

## Über einen neuen Kohlenwasserstoff der Camphergruppe.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer**.

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1880.)

Die Reactionen, welche bis nun mit den Körpern der Camphergruppe ausgeführt wurden, geben uns nur wenig Aufschluss über die Constitution des eigentlichen Kernes, welcher diesen Verbindungen zu Grunde liegt. Um neue Anhaltspunkte zu gewinnen, schien es wichtig, die einfachsten Verbindungen, die Kohlenwasserstoffe der Camphergruppe kennen zu lernen.

In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> haben wir den Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ , das Camphen beschrieben, welches wir aus Campherdichlorid  $C_{10}H_{16}Cl_2$ , sowie aus Borneolchlorid  $C_{10}H_{17}Cl$  erhalten haben. Dasselbe erwies sich als eine zweiwerthige, ungesättigte Verbindung, die mit Leichtigkeit durch Addition von Sauerstoff, Wasser, Chlor oder Salzsäure die entsprechenden Campherderivate liefert. In Folge dessen haben wir geschlossen, dass der Sauerstoff im Campher mit seinen beiden Valenzen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Durch geeignete Reactionen sollte die Constitution des Camphens aufgeklärt werden; dasselbe erwies sich hiezu jedoch wenig geeignet, da wegen der leichten Rückbildung der Champherderivate, die diesen entsprechenden Reactionen erhalten wurden. Wir werden über diese Versuche seinerzeit berichten. Bei diesem Umstande haben wir daher getrachtet, den dem Camphen entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  zu gewinnen, da bei diesem andere Resultate erwartet werden konnten.

<sup>1</sup> Sitzungsber. d. kais. Ak. d. Wiss. II. Abth. Juli-Heft. 1879; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 200. 340.

Als Ausgangspunkt dienten die Verbindungen  $C_{10}H_{17}Cl$  und  $C_{10}H_{16}Cl_2$ , in welchen das Chlor durch Wasserstoff substituiert werden sollte.

Borneolchlorid wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit dreiprocentigem Natriumamalgam am Rückflusskühler gekocht. Nach etwa vier Stunden hatte sich eine grössere Menge Salzmasse ausgeschieden; davon wurde abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade abdestillirt. Der dabei übergehende Alkohol lieferte beim Verdünnen mit Wasser ein bald erstarrendes Öl. Die Substanz wurde gepresst und nach dem Trocknen für sich destillirt; dieselbe ging bei  $159.5^\circ C.$  über, erstarrte sofort im Kühlrohr und zeigte den Schmelzpunkt von  $49.5^\circ C.$ ; war chlorfrei und demnach Camphen. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebene wässerige Rückstand, schied beim Erkalten eine geringe Menge camphenartiger Substanz ab, welche jedoch einen starken Borneolgeruch besass und bei  $77^\circ C.$  schmolz. Das Natriumamalgam bewirkte demnach bei dem Borneolchlorid nur eine Abspaltung von Salzsäure, welche möglicherweise auch schon durch den verdünnten Alkohol verursacht wurde. Um dieses zu vermeiden, wurde Borneolchlorid in absolutem Äther gelöst, Natriumamalgam zugefügt und unter Eiskühlung aus einem Kugeltrichter absoluter Äther, welcher mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war, tropfenweise zufließen lassen. Das Natriumamalgam wurde rasch zersetzt und nachdem die berechnete Menge desselben verbraucht und in der Lösung etwas freie Salzsäure vorhanden war, wurde vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat neuerdings in gleicher Weise mit derselben Menge Amalgam behandelt. Die abfiltrirte Lösung wurde zur Trockene gebracht und lieferte eine weisse Krystallmasse, die bei  $142 - 145^\circ C.$  schmolz und folgenden Chlorgehalt zeigte:

- I. 0.248 Grm. ergaben 0.2226 Grm.  $AgCl = 22.2\% Cl$   
 II. 0.192 „ „ 0.1742 „ „ „ = 22.45%  $Cl$ .

Das angewandte Borneolchlorid enthielt  $21.65\% Cl$ , während der Formel  $C_{10}H_{17}Cl$   $20.58\% Cl$  entsprechen.

Aus diesem Resultate geht hervor, dass das Borneolchlorid bei dieser Reaction nicht verändert wird.

Weitere Versuche zeigten, dass auch das Campherdichlorid unter den angegebenen Umständen nicht im erwünschten Sinne umgewandelt wird. Dasselbe mit der berechneten Menge Natriumamalgam und mit Salzsäure gesättigtem Äther wie früher zweimal behandelt, lieferte nach dem Abdunsten des Lösungsmittels eine weisse krystallinische Masse, welche sich am Lichte nach einiger Zeit etwas dunkel zu färben begann. Dieselbe wurde aus Ätheralkohol umkrystallisirt.

0.274 Grm. der ersten, bei 125—126° C. schmelzenden Fraction lieferten 0.280 Grm.  $\text{AgCl} = 33.39\%$  Cl; während dem Campherdichlorid 34.29% Cl entsprechen.

0.195 Grm. der zweiten Fraction ergaben 0.2071 Grm.  $\text{AgCl} = 26.25\%$  Cl.

Demnach wurde bei dieser Reaction aus Campherdichlorid nur etwas Salzsäure abgespalten.

Diese Versuche zeigen, dass unter diesen Verhältnissen entwickelter nascirender Wasserstoff auf die Chloride ohne besondere Wirkung ist.

Dieses Ergebniss erinnert daran, dass nascirender Wasserstoff auch auf den Campher nicht einwirkt und Borneol nur dann gebildet wird, wenn der Wasserstoff aus dem Molekül des Camphers selbst, durch Einwirkung von Natrium abgespalten wird.

Wir haben desshalb versucht, die Chloride ähnlichen Bedingungen zu unterwerfen. In unserer bereits citirten Abhandlung wurde gezeigt, dass Camphen, aus Campherdichlorid mittelst Natrium dargestellt, stets einen höher schmelzenden Kohlenwasserstoff enthält und zugleich die Ansicht ausgesprochen, dass derselbe wahrscheinlich der Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  sein dürfte.

Wenn auf Borneolchlorid Natrium einwirkt, so sollte der Process nach folgender Gleichung verlaufen:



Ein derartiges Product konnte im günstigsten Falle nur zur Hälfte aus  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , zur anderen Hälfte aus Camphen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  bestehen. Der Versuch zeigte, dass wirklich ein chlorfreier Kohlenwasserstoff von einem höheren Schmelzpunkte erhalten wurde, welcher mit Salzsäure behandelt, ein Additionsproduct

lieferte, dessen Chlorgehalt bedeutend geringer, als der Formel  $C_{10}H_{17}Cl$  entsprechen, gefunden wurde. Da eine Trennung dieser Kohlenwasserstoffe von vorneherein wenig Aussicht auf Erfolg hatte, so musste getrachtet werden, das beigemengte Camphen ebenfalls in Hydrocamphen zu verwandeln; es gelang dies durch abwechselnde Einwirkung von Salzsäure und Natrium.

Das Verfahren war dabei folgendes: Borneolchlorid wurde in hochsiedendem Benzol gelöst und im Ölbad am Rückflusskühler mit der berechneten Menge Natrium durch längere Zeit gekocht. Das dabei zum Schmelzen kommende Metall verwandelte sich ziemlich rasch und ohne dass eine merkliche Gasentwicklung stattfand, in eine weisse Salzmasse, die abfiltrirt und mit etwas absolutem Äther nachgewaschen wurde. Das Filtrat wird nun mit absolutem Äther, welcher mit trockenem Salzsäuregas gesättigt ist, in solcher Menge vermischt, dass nach einiger Zeit noch etwas überschüssige Salzsäure vorhanden ist. Durch Destillation auf dem Wasserbad wird der Äther entfernt und der Rückstand neuerdings mit etwa der Hälfte der zuerst angewandten Menge Natrium behandelt. Hiedurch sollte von dem beigemengten Camphen abermals die Hälfte in  $C_{10}H_{18}$  umgewandelt werden, so dass nur noch der vierte Theil des dem angewandten Borneolchloride entsprechenden Camphens zurückbleiben sollte. Durch fortgesetzte abwechselnde Behandlung mit Salzsäure und Natrium kann man theoretisch allerdings keine vollkommene Umwandlung des Borneolchlorids in  $C_{10}H_{18}$  erzielen, allein man ist im Stande, den schliesslich zurückbleibenden Rest von Camphen so gering als möglich zu machen. Nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operationen wurde das Lösungsmittel abdestillirt; nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer krystallinischen mit einem Syrup durchtränkten Masse. Es wurde beobachtet, dass aus diesem Producte schon bei gewöhnlicher Temperatur schöne, farblose Krystallaggregate sublimirten, welche sich als der gesuchte Kohlenwasserstoff erwiesen. Die auffallend leichte Sublimationsfähigkeit bot das geeignete Mittel, diesen Kohlenwasserstoff von den verhältnissmässig geringen Mengen der beigemengten klebrigen Substanz zu befreien. Um bei der Sublimation möglichst wenig zu verlieren, wurde dieselbe zwischen grossen, gut aufeinandergeschliffenen Uhrgläsern vorgenommen, welche mittelst

einer Spange zusammengehalten waren. Es ist dabei nothwendig, die Temperatur möglichst niedrig zu halten und das obere Uhrglas durch Auflegen von nassem Papier zu kühlen. Der hiebei zurückbleibende geringe Rückstand bildete einen bräunlichen Syrup, welcher nicht weiter berücksichtigt wurde. Das Sublimat war eine farblose, durchscheinende Substanz, die zwischen Leinwand und Papier gepresst, nochmals sublimirt, zwischen 136 und 140° schmolz. Die Ausbeute betrug nur 60%<sub>0</sub> der berechneten Menge.

Die damit vorgenommene Analyse, ergab folgende Zahlen:

0·1631 Grm. Substanz lieferten 0·5234 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1874 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Ber. f. C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	Gefunden	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
C . . . . .	86·95% <sub>0</sub>	87·52% <sub>0</sub>	88·23% <sub>0</sub>
H . . . . .	13·05 „	12·76 „	11·77 „

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass das gewonnene Product noch eine gewisse Menge Camphen enthält, und zwar mehr, als nach der Anzahl der Operationen dem theoretischen Verlaufe entsprechen würde. Es scheint nämlich, dass die Umwandlung des Camphens um so unvollständiger vor sich geht, in je geringerer Menge es in dem bereits gebildeten Kohlenwasserstoff C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> enthalten ist.

In ganz gleicher Weise wurde dieser Körper auch aus dem Campherdichlorid gewonnen. In erster Linie entstand durch die Einwirkung von Natrium Camphen, welches mit Salzsäure behandelt sich weiterhin wie Borneolechlorid verhielt. Die früher beschriebenen Operationen wurden zehnmal wiederholt und der Kohlenwasserstoff in gleicher Weise isolirt und gereinigt. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt von 139·5—140·5° C. und wurde nach achtzehnstündigem Stehen über Schwefelsäure analysirt.

0·1525 Grm. ergaben 0·4838 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1803 Grm. H<sub>2</sub>O.

	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	Gefunden
C . . . . .	86·95% <sub>0</sub>	86·52% <sub>0</sub>
H . . . . .	13·05 „	13·13 „

Durch diese Resultate und seinem Ursprunge nach, ist für diesen Körper die Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> festgestellt und wir bezeichnen

denselben als Hydrocamphen.<sup>1</sup> Das Hydrocamphen unterscheidet sich vom Camphen durch seinen hohen Schmelzpunkt und durch seine Consistenz; es ist härter und spröde, dem Stearin vergleichbar, während das Camphen eher wachsartig ist. Es zeichnet sich durch seine auffallende Flüchtigkeit aus, denn bereits bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt es in geschlossenen Gefässen in Form von sternförmig gruppirten, farrenkraut ähnlichen Krystallaggregaten, die in grösserer Menge eine farblose, durchscheinende compacte Masse bilden. Der Geruch ist schwächer, mehr aromatisch, als der des terpeninartig riechenden Camphens. Die genaue Bestimmung des Siedepunktes ist bei diesem so leicht sublimirenden Körper mit Schwierigkeiten verbunden; wir haben denselben bei 157—158° C. beobachtet.

Wie bereits erwähnt, fanden wir den Schmelzpunkt des Hydrocamphens ungefähr bei 140° C.; derselbe dürfte jedoch höher liegen, da die Substanz offenbar, wenn auch geringe Mengen Camphen enthält, welche den Schmelzpunkt drücken. Wir haben versucht, diese letzten Reste zu entfernen und zu diesem Zwecke das Hydrocamphen mit etwas Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erhitzt. Der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes blieb dabei unangegriffen und wurde durch wiederholtes Pressen und Sublimiren gereinigt. Nach dieser Operation wurde der Schmelzpunkt des Hydrocamphens bei 152° C. gefunden. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass der eigentliche Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffes, ebenso wie derjenige der Verbindungen  $C_{10}H_{17}Cl$  und  $C_{10}H_{16}Cl_2$  bei 155 bis 156° C. liegt. Die Substanz ist in Äther und Essigäther leicht, etwas weniger in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in schneeartigen Massen. Eine Lösung in Essigäther erwies sich gegen polarisirtes Licht als inactiv.

Das chemische Verhalten des Hydrocamphens ist vollständig verschieden von dem des Camphens. Da es keine Additionsproducte liefert, so ist es als der dem Campher und seinen Derivaten zu Grunde liegende gesättigte Kohlenwasserstoff zu betrachten.

---

<sup>1</sup> Wir haben bereits in einer vorläufigen Mittheilung (Ber. d. d. chem. Ges. 1880. 615) die Existenz dieser Verbindung angezeigt.

Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Chromsäuremischung, concentrirte Chromsäurelösung, Chromsäure in Eisessig gelöst, ferner Salpetersäure von verschiedener Concentration blieb es unverändert. Auch von rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid, selbst beim Erwärmen auf 180° C. im zugeschmolzenen Rohr, wurde das Hydrocamphen nicht angegriffen.

Wenn nicht etwa bei diesen Versuchen die bereits oft erwähnte bedeutende Sublimationsfähigkeit ein mechanisches Hinderniss ist, indem es sich dadurch der Einwirkung der angewandten Agentien entzieht, so wäre dieses Verhalten ein wichtiger Anhaltspunkt für die Constitution der Campherverbindungen, denn es müsste dann angenommen werden, dass der Kern derselben keine Seitenketten enthält.

Die Entscheidung dieser Frage ist von grosser Wichtigkeit und wir werden daher die angedeuteten Versuche noch weiterhin verfolgen.