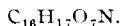


0.520 ccm N (18°, 734 mm). — 11.707 mg Sbst.: 0.454 ccm N (23°, 750 mm). — 4.880 mg Sbst. (nach Zeisel): 6.782 mg AgJ. — 4.213 mg Sbst.: 5.780 mg AgJ. — 3.281 mg Sbst.: 4.552 mg AgJ.



Ber. C 57.29, H 5.11, N 4.18, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 26.88,  
Gef. .. 57.16, 57.67, 57.08, .. 5.14, 5.11, 5.34, .. 4.01, 4.41, .. 26.66, 26.90, 26.61.

Nach mehr als 30-stdg. Erhitzen der Reaktions-Komponenten bilden sich soviele Zersetzungprodukte, daß sie beim Umkristallisierungs-Versuch aus Alkohol, Aceton, Benzol die Ausscheidung verhindern. In einem solchen Falle führte nur Umkristallieren aus Äthylacetat zum Ziel. Die Ausbeute läßt aber auch dann zu wünschen übrig.

Die Substanz löst sich überaus leicht in Wasser und ist daraus durch starke Salzsäure aussalzbar. Einwirkung von Kalilauge erzeugt schon in der Kälte Pyridin-Geruch. Auffallend ist, daß dieses Pyridin-Salz durch Kochen in Eisessig, worin es sich löst, in keiner Weise verändert wird, wie dies die folgenden Analysen zeigen. Die hierbei auskristallisierende Substanz hatte allerdings ihr Aussehen geändert: es waren nunmehr hellgrau-grüne, glasglänzende Blättchen.

3.873 mg Sbst.: 8.127 mg CO<sub>2</sub>, 1.869 mg H<sub>2</sub>O. — 8.380 mg Sbst.: 0.330 ccm N (23°, 750 mm).

Gef. C 57.23, H 5.40, N 4.48.

Für die Konstitutions-Ermittlung dieses Körpers war die Verseifung mittels Salzsäure von ausschlaggebender Bedeutung. 1 g Pyridin-Salz wurde in 15 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Das Erhitzen führte ich so lange durch, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr nachzuweisen war. Durch Ausäthern konnte ich Glutaconsäure vom Schmp. 130° isolieren.

4.692 mg Sbst.: 7.912 mg CO<sub>2</sub>, 2.040 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 46.14, H 4.65. Gef. C 45.99, H 4.86.

Der Misch-Schmp. mit Glutaconsäure, die ich zum Vergleich aus Dicarboxy-glutacon-säure-ester dargestellt hatte, ergab keine Depression.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 3. Ossian Aschan: Über die Produkte der Chlor- und Brom-Addition an Pinen und deren Entchlorung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsingfors.]

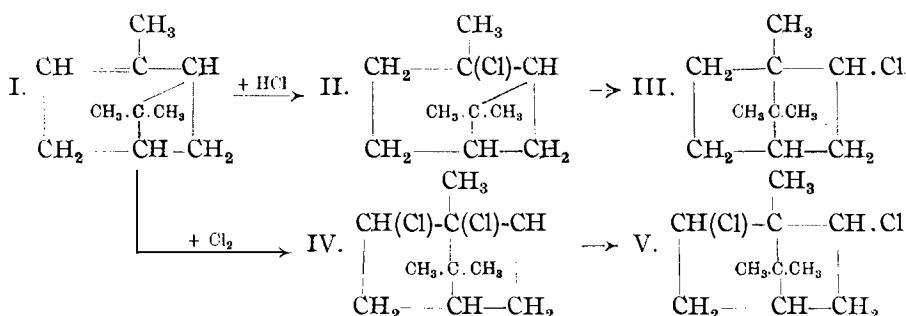
(Eingegangen am 3. November 1927.)

Die so häufig als Vorlesungsversuch verwendete Einwirkung von Chlor auf Pinen läßt zugleich die schwere Regulierbarkeit des primären Additions-Vorganges hervortreten. Es gelang mir jedoch, vor einigen Jahren<sup>1)</sup> den Nachweis zu führen, daß unter Umständen 1 Mol. des Halogens von Pinen aufgenommen wird, wobei ein bei 173—174° ohne Zersetzung schmelzendes, in großen, stark lichtbrechenden Körnern krystallisierendes Dichlorid, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>, auftritt. Der Körper erwies sich als gesättigt und gegen die meisten auf alicyclische Chlorverbindungen einwirkenden Reagenzien sehr beständig.

<sup>1)</sup> Finska Vet.-Soc. Förhandl. 57, A, Nr. 29 [1915].

Wegen der leichten Zugänglichkeit des Pinens hat es nicht an früheren Versuchen ähnlicher Art gefehlt. Deville<sup>2)</sup> erhielt aber merkwürdigerweise ein Substitutionsprodukt des Pinens,  $C_{10}H_{12}Cl_4$ . Papasogli<sup>3)</sup>, der mit geschmolzenem Pinen-hydrochlorid und Chlor arbeitete, gewann wie ich einen Körper von der Formel des Pinen-dichlorids,  $C_{10}H_{16}Cl_2$ , der jedoch bei etwa  $107^{\circ}$  schmolz. Da aber das Ausgangsmaterial der Campher-Reihe angehörte, erlangt man hieraus keinen Anhaltspunkt zur Beurteilung des direkten Chlorierungs-Vorganges bei dem ursprünglichen Pinen. Naudin<sup>4)</sup> führte dagegen letztere Einwirkung bei  $-15^{\circ}$  aus; beim Einleiten von 1 Mol. Chlor will er ein in der Wärme leicht zersetzliches Öl  $C_{10}H_{16}Cl_2$ , das beim Erhitzen hauptsächlich in Cymol und Chlorwasserstoff zerfiel, erhalten haben.

Schließlich sei erwähnt, daß Wallach<sup>5)</sup> das Dibromid des Pinens schon 1891 erhielt, als er mit gut getrocknetem Pinen, unter sorgfältiger Kühlung und langsamer Zugabe des Broms arbeitete. Später wurde festgestellt, daß man sich auch bei diesem Dibromid in der Campher-Gruppe befindet<sup>6)</sup>. Dies war auch anzunehmen, wenn man die Wagnersche Formel für Pinen und Pinen-hydrochlorid zugrunde legt. Für das erwähnte, von mir dargestellte Pinen-dichlorid (V) hat man, unter Bezugnahme auf die Umlagerung meines vor 12 Jahren<sup>7)</sup> bei der Einwirkung von scharf getrocknetem Chlorwasserstoff auf Pinen (I), bei einer unterhalb  $-10^{\circ}$  liegenden Temperatur erhaltenen tertiären Pinen-hydrochlorids (II) in das gewöhnliche Hydrochlorid (III) folgende Bildungsweise anzunehmen, bei welcher IV ein primäres, unbeständiges Chlor-Additionsprodukt des Pinens bedeutet:



Die Verbindungen IV und V hätten erhebliches Interesse, wenn es gelänge, ihre Chloratome gegen andere Gruppen auszutauschen. Die Beständigkeit des Körpers IV muß indessen wegen der obigen Analogie als illusorisch betrachtet werden, doch sollen geeignete Versuche bei niedrigerer Temperatur,

<sup>2)</sup> A. **37**, 190 [1841].

<sup>3)</sup> B. **10**, 84 [1877].

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France [2] **37**, III [1882].

<sup>5)</sup> A. **264**, 1 [1891].

<sup>6)</sup> Godlewski und Wagner, C. **1897**, I 1055, zeigten nämlich, daß man hieraus mittels Zinkstaubs und Alkohol zu einem Kohlenwasserstoff, Tricyclen oder Cyclen, gelangt, dessen Konstitution später (A. **340**, 17, 40 [1905]) als die eines tricyclischen Terpens erkannt wurde. — Daraus, daß Pinen-dibromid bei der Reduktion in Camphan übergeht, zieht Semmler, B. **33**, 3423 [1900], den Schluß, daß ersteres kein Pinen-Derivat, sondern ein Dibrom-camphan ist; auch nach Godlewski, Chem.-Ztg. **29**, 788 [1905], soll es Dibrom-2,6-camphan darstellen (vergl. oben die Formel V für das entsprechende Chlorderivat).

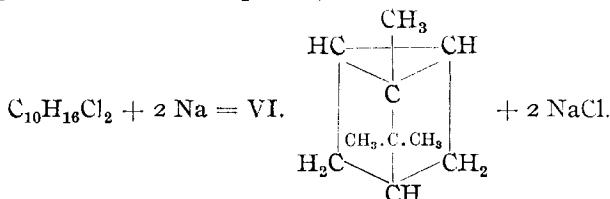
<sup>7)</sup> Finska Vet.-Soc. Förhandl. **57**, A, Nr. 1 [1914—1915].

wie früher mit dem tertiären Pinen-hydrochlorid, später angestellt werden. Dagegen konnte man bei V, wegen seiner campheroiden Struktur, die Möglichkeit voraussehen, daß es einen leicht reagierenden Stoff darstellte, was sich auch bestätigte. Auch das oben erwähnte Pinen-dibromid Wallachs wurde, seiner leichteren Zugänglichkeit wegen, in die Untersuchung einbezogen.

### a) Struktur des Pinen-dichlorids (Schmp. 173—174°).

Es wurde zunächst der Nachweis geführt, daß diesem Dichlorid (V) dieselbe Konstitution zukommt, wie dem Wallachschen Pinen-dibromid. Zwar übten Zinkstaub und Alkohol wegen der größeren Beständigkeit der Chlorverbindung keine Einwirkung aus, aber Natrium in ätherischer Lösung zeigte sich als wirksamer. Beim Kochen der Lösung mit frisch geschnittenen Natriumschuppen färbten diese sich bläulich, und nach 2-maliger Einwirkung und längerem Kochen war das Chlor völlig entfernt. Der feste, aber etwas klebrig-weiche Äther-Rückstand, der in Benzol-Lösung gegen soda-alkalische Permanganat-Lösung beständig war, zeigte den Sdp. 150—152°, den ich mehrmals für das Cyclen aus den Oxydations-Rückständen des bei 150—153° siedenden technischen Camphen-Vorlaufs beobachtet habe. Der Schmelzpunkt stieg allerdings nicht bis auf 67.5°, der für ganz reines Cyclen angegeben wird, sondern hielt sich bei 62°, als man das Präparat in einem mit Thermometer versehenen Probierrohr in etwas über 60° erwärmtes Wasser vorsichtig unter Umrühren eintauchte, wie man in der Technik den Schmelzpunkt des Camphens und ähnlicher weicher Körper bestimmt.

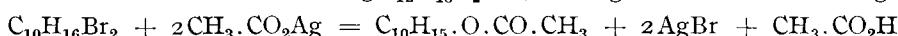
Hieraus ergibt sich die Bildung des Cyclens (VI) aus dem angewandten Dichlorid und fernerhin die Richtigkeit der Konstitution V, sowie die Bezeichnung 2.6-Dichlor-camphan<sup>8)</sup>:



### b) Einwirkung von Silberacetat in Eisessig-Lösung.

Diese Versuche wurden nur mit dem schon erwähnten, nach unserer Arbeitsweise in weit besserer Ausbeute darstellbaren 2.6-Dibromid Wallachs ausgeführt, nachdem die Struktur-Gleichheit der beiden Halogenverbindungen festgestellt worden war.

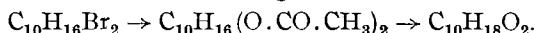
Beim 6-stdg. Kochen des Dibromids mit frisch dargestelltem Silberacetat fand Reaktion statt, und beim Ausfällen mit Wasser wurde ein eigenständlich, in sehr verd. Zustand entfernt wie Phosphin riechendes Öl gewonnen, das aus zwei Körpern bestand. Durch 2-maliges Fraktionieren im 15-mm-Vakuum erhielt man eine bei 120—122° siedende Hauptfraktion und einen ölichen Kolbenrückstand. Ersterer Körper stellte einen ungesättigten Ester von der Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> dar, der folglich nach der Gleichung:



<sup>8)</sup> Über die Numerierung der Camphan-Derivate vergl. Aschan, Chemie d. alicycl. Verbb., S. 887 [1905].

entstanden war, unter Bildung des Essigesters eines ungesättigten Alkohols  $C_{10}H_{15}OH$ , wobei das Silberacetat außerdem Bromwasserstoff-Abspaltung bewirkt hatte. Tatsächlich wurde bei der Verseifung mit alkohol. Kali ein hauptsächlich bei  $212^0$  siedendes, wohlriechendes, dickes Öl von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{15}OH$  erhalten. Es war gegen Kaliumpermanganat unbeständig. Bei der Widerstandsfähigkeit des Kerns der Camphan-Gruppe hat man es vielleicht mit einem ungesättigten Alkohol vom Bornylen- bzw. Camphen-Typus zu tun; doch ist dies nur eine mit allem Vorbehalt ausgesprochene Vermutung, über welche erst weitere Versuche Auskunft geben können.

Das zweite Hauptprodukt der Einwirkung, der ölige Kolbenrückstand, der ebenfalls gegen Permanganat ungesättigt war, wurde mit alkohol. Kali gekocht. Nach Aufarbeitung des Rohproduktes erhielt man eine wohlriechende, brom-freie Masse, die teilweise krystallinisch war und im Vakuum fest wurde. Ein Umlösen aus Essigester ergab farblose Krystalle, die bei  $132-133^0$  schmolzen und nach der Formel  $C_{10}H_{18}O_2$  zusammengesetzt waren. Unter der Annahme, daß bei der Bildung dieses Kolbenrückstandes ursprünglich 2 Mol. Silberacetat reagiert hatten unter Ersatz der beiden Bromatome, hätte man in diesem Falle folgende Reihe von Umwandlungen:



Ob ein Glykol oder ein Keto-enol vorliegt — die letztere Möglichkeit könnte die ungesättigte Natur erklären —, wurde bisher nicht festgestellt. Die Arbeit soll fortgesetzt werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Darstellung des Pinen-2,6-dichlorids.

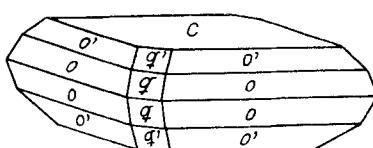
Das angewandte Pinen war mit Dampf frisch destilliert und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid über Natrium rektifiziert. Das Chlor wurde aus konz. Salzsäure ( $d = 1.19$ ) bereitet, die auf Kaliumpermanganat tropfenweise einwirkte. Dadurch konnte, je nach der Menge der ersten, eine im voraus berechnete Menge des Halogens entwickelt werden, die allerdings etwas höher als die theoretische bemessen wurde.

Auf 50 g Pinen wurden 25 g Permanganat und 140 g obiger Salzsäure gebraucht; die entwickelte Chlormenge berechnet sich zu 28 g, nötig waren aber nur ca. 25 g. Das gut, schließlich mit Phosphorpentoxyd getrocknete Chlor leitete man auf die Oberfläche des in einer Kältemischung bis unter  $0^0$  abgekühlten und gut umgerührten Pinens. Nach dem Wägen wurde das Produkt, das nach beendigter Reaktion die gelbgrüne Farbe des Chlors zeigte, mit Soda und Wasser gewaschen, dann getrocknet und im Vakuum (10 mm) destilliert. Bis  $100^0$  ging ein flüssiger Teil, bei  $100-105^0$  viel festes Pinen-hydrochlorid, dann bis  $120^0$ , sowie von  $120-135^0$  eine Flüssigkeit über. Aus der letzteren Fraktion scheiden sich immer Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei  $173-174^0$  schmolzen und aus Pinen-dichlorid bestanden.

0.1530 g Sbst.: 0.2117 g AgCl. — 0.1204 g Sbst.: 0.1665 g AgCl.  
 $C_{10}H_{16}Cl_2$ . Ber. Cl 34.29. Gef. Cl 34.41, 34.22.

Über die schönen, tafeligen Krystalle teilte mir Hr. Mag. Phil. M. Brofeldt vom hiesigen Krystallographischen Institut Folgendes mit (vergl. nebenstehende Zeichnung):

„Rhombisch - bipyramidal;  $a : b : c$   
 $0.8587 : 1 : 1.9320$ .



Die nach c dick-tafeligen Krystalle sind Kombinationen von c {oo1}, o {111}, o' {113}, q {101} und q' {102}. An einem Krystalle wurde die Fläche o11 beobachtet.

Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
c : o' = (oo1) : (113) = 135° 17.5'	135° 17'	o : q = (111) : (101) = 141° 52.5'	141° 53'
c : q' = (oo1) : (102) = 131° 38'	131° 39'	o : q = (111) : (011) = 134° 02'	134° 01'
c : q = (oo1) : (011) = 117° 21'	117° 23'	o' : o = (113) : (111) = 153° 19'	153° 17'
o : o = (111) : (111) = —	103° 45''*	o' : o' = (113) : (113) = 115° 29'	115° 27'
o : o = (111) : (111) = —	88° 04''*	o' : o' = (113) : (113) = 125° 27'	125° 29'
o : o = (111) : (111) = 142° 47'	142° 46'	q' : q = (102) : (101) = 162° 20'	162° 21'
		q : q = (101) : (101) = 132° 04'	132° 06'

Keine deutliche Spaltbarkeit. Doppelbrechung positiv. Ebene der optischen Achsen c {oo1}. 1. Mittellinie Achse a. Achsenwinkel  $2\epsilon = 81^\circ 54'$  für gewöhnliches Licht; die Dispersion der optischen Achsen ist so gering, daß sie nicht zu bestimmen war.<sup>9)</sup>

Das Pinen-2.6-dichlorid entstand nur in einer Menge von 7—10 %. Mit Silberacetat in Eisessig fand anscheinend dieselbe, aber langsamere Einwirkung statt wie bei dem Dibromid (s. o.); dies ist daraus zu schließen, daß das später ausgefällte Öl denselben eigentümlichen Geruch zeigte wie das aus dem Dibromid analog erhaltene.

In zwei unter 8 mm 2-mal destillierten öligen Fraktionen 118—125° und 125—130°, die kein festes Dichlorid mehr abschieden, wurde der Chlorgehalt bestimmt, der aber etwa 2.5 % bzw. 4 % unter dem theoretischen gefunden wurde. Da das Pinen-hydrochlorid, das in erheblichen Mengen entstanden war, unter dem gleichen Druck bei etwa 105—110° siedet, hat man es wohl in den obigen Fraktionen mit Gemischen von Isomeren zu tun.

## 2. Entziehung von 2 Chloratomen aus dem Pinen-2.6-dichlorid.

9 g Dichlorid wurden in absolutem Äther gelöst und mit einer genügenden Menge (3 g) frischer Natrium-Schnitzel versetzt. Erst beim Erwärmen trat die gewöhnliche Blaufärbung des Metalls auf. Nach mehreren Stunden war das Natrium mit einer bläulichen, körnigen Schicht von Kochsalz bedeckt. Als eine Probe jedoch zeigte, daß in der Lösung noch organisch gebundenes Chlor vorhanden war, wurde etwas mehr von den Natrium-Schnitzeln zugegeben und von neuem einige Zeit gekocht. Hiernach wurde der Äther aus der filtrierten Lösung entfernt, wobei gewisse Mengen eines nach Camphen bzw. Cyclen riechenden Rückstandes erhalten wurden, der, über Natrium destilliert, nach einem kleinen Vorlauf eine feste Hauptfraktion vom Sdp. 150—152° lieferte. Der auf dem im theoretischen Teil angegebenen Wege bestimmte Schmelzpunkt des gegen Kaliumpermanganat beständigen Körpers lag bei 62°.

## 3. Darstellung des Pinen-2.6-dibromids.

Die Methode des Entdeckers<sup>9)</sup> dieser Verbindung, nach welcher das Brom langsam und unter guter Kühlung zu trocknem, in Tetrachlor-methan gelöstem Pinen zugegeben wird, änderten wir dahin ab, daß gasförmiges Brom auf die Oberfläche des Pinens geleitet wurde. Dadurch gelang es, die Ausbeute an Dibromid von 7 % auf 15 % zu steigern. Das Verfahren war im übrigen dem bei dem Dichlorid angewandten gleich: Durch getrock-

<sup>9)</sup> Wallach, A. 264, 1 [1891].

netes, in einem Fraktionierkolben abgewogenes Brom wurde ebenfalls trocknes Kohlendioxyd hindurchgeleitet; das Gemisch mit den Bromdämpfen passierte dann eine Waschflasche mit Schwefelsäure und schließlich ein mit Glasscherben und Phosphorpentooxyd gefülltes U-Rohr; dann trat es allmählich in das mit Eis und Kochsalz wirksam abgekühlte, mit  $\text{CaCl}_2$ -Verschluß versiegte Reaktionsgefäß ein. Dieser Versuch wurde das erste Mal mit 9 ccm Brom und 20 g Pinen, das über Natrium frisch destilliert war, später mit 50 g des Terpens ausgeführt. Nach beendigter Reaktion schieden sich Krystalle des Dibromids aus, die abfiltriert wurden; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wie dies Wallach vorgeschrieben hat, schmolzen sie bei  $169^\circ$ . Das als schweres Öl im Filtrat befindliche Produkt wurde nachher, wie oben bei dem Dichlorid, mit Soda und Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum (8 mm) destilliert. Von den zunächst bis  $130^\circ$  aufgefangenen Fraktionen, die flüssig waren, schied die bei  $120-130^\circ$  siedende beim Abkühlen auf etwa  $10^\circ$  Krystalle des Dibromids ab. Der im Destillierkolben zurückgebliebene, gelbbraune, zum kleineren Teil noch flüssige Rückstand enthielt, wenn keine Überhitzung stattgefunden hatte, die Hauptmenge des Dibromids. Sie wurde in kochendem Alkohol gelöst, worauf das Dibromid beim starken Abkühlen ziemlich vollständig auskrystallisierte und nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol rein war.

Zu bemerken ist, daß die Ausbeute sich um so vorteilhafter gestaltete, je kleiner die in Arbeit genommene Pinen-Menge war. Bei größeren Mengen (50 g) findet bei ungenügendem Umrütteln und Kühlen eine nicht unerhebliche Bromwasserstoff-Entwicklung und Bildung von Harzen statt. In diesen Fällen ist eine Dampf-Destillation des Rohproduktes vorteilhaft, bei welcher das Dibromid zusammen mit Nebenprodukten im Rückstand bleibt. Sogar kurzes Kochen des Rohproduktes mit alkohol. Kali vor der Vakuum-Destillation hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen.

#### 4. Einwirkung von Silberacetat auf dem Pinen-2,6-dibromid.

Es wurde eingangs erwähnt, daß beim Kochen des Dibromids (auch des Dichlorids) ein eigentümlich riechender Körper entsteht, und daß diese Versuche wegen der besseren Ausbeute ausschließlich mit dem Dibromid ausgeführt wurden. Bei dem ersten Versuch wurden 10 g Dibromid, 25 g Eisessig und 12 g frisch bereitetes Silbersalz angewandt. Nach dem Abfiltrieren des Bromsilbers wurde mit Wasser ausgefällt, mit Soda neutralisiert, dann mit Äther extrahiert und im Vakuum (12 mm) fraktioniert. Dabei fand man, daß eine größere Fraktion bei  $110-123^\circ$  überging, sowie daß eine nicht unerhebliche Menge eines braunen Öles im Kolben zurückblieb. Es war jedoch bei den relativ kleinen Mengen unmöglich, die Zusammensetzung dieser Produkte zu enträtseln.

Ein zweiter Versuch mit 15 g Dibromid und 20 g Silberacetat hatte dagegen Erfolg. Aufangs wurde wie früher gearbeitet; hierbei wurden 9 g des Ester-Gemisches erhalten. Beim Fraktionieren im Vakuum, diesmal unter 15 mm, wurde der Vorlauf ebenfalls bis  $110^\circ$  aufgefangen; dann folgte die Hauptfraktion (etwa 5 g) bei  $110-130^\circ$  (sie sott hauptsächlich bei etwa  $120^\circ$ ). Der halbfeste Kolbenrückstand wog jetzt 3.5 g; beide waren ungesättigt. Bei erneuter Destillation der Hauptfraktion im gleichen Vakuum ging zunächst ein kleiner Teil bei  $110-118^\circ$ , die Hauptmenge aber bei  $118-125^\circ$  (Konstanz bei  $120-122^\circ$ ) über; im Kolben hinterblieben 2 g.

I. 0.2322 g Sbst. (einmal destilliert): 0.6290 g CO<sub>2</sub>, 0.1831 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1336 g Sbst. (nochmals im gleichen Vakuum destilliert): 0.3624 g CO<sub>2</sub>, 0.1152 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.22, H 9.28. Gef. C 73.88, 73.98, H 8.77, 9.59.

$d_4^{20}$  0.9894;  $n_D^{20}$  1.47740; M.-R. 55.48<sup>10)</sup>. Ber. (mit einer Doppelbindung) M.-R. 54.40.

Der Ester C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>.O.CO.CH<sub>3</sub> wurde dann mit alkohol. Kali verseift. Das nach Verdunsten des Alkohols mittels Äthers isolierte, wohlriechende, dickflüssige Produkt, das wie der Ester von soda-alkalischer Permanganat-Lösung sofort gefärbt wurde, destillierte größtenteils bei 212°.

0.1399 g Sbst.: 0.4041 g CO<sub>2</sub>, 0.1309 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 78.76, H 10.39. Gef. C 78.96, H 10.52.

Die Kolben-Rückstände bei der Vakuum-Destillation des bei 120—122° siedenden Esters wurden ebenfalls mit alkohol. Kali verseift und in der gewöhnlichen Art unter Anwendung von Äther als klebrige, z. T. krystallisierte Masse gewonnen, die im Vakuum völlig fest wurde. Nach Auflösen in Essigester schied sich nach ein paar Tagen ein Körper in prismatischen, klaren Krystallen ab, die bei 132 133° schmolzen. Ihre Menge betrug nur 0.15 g.

0.1087 g Sbst.: 0.2798 g CO<sub>2</sub>, 0.1044 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.20, H 10.67. Gef. C 70.59, H 10.59.

An dem experimentellen Teil war Hr. M. Kaipainen beteiligt.

### Anhang:

#### Über Chlor-Substitutionsprodukte des Pinen-hydrochlorids.

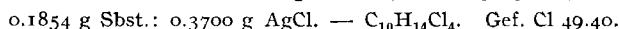
Im Anschluß an die im Voranstehenden mitgeteilten Versuche seien noch folgende Beobachtungen veröffentlicht, die ausgeführt wurden, um den Versuch Papasoglis<sup>11)</sup> zu wiederholen, bei welchem durch direkte Einwirkung von Chlor auf Pinen hydrochlorid bis zum beginnenden Schmelzen ein bei etwa 107° schnellzendes, mit dem unsrigen isomeres Dichlorid des Pinens, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>, entstanden sein sollte. Einige Vorversuche zeigten uns dagegen, daß das Einleiten von Chlor in geschmolzenes Pinen-hydrochlorid eine heftige Reaktion auslöste, bei welcher Verkohlung eintrat. Dasselbe fand auch statt, als man Antimonpentachlorid zu dem Körper bei gewöhnlicher Wärme zufügte. Papasogli scheint demnach seine Versuche unter Umständen ausgeführt zu haben, die aus dem Referat nicht ersichtlich sind. Immerhin wurde versucht, wie sich dasselbe Rohmaterial verhält, wenn man die Einwirkung auf eine Lösung desselben vornimmt. Hierbei wurde gefunden, daß die Chlorierung in Tetrachlor-methan-Lösung ruhiger verläuft und eine Substitution von 4 Wasserstoffatomen durch Chlor eintritt.

Als in eine Lösung von 15 g Pinen hydrochlorid in 10 g Tetrachlormethan 2½ Stdn. trocknes Chlor eingeleitet wurde, fand die Reaktion zwar unter Selbsterwärmung, aber ruhiger statt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das feste Produkt 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz bei 135°, die Mischprobe mit Pinen-hydrochlorid bei 100—110°. Der aus den Mutterlaugen abgeschiedene Körper zeigte den Schmp. 127—128°. Die Chlor-Bestimmung, die 47.98% Cl ergab (aus 0.2294 g Sbst. wurden 0.4409 g AgCl erhalten), wies auf ein Gemenge von C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub> und C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub> hin.

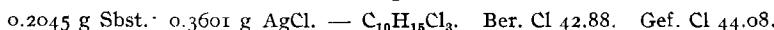
<sup>10)</sup> Bei der kleinen, noch vorhandenen Menge fiel diese Bestimmung etwas unsicher aus.

<sup>11)</sup> B. 10, 84 [187].

Der folgende Versuch wurde in Chloroform-Lösung ausgeführt und ergab ein bei  $126^{\circ}$  schmelzendes Produkt. Es wurde dann in Tetrachlor-methan gelöst und Chlor eingeleitet, bis letzteres auch nach längerer Zeit nur noch schwer aufgenommen wurde. Die aus Alkohol umkristallisierte Substanz schmolz bei  $150-152^{\circ}$ . Der Chlor-Gehalt entsprach jetzt fast demjenigen eines Tetrachlor-camphans (ber. Cl 51.50%).



Bei einem dritten Versuch wurden 30 g Pinen-hydrochlorid in der gleichen Menge Tetrachlor-methan gelöst und etwas mehr als 1 Mol. Chlor eingeleitet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurden bei  $130^{\circ}$  schmelzende Krystalle erhalten, deren Chlor-Gehalt den des Trichlor-camphans fast erreichte.



Die Mutterlauge enthielt bei  $100-110^{\circ}$  schmelzende Körper, unter denen auch das Ausgangsmaterial vorhanden war.

Die erhaltenen Polychlorverbindungen des Camphans,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , stellen völlig weiße, schwach campher-artig riechende Körper dar, die gegen soda-alkalische Kaliumpermanganat-Lösung beständig sind.

Es ist jedoch wohl kaum anzunehmen, daß hier einheitliche Körper vorliegen, da die Substitutions-Möglichkeiten zu mannigfaltig sind.

#### 4. S. Liepatoft: Über heterogene Reaktionen mit einer kontinuierlich veränderlichen festen Phase (I. Mitteilung, nach Versuchen von Harriette Salgaller).

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Textil-Trusts zu Iwanowo-Wosnessensk.]  
(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

Nachdem die Möglichkeit einer rein chemischen Interpretation der selektiven Adsorption gezeigt worden war<sup>1)</sup>, wandten wir uns einem eingehenderen Studium der Reaktion der chemischen Verteilung zu. In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion zwischen festem Nitro-alizarin und essigsaurem Kupfer bzw. Barium untersucht:

$\text{R}(\text{NO}_2)(\text{OH})_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \rightleftharpoons \text{R}(\text{NO}_2)(\text{O}_2\text{Me}^{\text{II}}) + 2 \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ , von welcher wir bereits in einer Reihe früherer Arbeiten gesprochen haben. Diese Reaktion ist dadurch interessant, daß:

1. nur die Base des Salzes vom Nitro-alizarin aufgenommen wird, die Säure aber in der Lösung bleibt;
2. alle existierenden Kennzeichen der Adsorption auf diese Reaktion anwendbar sind, und
3. die Reaktion, obwohl sie sich heterogen zeigt, doch so verläuft, daß die feste Phase quantitative Veränderungen im Laufe des Prozesses erleidet, wobei diese Veränderungen nicht nur kontinuierlich, sondern äquivalent der Veränderung des zweiten Teilnehmers der Reaktion sind.

Solche heterogenen Reaktionen würden schon in der Literatur beschrieben<sup>2)</sup>. Wie bekannt, spielten sie eine große Rolle in der Lehre von der

<sup>1)</sup> S. Liepatoft Koll.-Ztschr. **37**, 224 [1925], **39**, 127 [1926].

<sup>2)</sup> T. B. Robertson, Koll.-Ztschr. **3**, 49 [1908]; A. Reyhler, Journ. Chim. Phys. **7**, 362, 497 [1909]; A. Rockowsky, Koll.-Ztschr. **12**, 177 [1913]; G. Stadnikoff, Koll.-Ztschr. **31**, 19 [1922].