

202. Ossian Aschan: Über ein neues Borneol.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 24. März 1908.)

Wenn das bei 148—149° schmelzende Hydrochlorid des Terecamphens (Sdp. 159—159.5°) mit Basen in Gegenwart von Wasser behandelt wird, so geht es in guter Ausbeute in einen neuen Alkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, über, der weder mit Borneol noch mit Isoborneol identisch ist. Auch von dem von Moycho und Zienkowski¹⁾ aus Camphenilon nach Grignard dargestellten Methylcamphenilol (Schmp. 117—118°) ist er deutlich verschieden. Zur Darstellung des Alkohols rührt man z. B. 100 g Camphen-hydrochlorid mit einer aus 100 g gebranntem Kalk und 1.5 l Wasser bereiteten Kalkmilch bei 50—60°, event. unter Steigerung der Temperatur gegen Ende der Operation auf 80°, gut durch, bis eine mit Äther isolierte Probe nur noch schwache Chlorreaktion zeigt, was — je nach der Feinheit der Kalkpartikelchen — gewöhnlich nach 12—18 Stdn. der Fall ist. Das Produkt wird mit Wasserdampf abgeschieden, in Äther aufgenommen, getrocknet und, nach Entfernung des Äthers, in kleinen Portionen durch fraktionierte Destillation vom Camphen getrennt. Der neue Alkohol, dem ich den Namen Camphen-hydrat beilege, ist nur schwer analysenrein zu haben, da er sehr leicht Wasser abspaltet. weshalb die Gegenwart von Säuren und anderen wasserabspaltenden Substanzen bei der Destillation peinlich vermieden werden muß. Bisher gelang die Reinigung nur durch Sublimieren des über 200° siedenden Hauptanteiles.

0.1206 g Sbst.: 0.3436 g CO_2 , 0.1288 g H_2O . $C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.92, H 11.69.

Gef. » 77.70, » 11.86.

Destilliertes Camphenhydrat bildet eine harte, weiße Krystallmasse, die bei 205° siedet und bei 142° schmilzt. Es sublimiert in undeutlichen, stark lichtbrechenden Tetraedern bezw. Platten, die häufig zu großen, schneebliemenartigen Aggregaten vereinigt sind. Schmelzpunkt der reinen sublimierten Substanz 150—151°. Der Geruch ist für sie eigentümlich, zugleich schimmel- und mentholartig, und von dem des Borneols bezw. Isoborneols verschieden. In nicht wäßrigen Lösungsmitteln ist Camphenhydrat leicht löslich oder zerfließlich, aus mit Wasser mischbaren, z. B. beim Ausspritzen seiner Lösungen in Eisessig, Aceton, Methyl- resp. Äthylalkohol, fällt das destillierte Produkt in dicken Öltropfen aus, die erst nach Stunden

¹⁾ Ann. d. Chem. 340, 58 [1905]

oder Tagen zu weichen, krümeligen Massen erstarren. Dieser Umstand erschwerte die Auffindung des Körpers und die Feststellung seiner Konstanten sehr. Nur fast völlig reine Substanz läßt sich beim Ansfällen ihrer absolut-methylalkoholischen Lösung sogleich fest abscheiden.

Eine Eigenschaft, durch die sich der neue Alkohol entschieden von Borneol bzw. Isoborneol unterscheidet, ist die leicht eintretende Wasserabspaltung, die schon in wenigen Minuten beim Schütteln mit verdünnten Mineralsäuren in der Wärme, und sogar bei kurzen Kochen mit Eisessig stattfindet. Die dabei eintretende Rückbildung des Camphens tritt auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein; der im letzteren Fall zugleich in kleiner Menge gebildete, nach Isobornylacetat riechende Ester könnte aus dem Camphen sekundär entstanden sein. Auch bei der Destillation größerer Mengen des Rohprodukts tritt zuweilen eine starke Wasserabspaltung bei etwa 180° ein. Bei der Oxydation treten nur kleine Mengen von Campher, vielleicht auch hier durch sekundäre Einwirkung gebildet, auf.

Das Camphenhydrochlorid galt bisher als in der Richtung besonders leicht veränderlich, daß es, wie Riban, Kachler¹⁾ u. A. angegeben haben, von alkoholischem Kali und schon von Wasser bei 100° in Camphen und Chlorwasserstoff glatt zerlegt wird. Die Hydrolyse hatte daher von vornherein keine besonderen Aussichten. Daß sie indes zur Hauptreaktion werden kann, dies zeigt die Auffindung des Camphenhydrates.

Das ganze Verhalten des neuen Körpers charakterisiert ihn als tertiären Alkohol. In Anbetracht dessen, daß er unter Umständen in sehr guter Ausbeute entsteht, sowie daß dabei keine Säuren unlagernd einwirken, ist er von theoretischer Wichtigkeit, da dadurch nicht nur die tertiäre Bindung des Chloratoms in dem Camphenhydrochlorid, sondern auch die Unwahrscheinlichkeit der von verschiedenen Seiten in Betracht gezogenen tertiären Natur des Isoborneols, sowie des verschiedenartigen Baues des Kohlenstoffskeletts im Borneol und Isoborneol²⁾ nachgewiesen worden ist, indem der dem Camphenhydrochlorid wirklich entsprechende tertiäre Alkohol nunmehr vorliegt. Auch in Bezug auf die Konstitution des Camphens könnten Rück-

¹⁾ Riban, *Ann. chim. phys.* [5] **6**, 383; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, 157 [1887]. Kachler, diese Berichte **11**, 460 [1878]; Kachler und Spitzer, *Ann. d. Chem.* **200**, 340 [1879].

²⁾ Wagner, *Journ. Russ. Phys.-chem. Ges.* **31**, 680 [1899]; Semmler, diese Berichte **33**, 774 u. 3420 [1900]; **35**, 1016 [1902]; *Handb. II*, 80: vergl. auch ebenda III, 124; Moycho und Zienkowski, loc. cit.

schlüsse gezogen werden, was aber zweckmäßig auf eine spätere Gelegenheit aufgeschoben wird, nachdem ich die nähere Untersuchung des Camphenhydrats und seine Bildung aus den bekannten Modifikationen des Camphenhydrochlorids beendigt habe.

Berlin, den 23. März 1908.

203. Joseph Klein: Über das Santonin; eine Erwiderung an Hrn. Wedekind.

(Eingegangen am 20. März 1908.)

Die Kritik, welche Hr. Wedekind trotz seiner nunmehrigen Zugeständnisse an meiner von ihm zitierten Veröffentlichung zu üben für gut befunden hat (S. 359 dies. Jahrg.), veranlaßt mich zu einigen Feststellungen und Bemerkungen. 1. Zu S. 360: Ich habe ohne alle Umschweife gesagt, aus welchem Grunde ich die von mir beschriebene Verbindung als Santoninacetatdibromid und später als Santonindibromid angesprochen habe¹⁾. An meinen Kohlenstoffbestimmungen ist nichts zu beanstanden. Die früher angegebene Analyse²⁾ (C 43.98, H 4.64) paßt auf die Formel eines Santonindibromids (C 44.33, H 4.43) sogar besser, als auf die eines Santoninacetatdibromids (C 43.77, H 4.72), wenn man die Erfahrung zugrunde legt, daß der Kohlenstoff gewöhnlich etwas zu niedrig und der Wasserstoff etwas zu hoch gefunden wird. Die spätere Analyse (C 44.70, H 4.48, diese Berichte 40, 940 [1907]) wurde aus Anlaß meiner Berichtigung (Wasserszusatz zum Eisessig) zur weiteren Kontrolle, daß die frühere Verbindung wieder erhalten worden war, ausgeführt. Beide Analysen, deren Abweichungen vom berechneten Wert (ca. $\pm 0.35\%$) in den zulässigen Grenzen liegen, bieten im Verein mit der Brombestimmung (Br 39.13) jedenfalls eine größere Sicherheit als die alleinige Brombestimmung des Hrn. Wedekind (Br 38.7), neben der eine Kohlenstoffbestimmung vollständig fehlt und deren Wert 0.7% unter dem berechneten (39.4%) liegt. Die Behauptung des Hrn. Wedekind,

¹⁾ Der Hr. Referent des Chem. Zentralbl. (1908, I, 850) hat aus der Kritik des Hrn. Wedekind herausgelesen, daß nicht ich, sondern Hr. Wedekind erkannt habe, daß die ursprünglich Santoninacetatdibromid genannte Verbindung nicht diese, sondern Santonindibromid sei. Hr. Wedekind ist an dieser Erkenntnis nicht beteiligt.

²⁾ Diese Berichte 25, 3318 [1892]; Arch. d. Pharm. 230, 677 [1892].