

## I. Zsigmondy-Lösung.

		Ohne Impfung	Mit Impfung
0.0078 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. $K_2CO_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Wärme} \end{array} \right\}$	purpurroth, mit Oberflächen- schimmer	stahlblau, mit Oberflächenschimmer (rascher)
0.0078 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. $K_2CO_3$ , $\frac{1}{2}$ ccm H.CO.H, 35 pCt.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Kälte} \end{array} \right\}$	tiefroth	tief rothviolett (rascher)
0.0078 g Au, 125 ccm Wasser, ohne $K_2CO_3$ , $\frac{1}{2}$ ccm H.CO.H, 35 pCt.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Wärme} \end{array} \right\}$	iolett	rubinroth.

## II. Concentrirtere Lösung.

0.00868 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. $K_2CO_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Wärme} \end{array} \right\}$	tiefviolett, mit Oberflächen- schimmer	violett, mit Oberflächen- schimmer (sehr rasch, aber baldige Abscheidung)
0.00868 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. $K_2CO_3$ , $\frac{1}{2}$ ccm H.CO.H, 35 pCt.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Kälte} \end{array} \right\}$	blau	rubinroth

## Alkohol an Stelle von Formaldehyd.

0.0078 g Au, 125 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Wärme} \end{array} \right\}$	grünblau	tiefviolett (bedeutend rascher)
0.00868 g Au, 125 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Wärme} \end{array} \right\}$	tiefviolett, mit Oberflächen- schimmer	tiefviolett (bedeutend rascher).

## 267. J. Houben: Ueber die Darstellung von Borneol und Bornylacetat aus Pinenchlorhydrat.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1906.)

In meiner letzten Mittheilung über Synthesen von Carbonsäuren aus Alkylmagnesiumhaloiden habe ich bereits angegeben, dass sich aus der entsprechenden Metallverbindung des Pinenchlorhydrats durch Einwirkung des Luftsauerstoffs ein Borneolat bilde, aus dem durch Säuren Borneol in nicht unerheblichen Mengen zu gewinnen sei<sup>1)</sup>. Zuerst erhielt ich diesen Alkohol bei der Darstellung der Hydropinen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3801 [1905].

carbonsäure als Nebenproduct im Jahre 1902. Unmittelbar nach seiner Identificirung gelang es mir dann auch im gleichen Jahre, ihn als Hauptproduct darzustellen, indem ich statt des Kohlendioxyds trockne Luft in eine Hydropinenmagnesiumchloridlösung einleitete. So wurden beträchtliche Mengen Borneol dargestellt, die zu der bereits angekündigten Untersuchung über Bornylcarbonsäure<sup>1)</sup> dienen sollten.

Aus einem Vortrage, den Hr. A. Hesse kürzlich in der Deutschen chemischen Gesellschaft gehalten hat<sup>2)</sup>, scheint hervorzugehen, dass sich der genannte Forscher auf dem gleichen Gebiet bewegt, und ich nehme dies zur Veranlassung, zur Wahrung meiner Priorität eine kurze Mittheilung über die Synthese des Borneols aus Pinen zu machen. Der von Hrn. Hesse für seinen Vortrag gewählte Titel: »Ueber Pinen- und Camphen-Chlorhydrat« liess mich nicht sofort vermuthen, was ich nachher erfuhr, dass es sich nämlich um einen Gegenstand handle, mit dem ich mich schon lange beschäftige und der bei der Mittheilung meiner Studien über Bornylmagnesiumchlorid und Bornylcarbonsäure ausführlich behandelt werden wird. Ich bitte zugleich darum, diese Studien der von mir zuerst dargestellten Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats<sup>3)</sup> ungestört vollenden zu dürfen. Die technische Verwerthbarkeit des Verfahrens, das Hr. Hesse zum Patent angemeldet hat<sup>4)</sup>, wird davon nicht betroffen.

#### Darstellung von Borneol aus Pinen-chlorhydrat.

10 g festes Pinenchlorhydrat werden in 4 ccm absoluten Aethers gelöst und 1.4 g Magnesiumband sowie 0.5 ccm Jodmethyl zugefügt. Das Ganze bleibt in einem kleinen Rundkölbchen gut verschlossen in Wasser stehen, bis die Hauptmenge des Metalls aufgezehrt ist, was meistens nach 24 Stunden der Fall ist. Die schmutzig graugelbe, von Magnesiumresten durchsetzte Emulsion giebt man sodann in einen ca. 600 ccm fassenden Rundkolben, in welchem 100 g Chlorhydrat, 12.6 g Magnesiumband und 75 ccm absoluter Aether sich befinden, und lässt dann wieder wohlverschlossen in kaltem Wasser stehen. Nach 3—4 Tagen, in welchen von Zeit zu Zeit kräftig umgeschüttelt wird, ist nur noch wenig Metall vorhanden, dessen Menge, wenn die Reaction gut verlaufen ist, noch nicht ein Gramm ausmacht. Man giebt nun noch 150 ccm Aether hinzu und leitet dann einen sorgfältig getrockneten Strom von Luft oder besser Sauerstoff zu, der die Bildung einer schwer flüssigen, grauen Emulsion bewirkt. Gegen Ende erwärmt man

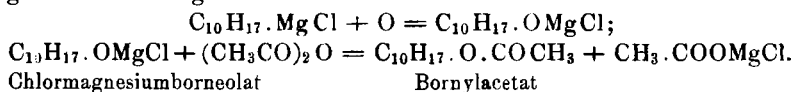
<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Der Vortrag ist inzwischen im Druck erschienen; vgl. diese Berichte 39, 1127 [1906]. Die Redaction.

<sup>3)</sup> J. Houben und L. Kesselkaul, diese Berichte 35, 3696 [1902].

<sup>4)</sup> Anmeldung H. 34107, Kl. 12o, vom 8. 11. 04, veröffentlicht im Reichsanzeiger vom 6. 11. 1905.

einige Stunden am Rückflusskühler so lange, bis keine Absorption von Sauerstoff mehr zu erwarten ist, auf dem Wasserbade und zersetzt nach dem Erkalten mit Eis und Schwefelsäure. Die ätherische Schicht, die mit den ätherischen Extracten der wässerigen vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und concentrirt wird, enthält als Hauptproduct Borneol bis zu 72 pCt. der Theorie, daneben Hydrodicamphen, etwas unverändertes Pinenchlorhydrat und einen leicht flüchtigen, Camphan vorstellenden Kohlenwasserstoff. Das Gemenge wird unter gewöhnlichem Druck fractionirt, und es gelingt so leicht, das Borneol von Hydrodicamphen und Camphan zu trennen. Von etwas Pinenhydrochlorid wird es dann durch Krystallisation aus Ligroin befreit, aus welchem es sich in derben, glänzenden Tafeln ausscheidet. Der Siedepunkt liegt bei  $212^{\circ}$ , der Schmelzpunkt bei  $203-204^{\circ}$ , entsprechend den sich in der Literatur über Borneol findenden Angaben. Sein Acetat destillirt unter 11.5 mm bei  $100-102^{\circ}$ . Letzteres lässt sich in einfacher Weise und guter Ausbeute durch Combination des vorstehend beschriebenen Verfahrens mit dem Veresterungsverfahren nach D. R.-P. 162863 darstellen. Man zersetzt dann die durch Einwirkung von Sauerstoff auf Pinenmagnesiumchlorid erhaltene Emulsion statt mit Eis mit Essigsäureanhydrid, wobei sich direct das Acetat bildet, entsprechend folgenden Gleichungen:



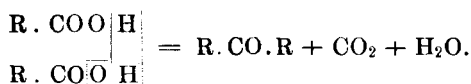
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## 268. Hugo Haehn: Eine neue Bildungsweise der Ketone.

[Kurze Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. April 1906.)

Technisches Calciumcarbid reagirt schon in der Kälte mit trocknen, fetten Monocarbonsäuren, wobei sich Acetylen in reichlicher Menge entwickelt. Nimmt man diese Reaction bei höherer Temperatur vor, so kann man von den Säuren direct zu Ketonen gelangen. Es spalten nämlich zwei Moleküle Säuren gleichzeitig Wasser und Kohlensäure ab:



Das frei werdende Wasser entwickelt aus dem Calciumcarbid Acetylen und lässt Calciumoxyd bzw. Calciumoxydhydrat entstehen.