

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

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

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

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

119. A. Reychler: Ueber Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat.

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

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

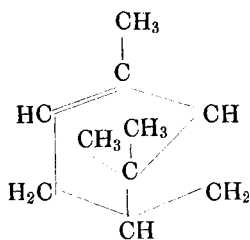
In ganz ähnlicher Weise habe ich in eine alkoholische Lösung von Isoborneol gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem Krystallmagma von Isobornylchlorid.

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

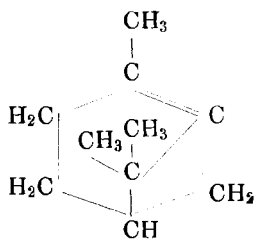
Auch in eine alkoholische Lösung von Borneol habe ich Salzsäure eingeleitet, aber kein Bornylchlorid auskrystallisiren gesehen. Nach 24 Stunden konnte das Borneol aus dieser Lösung zurückgewonnen werden. — Ich habe sodann das Bornylchlorid mittels Phos-

phoropentachlorid nach Wallach's Vorschrift dargestellt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol erhielt ich eine bei 158—159° schmelzende Substanz. Aus Petroläther scheint mir das Bornylchlorid leichter zu krystallisiren wie die zuerst untersuchten Körper. Durch die Krystallform (aus Alkohol) ist es von den anderen kaum zu unterscheiden.

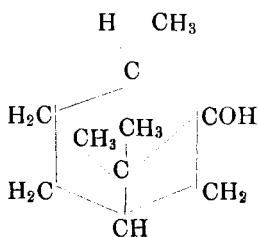
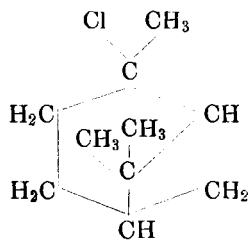
Wenn man die Thatsache berücksichtigt, dass das Bornylchlorid den höheren Schmelzpunkt hat und aus Borneol durch Einwirkung von Salzsäure schwer zu erhalten ist, und dass andererseits Camphenchlorhydrat und Isobornylchlorid aus derselben Ursubstanz (Camphen), mehr oder weniger direct, quantitativ herzustellen sind, so meine ich, die beiden letzten Körper als identisch erklären zu dürfen, und halte sie für stereoisomer mit Bornylchlorid. Mit dem Pinen und dem Campher stehen diese Substanzen in naher Beziehung. Unter Zuhülfenahme der Bredt-, Wagner-, v. Baeyer'schen Formeln ist die Ableitung eine sehr leichte.



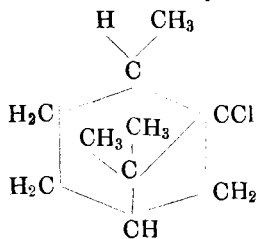
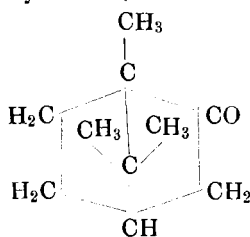
Pinen



Camphen

Isoborneol
Borneol

Festes Pinenchlorhydrat

Camphenchlorhydrat,
identisch mit Isobornylchlorid-
Bornylchlorid (stereoisomer)

Campher

Sobald man aber, wie bei der Aufstellung der Tiemann'schen Formeln geschehen, der CO-Gruppe des Camphers (also auch der COH-Gruppe der Borneole und der CCl-Gruppe der Bornylchloride) eine intermediäre Stellung giebt zwischen den für das Pinen und das Camphen charakteristischen doppelten Bindungen, so stösst man alsbald auf Schwierigkeiten. Zwar ist gezeigt worden, dass bei chemischen Umsetzungen, welche sich in sauren Medien abspielen, die Terpene manchmal molekulare Umlagerung erleiden¹⁾; aber die in dieser Abhandlung beschriebenen Reactionen verlaufen meistens so einfach und quantitativ, dass Atomverschiebungen als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden müssen.

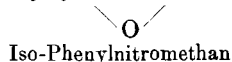
120. A. Hantzsch und Otto W. Schultze: Ueber Isomerie beim Phenylnitromethan.

(Eingegangen am 3. März.)

Aus Gründen, welche erst in einer späteren Abhandlung entwickelt werden sollen, haben wir eine Untersuchung der Nitrokohlenwasserstoffe von verschiedenen neuen Gesichtspunkten aus begonnen. Hierbei sind wir unter anderem auf eine sehr merkwürdige Thatsache gestossen. Das Phenylnitromethan existirt in zwei Isomeren, deren eines natürlich den längst bekannten echten Nitrokörper von der Formel (1) darstellt, während das neue Isomere als eine hydroxylhaltige labile Nebenform $C_6H_5(CH.NO).OH$ angesehen werden muss, welche wir vorläufig durch die Constitutionsformel (2) wiedergeben möchten.



Aechtes Phenylnitromethan



Iso-Phenylnitromethan

Die Entstehung dieses neuen Isomeren ist so überaus einfach, dass man sich nur darüber wundern muss, wie es bisher überhaupt hat übersehen werden können.

Zur Darstellung des Phenylnitromethans giebt es eine ganze Reihe von Vorschriften²⁾, die sich aber meistens nicht durch glatten Verlauf der Reaction auszeichnen. Ohne nach unseren vorläufigen Versuchen ein Urtheil darüber abgeben zu wollen, welche für die Darstellung

¹⁾ Und ist, zum Beispiele, ein theilweiser Uebergang von Isobornylchlorid in das stereo-isomere Bornylchlorid durch längeres Erwärmen mit salzsäurehaltigem Alkohol vorläufig nicht ausgeschlossen.

²⁾ Gabriel, diese Berichte 18, 1254; Cohn, ebenda 24, 3867; Holleman, Rec. trav. chim 13, 403; 14, 121; Kono walow, diese Berichte 28, 1861.