens [Camphenchlorhydrat!]).

2) Die Bestimmung des Camphens

erfolgte durch Hydratation nach dem Verfahren von Bertram und Walbaum²⁾ und Ermittlung der Verseifungszahl (V.-Z.) des Hydratationsproductes. Diese Zahl ist bei den untenstehenden Versuchen mit H.-Z. (Hydratationszahl) bezeichnet worden; sie bedeutet also die Verseifungszahl des hydratisirten Productes.

Meistens wurde diese Bestimmung nicht mit dem rohen Reactionsproduct gemacht, sondern mit den bis 170° übergehenden Fractionen.

Wenn diese Hydratation mit dem rohen Product gemacht wird, so muss natürlich die Acetylzahl (s. folgender Abschnitt) in Berechnung gezogen werden, da die Alkohole bei der Hydratation mit Schwefelsäure und Eisessig gleichfalls in die Ester verwandelt werden. Wenn aber die Hydratation mit den durch sorgfältige Destillation von den höher siedenden Alkoholen abgetrennten Kohlenwasserstoffen angestellt wurde, so ergibt eine Untersuchung der Hydratationsproducte den Nachweis von Camphan, sowie eine Methode zur annähernden

Trennung von Camphen und Camphan

in der folgenden Weise: Das Gemisch wird nach Bertram und Walbaum hydratisirt, wobei Camphan unverändert bleibt und Camphen in Isobornylacetat übergeht, dessen Menge durch Bestimmung der V.-Z. ermittelt wird. Die beiden Producte werden durch fractionirte Destillation so gut wie möglich getrennt. In den ersten Antheilen der Destillation wird das Camphan, in den letzten das aus dem Camphen entstandene Isobornylacetat nachgewiesen. Die Identificirung erfolgt durch Umkrystallisiren der verseiften Fractionen.

¹⁾ Dieser Versuch zeigt auch, dass die an Camphen angelagerte Salzsäure zum Theil leichter, zum Theil schwerer abgespalten wird; ob dieses Verhalten darauf hinweist, dass, wie Moycho und Zienkowsky (Ann. d. Chem. 340, 17 [1905]) aus ihren Versuchen schliessen, Camphen ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe ist, sei dahingestellt.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 49, 1 [1894].

Das Camphan wird aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem es schwer, die durch die Hydratation entstandene Beimengung (Isoborneol) leicht löslich ist. Das durch Verseifen des Isobornylacetats erhaltene Isoborneol wird aus Petroläther umkrystallisirt, in welchem die eventuellen Beimengungen (Camphen und Camphan) leichter löslich sind, als das Isoborneol.

3. Der Gehalt des Rohproductes an

Borneol und Isoborneol

wird durch Bestimmung¹⁾ der A.-Z. ermittelt. Diese Zahl ergibt den Gehalt an beiden Alkoholen, und zwar erhält man auf diesem Wege meist etwas zu niedrige Zahlen, die aber unter einander vergleichbar sind. Es war nun von besonderer Wichtigkeit, eine Methode ausfindig zu machen, um beide Alkohole nebeneinander ermitteln zu können. Hierfür existirt bisher keine quantitativ durchgeprobte Methode. Nach vielen fruchtlosen Versuchen nach anderer Richtung habe ich den von Bertram und Walbaum²⁾ angegebenen Unterschied im Verhalten von Borneol und Isoborneol gegen methylalkoholische Schwefelsäure und die Ermittlung der Methoxylzahl des Methylierungsproductes hierzu verwandt. Zwar hat sich bei diesen Versuchen gezeigt, dass auch reines Borneol je nach der Dauer des Erhitzens mehr oder weniger methoxylirt wird, aber die dadurch bewirkte Störung des Resultates beträgt nicht mehr als 1—2 pCt., wenn man genau die folgenden Versuchsbedingungen einhält:

5 g des zu untersuchenden Gemisches von Borneol und Isoborneol werden mit 12.5 g einer Mischung von 20 pCt. concentrirter Schwefelsäure mit 80 pCt. reinem Methylalkohol 1 Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht. Dann wird das Reactionsproduct mit ca. 60 ccm Wasser gefällt und mit genau gewogenen 15 g Xylol das sich ausscheidende, je nach dem kleineren oder grösseren Gehalt an Isoborneol mehr oder weniger krystallinische Product aufgenommen. Eigens angestellte Versuche zeigten, dass die Abscheidung der Xylollösung der Reactionsproducte vom Wasser eine quantitative ist³⁾. Die Xylollösung wird dann zweimal mit Wasser und einmal mit Natriumdicarbonatlösung gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Von dieser Xylollösung wird unter Anwendung von grösseren Mengen (je nach Gehalt an Isoborneol 1—2½ g derselben) eine Methoxylbestimmung nach Zeisel vorgenommen, deren Resultat, auf Isobornylmethyläther berechnet und mit 4 multiplicirt, den Gehalt des Methylierungsproductes an Methyläther

¹⁾ Siehe *Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele.* S. 262.

²⁾ *Journ. für prakt. Chem.* [2] 49, 1 [1894].

³⁾ Würde man das ausgefällte Reactionsproduct ohne Lösungsmittel von der wässrigen Lösung abscheiden wollen, so würde man wegen der halb krystallinischen, halb öligen Beschaffenheit sehr ungenaue Resultate erhalten. Ein Waschen des Productes wäre auch ohne grosse Verluste nicht durchführbar.

ergibt, woraus in bekannter Weise der Gehalt des ursprünglichen Gemisches an Isoborneol berechnet wird.

Für die zahlreichen Versuche, die auszuführen waren, habe ich in Anlehnung an die Vereinfachung von Perkin¹⁾ den in Fig. 1. abgebildeten

Apparat zur Methoxylbestimmung

benutzt. Die Schlange (a) condensirt etwas besser als die Perkin'sche einfachere Form die eventuell übergehenden Dämpfe. Das seitliche, dünne Ansatzrohr (b) an dem Kolben gestattet, die Kohlensäure probeweise durch den mit Jodwasserstoffsäure beschickten und auf 120° erhitzten Kolben und den gesamten Apparat streichen zu lassen

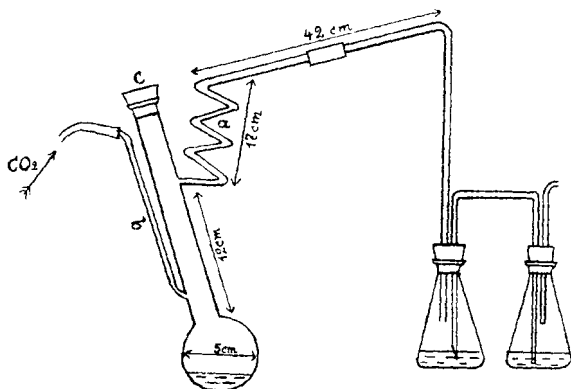


Fig. 1.

und erst dann, wenn man sich in dieser Weise von der Dichtigkeit des Apparats überzeugt hat und wenn sich im vorgelegten Kolben kein Niederschlag gezeigt hat, nach Oeffnung des Stopfens (c), ohne an dem einmal eingestellten Apparat irgend eine Veränderung vornehmen zu müssen, das Röhrchen mit der Substanz in den Apparat gleiten zu lassen. Das zum Heizen des Kolbens benutzte Glycerinbad wird ständig nicht höher als auf 120° erhitzt; nach einstündigem Erhitzen wird noch zwei Stunden lang Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Hierauf wird der Silberniederschlag in bekannter Weise auf Jodsilber verarbeitet und dieses zur Wägung gebracht.

Zahlreiche Bestimmungen, deren Einzelheiten anzugeben hier zu weit führen würde, haben nun ergeben, dass reinstes, mehrfach um-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 83, 1367 [1903]; Chem. Centralblatt 1904, I, 218, 481.

krystallisirtes und durch den Phtalsäure- oder Benzoësäure-Ester gereinigtes, natürliches Borneol nur soviel Jodsilber giebt, als der Methylierung von ca. 1 pCt. Borneol entsprechen würde. Ob diese geringe Menge der Gegenwart von Isoborneol oder vielleicht einem dritten Alkohol zuzuschreiben ist, oder ob auch reinstes Borneol unter diesen Bedingungen methyliert wird, sei einstweilen dahingestellt. Jedenfalls giebt das natürliche, active Borneol des Handels Zahlen, die einen Gehalt von mehr als 5 pCt. Isoborneol andeuten würden. Bei längerer Methylierung, auch mit einem weniger Schwefelsäure enthaltenden Methylierungsgemisch wird aber auch Borneol, entgegen der bisherigen Annahme, in einen Methyläther verwandelt, wie folgende Versuchsreihe zeigt:

Je 5 g Borneol und Isoborneol wurden mit einem Gemisch von 10 pCt. Schwefelsäure und 90 pCt. Methylalkohol (Concentration der Säure also halb so stark als oben angegeben) je $\frac{1}{2}$, 1 und 3 Stunden methyliert. Die Menge des methylierten Alkohols betrug alsdann:

	$\frac{1}{2}$ Stunde	1 Stunde	3 Stunden
bei Isoborneol	24.44 pCt.	52.44 pCt.	82.4 pCt.
bei reinstem, natürlichem Borneol .	1—2 pCt.		57.72 »

Also nach drei Stunden sind bei diesem verdünnteren Methylierungsgemisch 57.7 pCt. des Borneols methyliert, gegenüber 82 pCt. des Isoborneols.

Dieses Resultat legt den Gedanken nahe, dass die Methylierung des Isoborneols keine Methylierung der Hydroxylgruppen im eigentlichen Sinne sei, sondern dass bei beiden Alkoholen verschieden schwer zunächst eine Wasserabspaltung stattfindet, und dann an das primär entstehende Camphen, entsprechend den Versuchen Semmler's¹⁾, Methylalkohol angelagert worden sei. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich eine vergleichende Methylierung des Camphens und Isoborneols vorgenommen unter Anwendung eines noch verdünnteren Säuregemisches (5 pCt. Schwefelsäure; 95 pCt. Methylalkohol). Die Versuche ergaben, dass Isoborneol unter diesen Verhältnissen in der ersten Stunde so wenig angegriffen wurde, dass das ausgefällte Reactionsproduct noch krystallinisch war, ein Zeichen, dass sehr wenig Methyläther vorhanden war. Das Camphen war bereits nach $\frac{1}{2}$ Stunde zu 42 pCt. in den Methyläther verwandelt, während beim Isoborneol dieser Betrag erst nach ca. drei Stunden erreicht wurde:

5 pCt. Schwefelsäure; 95 pCt. Methylalkohol.

	$\frac{1}{2}$ Stunde	1 Stunde	3 Stunden
Isoborneol	krystallinisch	krystallinisch	flüssig 45.38 pCt.
Camphen	42.18 pCt.	68.14 pCt.	83.7 pCt.
	(flüssig)	(flüssig)	(flüssig).

Dieses Resultat zeigt auch, dass die Bestimmung des Gehaltes eines Gemisches an Isoborneol durch Methoxylierung nur bei Abwesenheit von Camphen

¹⁾ Diese Berichte 33, 3429 [1900].

möglich ist, und dass auch bei fractionirten Producten, bei denen trotz der differirenden Siedepunkte geringe Mengen Camphen zurückgehalten sein können, eine geringe Methoxylzahl nicht aussagt, dass Isoborneol sicher vorhanden ist. Die Methoxylzahl kann auch von beigemengtem Camphen herrühren. Solche camphenhaltigen Fractionen müssen dann vor der Bestimmung aus Petroläther umkrystallisirt werden.

Zur

Unterscheidung von Borneol und Isoborneol,

sind, wenn beide in ziemlich reiner Form vorliegen, am besten folgende beiden Reactionen mit kleinen Mengen durchführbar:

1. Je $\frac{1}{4}$ g wird mit 2 ccm einer Mischung von 20 pCt. concentrirter Schwefelsäure mit 80 pCt. Methylalkohol $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. War die Probe Isoborneol, so trübt sich beim Abkühlen die Flüssigkeit unter Abscheidung des flüssigen Isobornylmethyläthers, bei Borneol bleibt die Lösung klar. Bei Zusatz von Wasser wird aus der ersteren Lösung ein Oel, aus der zweiten Lösung Krystalle des nur wenig veränderten Borneols gefällt. Mischungen beider Alkohole zeigen ein intermediäres Verhalten. Kohlenwasserstoffe, besonders Camphen, dürfen nicht zugegen sein.

2. Die von Tschugajew¹⁾ angegebene Reaction mit concentrirter Salpetersäure ist für die Unterscheidung der beiden Alkohole ausgezeichnet. Reines Isoborneol giebt mit concentrirter, reiner Salpetersäure niemals Entwicklung von rothen Dämpfen, Borneol dagegen in reichlichen Mengen, in der Kälte nicht immer sofort, sicher aber nach einiger Zeit. Beim Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser wird bei Borneol eine krystallinische, rein weisse Fällung (Campher) erhalten, Isoborneol liefert dagegen ein dickes, anscheinend stickstoffhaltiges Oel. Gemische beider Alkohole geben gleichfalls die auf Borneol deutende Entwicklung von nitrosen Gasen: die mit Wasser erhaltenen Fällungsproducte sind je nach dem Gehalt des zur Reaction angewandten Gemisches an Borneol mehr oder weniger krystallinisch.

4. Gehalt an Hydrodicamphen.

Dieser bei der Einwirkung von Magnesium auf Pinenchlorhydrat und Camphenchlorhydrat stets entstehende Kohlenwasserstoff²⁾ ist mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig und lässt sich dadurch fast quantitativ von den übrigen Antheilen des Reactionsproductes abtrennen. Noch schwerer flüchtig ist er auf dem Wasserbade. Zahlreiche Einzelversuche haben gezeigt, dass 5 g Hydrodicamphen beim Erhitzen in einem kleinen Glasschälchen auf dem Wasserbade pro Stunde höchstens 0.05 g verlieren, dass aber alle anderen in Betracht kommenden Verbindungen in höchstens 5 Stunden aus einem Gemisch mit Hydrodicamphen verflüchtigt werden. Erhitzt man daher 5 g des Reactionsproductes in einem genau

¹⁾ Chem.-Ztg. 26, 1224 [1902].

²⁾ s. auch Houben, diese Berichte 38, 3800 [1905].

tarirten Glasschälchen auf dem Wasserbade und ermittelt den Verdampfungsrückstand nach 6 Stunden, so giebt das Gewicht des Rückstandes, vermehrt um 6×0.05 g und die erhaltene Zahl multiplicirt mit 20, den ungefähren Procentgehalt des Reaktionsgemisches an Hydrodicamphen an

In der vorstehend angegebenen Weise ist das Reactionsproduct aller der über 100 betragenden Einzelversuche quantitativ analysirt worden, bei welchen eine eingehende Analyse wünschenswerth erschien. Dadurch wurde bei jedem einzelnen Versuch ein klares Bild des Reactionsverlaufes erhalten, dadurch konnte durch den Vergleich verschiedener, in abgeändeter Form angestellter Versuche ermittelt werden, welchen Einfluss bestimmte Aenderungen der Reactionstemperatur und der Concentrationsverhältnisse auf den Verlauf der Reaction ausübten, und konnte insbesondere die Wirkung der verschiedenen, als Katalysatoren benutzten Substanzen auf die Reaction genau verfolgt werden. Wenige in der genannten Weise genau controllirte Versuche sagen über den Verlauf der Reaction mehr aus, als die zehnfache Anzahl von Versuchen, bei welchen durch Destillation oder Krystallisation das eine oder andere Reactionsproduct isolirt worden wäre. Es ist unmöglich, an dieser Stelle alle genau controllirten Versuche mitzutheilen, es genüge eine Auswahl.

A. Die Darstellung der Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats und Camphenchlorhydrats.

Zunächst seien diejenigen Versuche beschrieben, welche mit unbefriedigendem Erfolg unter Anwendung katalytisch wirkender Substanzen in der bisher bei der Grignard'schen Reaction üblichen Weise angestellt wurden.

Versuch 1: Eine Lösung von 100 g Pinenchlorhydrat in 80 ccm trockenem Aether wurde mit 14.5 g Magnesium in feiner Pulverform gerührt und als freiwillig keine Reaction eintrat, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde nach der Abkühlung Sauerstoff eingeleitet, wobei keine Erwärmung stattfand. Die durch Zersetzung in bekannter Weise erhaltene ätherische Lösung wurde durch Abdestilliren möglichst vollständig vom Aether befreit. Gewicht des Rückstandes: 104 g. A.-Z. = 11.2. Da aber das angewandte Chlorhydrat (s. oben) bereits die V.-Z. 17.6 zeigte, so war eine Einwirkung also nicht erfolgt¹⁾.

¹⁾ Besondere Versuche ergaben, dass eine Acetylirung mit Essigsäureanhydrid etc. auf Pinenchlorhydrat keinen, auf Camphenchlorhydrat nur eine geringe Einwirkung ausübt.

Versuch 2: Der vorige Versuch wurde unter Zugabe von 0.25 g Jod wiederholt, und da keine Reaction in der Kälte erfolgte, 2 Stunden erhitzt. Die Acetylzahl des 106.7 g betragenden, möglichst ätherfreien Reactionsproductes war 5.6, der Chlorgehalt sehr stark. Das Chlorhydrat war fast unverändert wiedergewonnen.

Versuch 3: mit grösseren Mengen Jod: Ganz anders verlief die Reaction, wenn erheblich grössere Mengen Jod angewandt und diese grossen Mengen zunächst mit einem Theile der Chlorhydratlösung erhitzt wurden:

15 g Magnesium wurden mit 20 g Pinenchlorhydrat, 45 ccm Aether und 2 g Jod versetzt. Das Jod verschwand beim Umrühren in der Kälte unter langsamer, freiwilliger Steigerung der Temperatur von 19° auf 29°. Dann wurde eine Lösung von 80 g Chlorhydrat in 60 ccm Aether zugegeben. Hierbei fand nur wenig Temperaturerhöhung statt. Die gesammte Masse wurde nun unter Erneuerung des event. verdampften Aethers 2 Tage lang erhitzt und dann Sauerstoff in das wieder abgekühlte Gemisch geleitet. Das in üblicher Weise gewonnene Reactionsproduct wog 107.8 g. Chlorbestimmung des stark jodhaltigen Productes: 0.3235 g gaben 0.0082 g $\text{AgCl} + \text{AgJ}$.

Hieraus ergibt sich, dass bei diesem Versuche nur ca. 3 pCt. Chlorhydrat nicht reagirt hatten. A.-Z. = 154, d. h. das Product enthält 47.8 pCt. Alkohol. Gehalt an Hydrodicamphen: 29 pCt.

Man kann das Resultat dieses Versuches wohl so deuten, dass primär bei der Einwirkung der grossen Menge Jod Bornyljodidmagnesium entsteht, welches dann seinerseits den weiteren Verlauf der Reaction als Katalysator beeinflusst¹⁾.

Versuch 4: Der vorstehende Versuch wurde wiederholt. Nur wurden an Stelle der 60 ccm Aether 60 ccm Benzol angewandt. Die Chlorbestimmung des Reactionsproductes ergab, dass ca. 60 pCt. Chlorhydrat unverändert waren. A.-Z. = 47.6 entsprechend nur 13.5 pCt. Borneol. Der Verdampfungsrückstand betrug ca. 12 pCt. eines flüssigen Productes. Der Ersatz von Aether durch Benzol hatte also den Verlauf der Reaction sehr ungünstig beeinflusst.

Versuch 5: 15 g Magnesium wurden mit einer Lösung von 100 g Chlorhydrat in 60 ccm Aether und 40 ccm Benzol übergossen. Dann wurden 4 g Bromäthyl hinzugefügt. Eine freiwillige Reaction trat nicht ein, auch nicht nach siebenstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. Es wurden dann nochmals 2 g Bromäthyl, in 5 ccm trockenem Aether gelöst, hinzugefügt und weiter erhitzt. Nach nochmaliger Hinzufügung von 3 g Bromäthyl und ca. 0.1 g Jod trat endlich, nachdem im ganzen 20 Stdn. gekocht worden war, eine Reaction des Chlorhydrats mit dem Magnesium ein. Es wurde dann Sauerstoff eingeleitet und das Reactionsproduct in der üblichen Weise untersucht:

0.2577 g Sbst.: 0.0874 g AgCl = 8.44 pCt. Chlor = ca. 41.7 pCt. unverändertes Pinenchlorhydrat. — A.-Z. = 53.2, entsprechend 15.3 pCt. Borneol.

¹⁾ Möglicherweise wird dabei auch das Magnesium in der von Baeyer, diese Berichte 38, 2759 [1905], angegebenen Weise activirt.

Wie die vorstehend beschriebenen Versuche zeigen, geben die bei der Grignard'schen Reaction in der bisher üblichen Weise angewandten Katalysatoren schlechte Resultate. Nur ein Versuch, welcher mit grossen Mengen Jod (10 pCt. im Verhältniss zu der zunächst in Reaction gebrachten Gewichtsmenge Pinenchlorhydrat) angestellt worden war, verlief einigermaassen gut, insofern wenigstens, als bis auf 3 pCt. das Chlorhydrat in Reaction getreten war. Doch wurde bei mehrfacher Wiederholung dieses Versuches nicht immer dieses Resultat erreicht, meistens waren viel grössere Mengen Pinenchlorhydrat unverändert geblieben. In Uebereinstimmung mit diesen Resultaten stehen die Mittheilungen von Houben (l. c.) und die kurzen Angaben von Barbier und Grignard. Letztere sagen, dass »une importante quantité« des angewandten Pinenchlorhydrats nicht mit dem Magnesium in Reaction getreten war.

Besser sind aber die Resultate, wenn man in der folgender Weise verfährt:

Versuch 6: Zu einer Mischung von 15 g Magnesium, 100 g Pinenchlorhydrat, 40 ccm Aether und 40 ccm Benzol wurde eine Lösung von Bromäthylmagnesium gegeben, welche aus 1 g Magnesium, 5 g Bromäthyl und 20 ccm Aether dargestellt worden war. Nachdem $\frac{1}{4}$ der letzteren Lösung zugefügt worden war, fand eine sehr lebhafte Reaction statt, ohne dass ein künstliches Erwärmen stattgefunden hatte. Durch Kühlung wurde die Reactionstemperatur auf 50–55° gehalten, dann der Rest der Bromäthylmagnesiumlösung zugefügt. Schliesslich wurde die gesammte Masse ca. zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht und dann oxydirt. Gewicht des Reactionproductes 96.5 g. — Chlorbestimmung: 0.2554 g Sbst.: 0.0395 g AgCl = 3.79 pCt. Cl = 18.95 pCt. unverändertes Pinenchlorhydrat. A.-Z. = 165.2 = 51.8 pCt. Borneol. Verdampfungsrückstand: 15.4 pCt. Hydrodicamphen.

Das für meine Untersuchungen nothwendige Resultat: vollständige Umwandlung des Chlorhydrats in die Magnesiumverbindung und möglichste Chlorfreiheit des Endproducts der Reaction wird mit der folgenden Methode erzielt:

Das zur Reaction zu bringende Magnesium wird mit einer ätherischen Lösung von Bromäthyl (ca. 2–4 Gewichtsprocente des anzuwendenden Pinenchlorhydrats) an einer Stelle befeuchtet. Die Menge der Lösung ist so gering, dass sie nicht im entferntesten hinreicht, die gesammte Menge des Magnesiums anzufeuchten, geschweige denn, dass es möglich wäre, einen Ueberschuss der Lösung abzugliessen, wie bei der von Ehrlich und Sachs (l. c.) angegebenen Methode des Anätzens. Nach kurzer Zeit (manchmal erfordert die Einwirkung des Bromäthyls je nach den Temperaturverhältnissen des Laboratoriums eine gewisse Zeit) beginnt eine sehr lebhafte Reaction des Bromäthyls mit dem Magnesium. Bevor diese Reaction zu Ende geht, lässt man allmählich durch einen Scheidetrichter die Lösung des Chlorhydrats

in trockenem Aether, Benzol und dergl. zufließen. Durch Regulirung des Zuflusses der Lösung kann man ohne jede künstliche Kühlung oder Erwärmung die Reactionstemperatur auf jeden gewünschten Wärmegrad einstellen, was eine sehr wichtige Annehmlichkeit beim Arbeiten mit grösseren Mengen bedeutet. Die Wirkung der einmal eingeleiteten Reaction erstreckt sich bis auf die letzten Antheile der Chlorhydratlösung, welche ihrerseits noch eine lebhaftere Temperatursteigerung bewirken. Nach Beendigung der Reaction unter ständigem Rühren wird bei den im Folgenden unter B beschriebenen Versuchen, d. h. wenn der Ersatz des Chloratoms durch Wasserstoff bewirkt werden soll, die Reactionsmasse zunächst mit Eisstückchen und dann mit verdünnten Säuren unter sehr langsamem Zulauf zersetzt. Ausserdem wird vor Beginn des ganzen Versuches der Apparat mit Wasserstoff gefüllt.

Bei den unter C beschriebenen Versuchen zur Ueberführung des Chloratoms in die Hydroxylgruppe wird durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff die Magnesiumverbindung zunächst oxydirt und dann in der obigen Weise zersetzt.

Die gesammten Operationen wurden in einem Apparat ausgeführt, dessen Anordnung aus der Fig. 2 (S. 1149) hervorgeht. Durch den Stutzen *a*, welcher bei der Oxydation das unten zur Vermeidung der Verstopfung erweiterte Einleitungsrohr *b* trägt, wird bei dem ersten Theil der Reaction der Scheidetrichter zum Einfließen der Chlorhydratlösung geführt. Der in Fig. 3 gesondert gezeichnete Rührer¹⁾ ist so angeordnet, dass die Aetherdämpfe beim Kochen durch den Quecksilberschluss *c*, welcher durch Ueberschieben eines mit Stopfen am unteren Ende verschlossenen Glasröhrchens *h* ermöglicht wird, am Entweichen gehindert sind und auch nicht mit dem im Führungsröhrchen *d* befindlichen Schmiermittel (Paraffinöl) in Berührung kommen können. Der durch eine Wasserturbine getriebene Rührer ist mittels des Korkstopfens *e* in dem Kolben befestigt, der die Rührflügel tragende Stab *f* ruht auf einem kleinen Metallring *g*, wodurch ein sehr ruhiges Laufen des Rührers bewirkt wird.

B. Einwirkung von Wasser auf die Magnesiumverbindungen von Pinen-chlorhydrat und Camphen-chlorhydrat.

Bildung von inactivem Camphan aus beiden.

a) Pinenchlorhydrat.

Die mit activem und inactivem Pinenchlorhydrat angestellten Versuche verliefen in gleicher Weise. Ich beschreibe der Kürze wegen nur den interessanteren Versuch mit activem Chlorhydrat.

¹⁾ Ein ständiges Umrühren ist für den Verlauf der Grignard'schen Reaction von grosser Wichtigkeit, da die Ausbeute dadurch bedeutend gesteigert wird (s. auch Mermod und Simonis, diese Berichte 39, 897 [1906]).

Versuch 1. 7.5 g Magnesiumpulver wurden mit einer Lösung von 2 g Bromäthyl in 10 ccm trockenem Aether versetzt. Sobald die Reaction im Gange war, wurde allmählich eine Lösung von 50 g *l*-Pinenchlorhydrat ($[\alpha]_D^{20}$ in 10-procentiger, alkoholischer Lösung: $-26^{\circ}3'$)¹⁾ in 40 ccm trockenem Aether versetzt. Es erfolgte eine sehr lebhaft Reaction, nach deren Beendigung noch 2 Stunden gerührt wurde. Das in üblicher Weise gewonnene rohe, noch etwas ätherhaltige Reactionsproduct wog 38.0 g; A.-Z. = 47.6, H.-Z. = 44.8, woraus sich ergibt, dass durch die Einwirkung der Luft geringe Mengen eines Alkohols entstanden waren. Durch Umkrystallisation des Rohproductes wurde ein rechtsdrehender Kohlenwasserstoff erhalten. Die Untersuchung ergab aber, dass diese Rechtsdrehung nicht dem Camphan, sondern der Beimengung eines Nebenproductes (*d*-Hydrodicamphen) zukam.

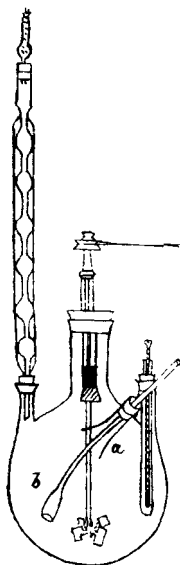


Fig. 2.

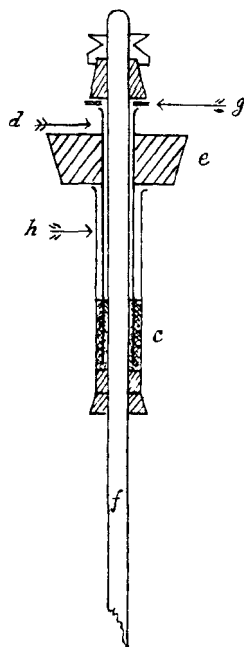


Fig. 3.

Zur Trennung wurde das gesammte Product mit Dampf destillirt. Das in einer Ausbeute von 4.2 g = 10.5 pCt. der Theorie zurückbleibende

¹⁾ Für die Ueberlassung grösserer Mengen dieses Präparates, sowie einiger anderer Präparate spreche ich der Firma E. Schering in Berlin, sowie meinen dort thätigen Freunden J. Helle und K. Stephan meinen besten Dank aus.

d-Hydrodicamphen, (C₁₀H₁₇)₂,

wurde aus 25 g Alkohol umkrystallisirt. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte es den Schmp. 76—79°, nach zweimaligem 82—83°, nach dreimaligem 84—85°. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz es bei 85—87°. $[\alpha]_D = +28^{\circ}42'$ ($\alpha = +5^{\circ}8'$, für eine 20-proc. Lösung in Benzol, spec. Gew. = 0.894, $l = 100$ mm).

Das mit dem Wasserdampf übergegangene Destillat wurde durch Ausäthern gewonnen. Das schwach rechtsdrehende Product ergab die H.-Z. = 42, ein Zeichen, dass nur eine geringe Menge Camphen darin enthalten war. Um auch diese noch zu entfernen, wurde das gesammte Hydratationsproduct fractionirt und nur die bis 160° übergehende Fraction aus Alkohol umkrystallisirt. Das dabei erhaltene Camphan hatte den Schmp. 151—152°.

0.1107 g Sbst.: 0.3527 g CO₂, 0.1328 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.89, » 13.32.

Aus der Mutterlauge schieden sich beim Stehen noch weitere Mengen Camphan mit gleichen Eigenschaften ab.

Das aus inactivem Chlorhydrat in ganz gleicher Weise gewonnene Camphan zeigte dieselben Eigenschaften.

b) Camphen-chlorhydrat.

Versuch 2. Aus 8 g Magnesium, 2 g Bromäthyl (in 20 cem Aether gelöst) und einer Lösung von 50 g Camphenchlorhydrat (in 40 cem Aether) wurde in gleicher Weise ein chlorfreies, etwas ätherhaltiges Reactionsproduct (41.7 g) erhalten. A.-Z. = 30.8. H.-Z. = 70.0.

Hieraus ergibt sich, dass durch Einwirkung des Luftsauerstoffs eine geringe Menge (ca. 9 pCt.) Alkohol entstanden war und das Reactionsproduct ausserdem ca. 10 pCt. Camphen enthielt.

In der Hauptsache hatte sich aber Camphan gebildet, welches in der oben (S. 1140) näher beschriebenen Weise von den geringen Mengen Camphen getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Die bei 152—153° schmelzenden Krystalle waren mit dem Camphan aus Pinenchlorhydrat im Aussehen und in den Eigenschaften absolut identisch.

0.2212 g Sbst.: 0.7037 g CO₂, 0.2539 g H₂O¹⁾.

Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.75, » 12.75.

¹⁾ Die Verbrennung des Camphans ist wegen der enormen Flüchtigkeit des Products (beim Abwägen der Substanz findet bereits Gewichtsverlust statt) nicht leicht.

C Oxydation der Magnesiumverbindungen des Pinen-chlorhydrats und Camphen-chlorhydrats.

Von den sehr zahlreichen Versuchen theile ich hier nur die Resultate einiger weniger Versuche mit. Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, verlaufen die Reactionen in quantitativer Hinsicht nicht alle gleich. Es gehört auch eine bestimmte Uebung dazu, um die besten Reactionsbedingungen herauszufinden. Die Versuche wurden alle in der oben (S. 1147—1148) angegebenen Weise ausgeführt. Ich beschränke daher die Einzelaugaben auf Mittheilung der Ausgangsmaterialien und der Resultate der Untersuchung des Products.

a) Inactives Pinen-chlorhydrat.

Versuch 1. Aus 30 g Magnesium, 8 g Bromäthyl, in 30 ccm Aether, und 200 g Pinenchlorhydrat, in 80 ccm Aether und 80 ccm Benzol, und Oxydation der Magnesiumverbindung mit 50 Litern Sauerstoff wurde ein Rohproduct im Gewicht von 210.9 g erhalten. A.-Z. = 196. Also waren ca. 75.3 pCt. der Theorie an Borneol entstanden. Ausserdem waren ca. 22 pCt. des angewandten Chlorhydrats in Hydrodicamphen und ca. 3—4 pCt. in Camphen und Camphan verwandelt worden, wie sich aus folgenden Daten ergibt. Bei der Destillation von 202 g des Rohproducts wurden erhalten:

1. bis 120°: 35 g, bestanden hauptsächlich aus Benzol, welches beim Verdunsten Krystalle von Camphan zurückliess.
2. 120—170°: 10 g. A.-Z. = 47.6. H.-Z. = 145.6.
3. Ueber 170°: 155 g. A.-Z. = 210. Chlorbestimmung von 0.2064 g ergab kaum wägbare Spuren von Chlorsilber. Gehalt an Hydrodicamphen: 23.8 pCt.

Versuch 2. Aus 14.5 g Magnesium, 6 g Bromäthyl, in 20 ccm Aether, 100 g Pinenchlorhydrat, in 300 ccm Aether, wurde bei einer Reactionstemperatur von constant 35—37° ein Rohproduct von 97.8 g erhalten, welches bei der Chlorbestimmung kaum wägbare Spuren Chlorsilber ergab. A.-Z. = 191.8. Gehalt an Hydrodicamphen: 22 pCt.

Eine genaue Wiederholung des Versuches bei noch niedrigerer Temperatur (27—29°) ergab 93 g Rohproduct mit einer A.-Z. = 182, einem Gehalt von 26 pCt. Hydrodicamphen und 0.2 pCt. unverändertem Pinenchlorhydrat. Chlorbestimmung: 0.2903 g Subst. gaben 0.0005 g AgCl = 0.04 pCt. Chlor = 0.2 pCt. unverändertes Chlorhydrat.

Die Erniedrigung der Reactionstemperatur hatte also auffallender Weise eine Erhöhung des Gehaltes an Hydrodicamphen bewirkt. Trotz der niedrigen Reactionstemperatur war aber das Chlorhydrat fast quantitativ mit dem Magnesium in Reaction getreten.

b) Actives (-)-Pinenchlorhydrat.

Versuch 3. Das aus 14.5 g Magnesium, 4 g Bromäthyl, in 20 ccm Aether, und 100 g Pinenchlorhydrat ($[\alpha]_D^{20} = -26^{\circ}3'$; $\alpha = -2^{\circ}12'$, spec. Gew. = 0.844, $l = 100$ mm. Lösungsmittel: Alkohol), in 60 ccm Aether gelöst, erhaltene Rohproduct wog 111.2 g. Bei der Chlorbestimmung nach Carius wurden

kaum wägbare Spuren Chlorsilber erhalten. Gehalt an Hydrodicamphen: 16.8 pCt. A Z. = 196.8, d. h. ca. 80 pCt. der Theorie an Borneol waren entstanden.

Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Rohborneols aus Petroläther erhaltene, reine, in grossen, regelmässigen Platten krystallisirende Borneol zeigte den Schmp. 208—209° und die spezifische Drehung:

$$[\alpha]_D = -11^{\circ} 6' [\alpha = -51'; l = 100; \text{spec. Gew.} = 0.842; p = 9.09].$$

Die niedrige Drehung des Borneols ist zum Theil der Gegenwart des stark rechtsdrehenden Hydrodicamphens zuzuschreiben, welches durch Wasserdampfdestillation von dem Borneol so gut wie möglich abgetrennt wurde.

Der Destillationsrückstand wurde aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt, der Schmelzpunkt stieg dabei von 80° auf 85—86°. Das so gereinigte

d-Hydrodicamphen, C₂₀H₃₄.

zeigte die spezifische Drehung:

$$[\alpha]_D = +27^{\circ} 13' [\alpha = +4^{\circ} 52'; p = 20; \text{spec. Gew.} = 0.894; l = 100].$$

Das Drehungsvermögen wurde noch erniedrigt, nachdem das Hydrodicamphen aus Eisessig umkrystallisirt worden war, dagegen zeigte das aus den Laugen ausgefällte Hydrodicamphen ein höheres Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = +36^{\circ}$). Anscheinend ist also der Kohlenwasserstoff nicht einheitlich.

0.2059 g Sbst.: 0.6609 g CO₂, 0.2259 g H₂O — 0.2037 g Sbst.: 0.6552 g CO₂, 0.2237 g H₂O.

$$\begin{array}{ll} (\text{C}_{10}\text{H}_{17})_2. & \text{Ber. C } 87.59, \quad \text{H } 12.41. \\ & \text{Gef. } \ast 87.54, 87.72, \quad 12.19, 12.12. \end{array}$$

Zum Theil ist die niedrige Drehung des activen Borneols auch der Gegenwart geringer Mengen Isoborneol in dem Borneol zuzuschreiben. Wie die Bestimmung der Methoxylzahl ergab, betrug diese Menge ca. 5—6 pCt. Isoborneol. Aus den verschiedenen Daten lässt sich berechnen, dass von den angewandten 100 g *l* Pinenchlorhydrat ca. 19 pCt. in Hydrodicamphen, ca. 74 pCt. in *l*-Borneol und ca. 5 pCt. in Isoborneol verwandelt worden waren. Nennenswerthe Mengen Camphen und Camphan waren in diesem Falle nicht entstanden.

Versuch 4. Der vorstehende Versuch wurde mit einem sorgfältig umkrystallisirtem *l*-Pinenchlorhydrat ($[\alpha]_D = -29^{\circ} 2'$) wiederholt. Rohproduct: 92 g. A.-Z. = 207.2.

Die bei der fractionirten Destillation des Rohproductes über 170° siedenden Antheile wurden mit Wasserdampf destillirt. Das schwer flüchtige Hydrodicamphen wurde dieses Mal durch lang anhaltende Dampfdestillation gleichfalls übergetrieben; aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte es den Schmp. 82—83°, $[\alpha]_D = +31^{\circ} 6'$ [$\alpha = +1^{\circ} 2'$; $p = 3.73$ pCt.; spec. Gew. = 0.813;

l = 100 mm]. Diese Drehung ist höher als die des bei Versuch 4 erhaltenen Hydrodicamphens, bei welchem erst die Umkrystallisation des Kohlenwasserstoffs aus Eisessig eine Lauge ergeben hatte, die einen fast gleich drehenden Kohlenwasserstoff enthielt.

Das durch die Dampfdestillation erhaltene

l-Borneol

wurde durch Umkrystallisation aus Petroläther in 4 Fractionen zerlegt, deren Drehungsvermögen ständig sank: I: $-7^{\circ} 34'$; II: $-5^{\circ} 34'$; III: $-3^{\circ} 2'$; IV: $-3^{\circ} 41'$. Die Lauge der letzten Krystallisation war rechtsdrehend: sie enthielt *d*-Hydrodicamphen.

c) Camphen-chlorhydrat.

Versuch 5. Die aus 15 g Magnesium, 4 g Bromäthyl in 20 ccm Aether, und 100 g Camphenchlorhydrat (Schmp. 155° : $[\alpha]_D = +10^{\circ} 1'$ in 15-procentiger, alkoholischer Lösung), in 80 ccm trockenem Aether gelöst, in lebhaft verlaufender Reaction erhaltene Magnesiumverbindung wurde mit trockenem Sauerstoff oxydirt.

Rohproduct: 84.5 g. V.-Z. = 4.3, also war nur sehr wenig Chlorhydrat unverändert geblieben; auch mit der Kupferperle wurde nur eine sehr schwache Chlorreaction beobachtet. A.-Z. = 103.6. Also waren 29.2 pCt. der Theorie an Alkohol entstanden.

20 g des Rohproducts wurden aus Petroläther umkrystallisirt. Die erste Krystallisation zeigte nach nochmaliger Krystallisation aus Petroläther den Schmp. $207-208^{\circ}$, Erstarrungspunkt 206° , sowie die S. 1144 beschriebenen Reactionen des Borneols. Mit der zweiten Krystallfraction traten die Reactionen bereits undeutlicher ein, ein Zeichen, dass grössere Mengen Isoborneol zugegen waren. Bei der fractionirten Destillation von ca. 50 g des Rohproducts wurden 16 g einer bei $160-165^{\circ}$ siedenden Fraction erhalten, welche die H.-Z. 173.6 zeigte, also ca. zur Hälfte aus Camphen bestand.

Die weitere Aufarbeitung des Versuches erfolgte wie bei Versuch 6 mit analogen Resultaten.

Versuch 6. In gleicher Weise wie Versuch 5 mit 6 g Bromäthyl ausgeführt. Rohproduct 97.7 g, fast chlorfrei; Gehalt an Hydrodicamphen: 16.2 pCt. A.-Z. = 127.4. Also waren 42.3 pCt. der theoretisch möglichen Menge an Alkohol $C_{10}H_{18}O$ entstanden.

73 g Rohproduct wurden mit Dampf destillirt. Der Rückstand betrug 8.25 g Hydrodicamphen, welches, aus Eisessig umkrystallisirt, den Schmp. $90-91^{\circ}$ zeigte. $[\alpha]_D = +2^{\circ} 37'$. ($\alpha = +0^{\circ} 28'$, $p = 20$, $c = 100$).

Das ausgeätherte Destillat wurde fractionirt.

1. Fraction. Sdp. $130-175^{\circ}$: 17.6 g. A.-Z. 64.4.

14.6 g der Fraction wurden nach Bertram-Walbaum hydratisirt. H.-Z. = 169.4. Also enthält Fraction 1 ca. 47 pCt. Camphen. Um entsprechend der obigen Darlegung in dieser Fraction Camphan neben Camphen nachzuweisen, wurden 10.25 g des durch Hydratation erhaltenen Estergemisches fractionirt destillirt:

a) 155—175°: 2.27 g, V.-Z. = 61.8. Das Verseifungsproduct ergab nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Camphan vom Schmp. 153°. Erstarrungspunkt: 152—153°.

b) 175—195°: 2.05 g.

c) Ueber 195° verblieben 5.06 g. V.-Z. = 241.08. Die verseifte Fraction c ergab beim einmaligen Umkrystallisiren aus wenig Petroläther ein Alkoholgemisch, das zu 66 pCt. aus Isoborneol bestand. Daneben befanden sich die in Fraction 1 durch die A.-Z. 64.4 angezeigten geringen Mengen Borneol. In Uebereinstimmung mit dieser Bestimmung stand das Verhalten der Krystalle gegen Salpetersäure und methylalkoholische Schwefelsäure.

2. Fraction. Sdp. 175—182°. 6.0 g. A.-Z. = 96.88. Diese Zwischenfraction wurde nicht weiter untersucht.

3. Fraction. Rückstand über 182°: 31.5 g. A.-Z. = 200.2.

20 g dieser Fraction wurden aus Petroläther umkrystallisirt.

Erste Krystallfraction: 8.4 g, Schmp. 207—208°. Erstarrungsp.: 206—207°.

Die Acetylierung⁹ und Methylierung ergab, dass die Fraction aus ca 70 pCt. Borneol und 30 pCt. Isoborneol bestand.

Zweite Krystallfraction: 3.0 g. Schmp. 192—200°.

Dritte Krystallfraction: 4.5 g. Die Methoxylbestimmung ergab die Gegenwart von ca. 40 pCt. Isoborneol.

In Uebereinstimmung mit diesen quantitativen Bestimmungen stand das Verhalten der Krystallfractionen gegen concentrirte Salpetersäure.

10 g der 3. Fraction wurden acetylirt und 6.2 g des Acetylierungsproductes fractionirt destillirt.

a) Bis 180° gingen 1.03 g über. V.-Z. = 120.

b) Ueber 180° gingen 5.2 g über. V.-Z. = 207.7.

Durch Verseifen von b und Umkrystallisiren aus Petroläther wurde ein zum grösseren Theile aus Borneol bestehendes Verseifungsproduct erhalten.

Aus den bei diesen verschiedenen Bestimmungen erhaltenen Daten lässt sich berechnen, dass ca. 32 pCt. des angewandten Camphenchlorhydrats in Borneol, ca. 13 pCt. in Isoborneol, ca. 21 pCt. in Hydrodicamphen umgewandelt waren. Von den restirenden ca. 34 pCt. war die Hälfte durch die Abspaltung von Salzsäure in Camphen, die andere Hälfte in Camphan umgewandelt worden. Das regenerirte Camphen ergab eine entsprechende Menge Isoborneol.

Das bei diesem Versuch aus schwach activem Camphenchlorhydrat erhaltene Borneol war inactiv. Entsprechende Versuche mit stark activem Camphen sind im Gange, um zu ermitteln, ob dabei auch actives Borneol erhalten werden kann.

Meinen Assistenten, HHrn. Dr. H. Volland und Dr. A. Kempe spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank für ihre eifrige Mitarbeit aus.

Berlin, im Februar 1906. Laborat. des Hofmann-Hauses.

166. Carl Neuberg: Die Hydrirung des Cholesterins.

[Aus der chemischen Abtheilung des pathologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 12. März 1906.)

Die hydrirten Cholesterine besitzen ein erhebliches physiologisches Interesse, da nach den Angaben der Literatur Cholesterin im Organismus bestimmter Thiere hydrirt¹⁾ und als Dihydrocholesterin (Koprosterin) ausgeschieden wird, und da ein noch höher hydrirtes Cholesterin, das Hippokoprosterin, einen normalen Bestandtheil der Pferdefäces bildet²⁾. Diese Reductionen vollziehen sich im Darmcanal, aber den Autoren war es unmöglich, das Cholesterin durch Fäulnisserreger ausserhalb des Thierkörpers zu hydriren. Auch die Reduction auf rein chemischem Wege³⁾ war trotz vieler darauf gerichteter Versuche nicht gelungen.

In der Festschrift für E. Salkowski⁴⁾ haben dann C. Neuberg und Dora Rauchwerger vor 1 $\frac{1}{2}$ Jahren mitgetheilt, dass man durch Natrium in amylnalkoholischer Lösung die bisher künstlich vergeblich versuchte Reduction des Cholesterins bewirken konnte.

Genau das gleiche Verfahren beschreiben im letzten Heft dieser Berichte (Seite 885) O. Diels und E. Abderhalden. Das am angegebenen Orte von Neuberg und Rauchwerger bereits erwähnte Reductionsproduct sollte von uns auf sein Verhalten beim Abbau näher untersucht werden. Die Fortsetzung dieser Versuche, die für die Frage nach der Constitution des Cholesterins nicht ohne Bedeutung sind, ist aus äusseren Gründen, die Frl. Rauchwerger zur Unterbrechung ihres Studiums zwangen, bis heute unterblieben; die aus-

¹⁾ Bondzyński, diese Berichte 29, 476 [1896].

²⁾ Bondzyński und Humnicki, Zeitschr. für physiolog. Chem. 22, 396 [1897].

³⁾ loc. cit. S. 408.

⁴⁾ Festschrift für E. Salkowski S. 281 [1904]. Ausführlich, besonders auch unter Angabe des nunmehr von Diels und Abderhalden ebenfalls benutzten Verfahrens der Reduction mit Natrium + Amylnalkohol, referirt im Chem. Centralbl. 1904, II, 1434.