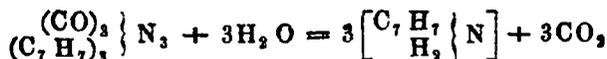


Mit Alkali geschmolzen, liefert die Verbindung Kohlensäure und Benzylamin, welches durch die Analyse des Platindoppelsalzes identificirt wurde.



Diese Reaction ist charakteristisch für das Isocyanurat.

Es ist bereits oben angeführt worden, dass das Isocyanat allmählich in einen starren Körper übergeht; derselbe ist wahrscheinlich das Isocyanurat; dies ist indessen nur eine Vermuthung.

Der Körper, welchen Hr. Cannizzaro bei der Einwirkung des Cyanchlorids auf den Benzylalkohol erhalten hat und den man seiner Entstehung nach als das Benzylcyanurat ansprechen muss, stimmt in seinen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt geworden sind, mit dem von mir beobachteten Isocyanurat überein. Die Schmelzpunkte zumal fallen beinahe zusammen, insofern Hr. Cannizzaro den Schmelzpunkt seiner Verbindung zu 153° gefunden hat. Sind die beiden auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Körper isomer oder identisch? Die Untersuchung der Spaltungsproducte der Cannizzaroschen Verbindung unter dem Einflusse der Alkalien, welche Benzylalkohol und Cyanursäure liefern müsste, wird diese Frage entscheiden. Sollten sich beide, wie es fast den Anschein hat, als identisch erweisen, so muss man annehmen, dass das in erster Instanz gebildete Benzylcyanurat im Laufe der Darstellung dieselbe Umbildung erfahren hat, welche die HH. Hofmann und Olshausen *) das Methylcyanurat erleiden sahen, als es sich bei der Destillation im Methylisocyanurat verwandelte.

33. A. Oppenheim: Verwandlung des Terpentins in Gynol. (Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XCIII; vorgetragen am 12. Febr. vom Verfasser.)

Das Terpentinsöl mit seinen zahlreichen Isomeren gehörte bisher zu den Körpern von unbekannter Constitution. Dass Caillot es bereits 1847 in Terephtalsäure umgewandelt hat, deutet allerdings auf seinen Zusammenhang mit der aromatischen Reihe hin, aber nicht auf die Natur der Seitenketten, und selbst jene Andeutung ist zweifelhafter Art, wenn man die grosse Anzahl anderer Säuren bedenkt, die ebenfalls durch Oxydation des Terpentinsöls erhalten worden sind und deren Natur weniger klar ausgesprochen ist, und wenn man das ganze Verhalten des Terpentinsöls beachtet, welches von aromatischen Kohlenwasserstoffen so wesentlich abweicht. Es lag nahe, das Terpin

*) Loc. cit. sup.

zum Ausgangspunkt neuer Untersuchungen in dieser Richtung zu wählen. Durch Umwandlung desselben in verschiedene Aether habe ich bereits vor mehreren Jahren diesen Körper als eine Art von Glycol $C_{10}H_{18}(OH)_2$ dargethan. *) Wäre es ein primärer Glycol, so müssten durch vorsichtige Oxydation entsprechende Säuren daraus erhalten werden. Mineralsäuren sind für solche Oxydations-Versuche ausgeschlossen, weil sie das Terpin ätherificiren. Das Experiment ergab mir, dass auch Arsen- und Chromsäure Terpin in Terpinol $C_{10}H_{17}-O-C_{10}H_{17}$ verwandeln.

Durch Ueberleiten des dampfförmigen Terpins über Natronkalk, welcher auf 400° erhitzt war, hat Personne daraus Terebentilsäure $C_9H_{10}O_2$ erhalten. Vielleicht, dass sich bei niederer Temperatur die Einwirkung der Alkalien mässigen liess. Ich brachte deshalb Terpin in schmelzendes Kali. Zu meinem Erstaunen wirkte dieser Körper bei der Schmelzhitze auf das Terpin überhaupt nicht ein. Als der Versuch in einer Glasretorte wiederholt wurde, destillirte die ganze Menge des angewandten Terpins unverändert (nur von Krystallwasser befreit) vom geschmolzenen-Kali ab.

Erfolg, wenn auch in anderer Richtung, lieferte das Brom. In der Erwartung, entweder gebromtes Terpin zu erhalten, oder durch den Sauerstoff des Terpins unter Bromwasserstoffaustritt Oxydation zu bewirken, mengte ich die feingepulverte Substanz mit Brom im Verhältniss von einem Molecül der ersteren zu zwei Atomen des Reagens, welches die feste Substanz durchtränkte. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich zunächst keine Einwirkung. Man musste auf etwa 50° erwärmen, um nun mit einem Male die ganze Masse flüssig werden zu sehen. Dabei ward sie farblos und es entwich nur sehr wenig Bromwasserstoffsäure. Auf einem schweren Oel, das die Flasche halb anfüllte, hatte sich eine Schicht Wasser abgesetzt. Der Versuch wurde mehrfach modificirt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur trat im Verlauf mehrerer Stunden dieselbe Reaction ein. Nahm man mehr als 2 Atomverhältnisse Brom, so blieb die Flüssigkeit gefärbt. Nahm man weniger als 2 Atomverhältnisse, so blieb eine breiartige Masse zurück, die unzersetztes Terpin enthielt.

Offenbar hatte das Brom das Wasser des Terpins abgespalten und sich an dessen Stelle begeben. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der im Terpin vieratomig ist, war hierbei zweiatomig geworden, gerade wie es geschieht, wenn das Terpin oder das Bichlorhydrat des Terpinöls in Terpinol übergeht.

Das entstandene Bromid zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Bromwasserstoffentwicklung. Ich beschränkte mich deshalb darauf zu bestimmen, in welchem Verhältniss die erhaltene Menge des Bro-

*) Bull. Soc. Chim. 1863 und 1864 und Compt. Rend. 1864.

mids zum angewandten Terpin stehe und das mit kohlen saurem Natron und Wasser gewaschene Bromid andestillirt zu analysiren.

48 Gramme Terpin gaben 72 Granme Bromid und 19 Gramme saures Wasser. Der Theorie entsprechen 74,77 Gramm Bromid und 16,47 Gramm Wasser, also nahezu die gefundenen Zahlenwerthe. Von der Analyse konnte natürlich nur ein annäherndes Resultat erwartet werden. Sie gab 44,48 pCt. Brom statt 54,05, wie es der Formel des Bibromid $C_{10}H_{16}Br_2$ entspricht. Dies Resultat bestätigt, dass sich ein Theil des letzteren, wie schon erwähnt wurde, unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt hatte und dass es gelungen war, aus dem Terpin ein Additionsproduct des Terpentins zu gewinnen, während directe Einwirkung der Halogene nach Deville's*) älteren Versuchen sofort weitgehende Substitutionsproducte erzeugt.

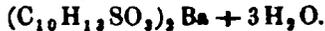
Von dieser Thatsache ausgehend, ergab sich die Möglichkeit, das Terpentinsöl durch Abspaltung von zwei Moleculen Bromwasserstoffsäure aus seinem Bibromid in Cymol zu verwandeln. Als Mittel dazu wählte ich zunächst das Anilin, welches sich Lauth und mir als eines jener milden Reagentien gezeigt hatte**), welches die leicht veränderlichen Derivate des Terpentins nicht wesentlich verändert, insofern es aus dem Monochlorhydrat das Camphin krystallisirt abscheidet. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Einwirkung des Anilins auf das Bibromid. Um dieselbe zu vollenden, musste längere Zeit auf die Siedetemperatur des Anilins erhitzt werden. Die Reinheit des Products wird hierbei durch die Verringerung der Ausbeute erkauft. Ein Theil der Masse verharzt sich und Zusatz von Wasser bewirkt eine zuweilen grün gefärbte Lösung, in der das Harz ungelöst bleibt. Destillation im Dampfstrom lieferte ein Oel, das auf Wasser schwimmt und nach dem Trocknen fast vollständig zwischen $175^{\circ},5$ und $178^{\circ},5$ (corrigirt) überging. Nur geringe Mengen gingen zwischen 165 und 175° und zwischen 178 und 182° über. Die letzten Tropfen des Destillats erstarrten theilweise im Rohr und enthielten unzersetztes Terpin. Der Kohlenwasserstoff, den ich der Gesellschaft vorzeige, erinnert in seinem Geruch gleichzeitig an Kümmelöl und an Thymol. Zum Zweck der Analyse wurde das Hauptproduct in zwei gleiche Theile zerlegt, von denen der letzte zwischen $176^{\circ},5$ und $178^{\circ},5$ siedet. Die Schwerverbrennlichkeit des Products veranlasste, dass die Verbrennung im Sauerstoffstrom vorgenommen wurde. Sie ergab folgende, dem Cymol entsprechende Zahlen:

| | Gefunden | Berechnet auf Cymol $C_{10}H_{14}$ | auf Terpentinsöl $C_{10}H_{16}$ |
|---|----------|------------------------------------|---------------------------------|
| C | 89,61 | 89,55 | 88,23 |
| H | 11,11 | 10,44 | 11,76 |

*) Ann. Chem. Pharm. 37 pag. 191.

**) Bull. Soc. Chim. 1867 pag. 6.

Obgleich die Analyse und der Siedepunkt der Substanz an ihrer Identität kaum Zweifel übrig liessen, erschien es gerathen, dieselbe durch ein charakteristisches Derivat völlig festzustellen. Nachdem ich durch den Versuch bestätigt, dass nicht nur wie bekannt das Terpeninöl, sondern auch das Tereben, in welches jenes durch Schwefelsäure verwandelt wird, eine Sulphosäure zu bilden nicht vermögen, brachte ich zu dem so eben beschriebenen Product rauchende Schwefelsäure. Es trat sofort Verbindung und geringe Färbung ein, die bei der Lösung in Wasser wieder verschwand. Mit kohlensaurem Baryum ward ein lösliches, bitter schmeckendes Salz in farblosen, perlmutterglänzenden Krystalschuppen erhalten, das ich der Gesellschaft vorzeige. Sein Krystallwasser und Baryumgehalt stimmt vollkommen überein mit der Formel des gewöhnlichen cymolsulfosauren Baryums



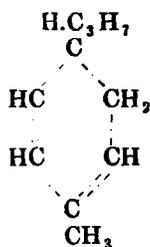
Die Wasserbestimmung wurde durch Erhitzen auf 160—180° vorgenommen. Bei der letzteren Temperatur fängt das Salz an sich zu bräunen.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|------------------|-----------|----------|-------|--------|
| H ₂ O | 8.75 | 8.42 | 9.03 | 9.27 |
| Ba | 22.22 | 22.38 | 22.17 | 22.07. |

Hiermit ist bewiesen, dass das Terpeninöl Cymolwasserstoff ist. Als gesättigt aufgefasst würde es in der Benzolkette statt einer doppelten Kohlenstoffbindung eine einfache enthalten, so dass 2 Kohlenstoffatome des Ringes 2 statt eines Wasserstoffatoms tragen. Wo es zweiatomig auftritt wie im Monochlorhydrat C₁₀H₁₇Cl und im Terpinol ist die doppelte Bindung zweimal in einfache verwandelt; wo es vieratomig erscheint, sind die drei Doppelbindungen sämmtlich in einfache aufgelöst, so im Terpin und seinen Aethern. Im Terpin C₁₀H₁₆·H₂·(OH)₂ würden danach die Hydroxylgruppen in der Hauptkette liegen, so verschieden auch sein Verhalten von den Phenolen ist.

Welche Seitenketten im Terpeninöl und dem daraus entstehenden Cymol enthalten sind, kann zunächst mit Sicherheit nicht entschieden werden. Die Bildung der Terephtalsäure schliesst aus, dass weniger als zwei Seitenketten darin vorkommen und weist diesen die Stellung 1,4 an. Ausgeschlossen sind also die Formeln der Butylbenzole und als die wahrscheinlichsten Formeln würden die des Diäthylbenzols, des Methyl-Propylbenzols und Methyl-Isopropylbenzols erscheinen. Da das Cymol aus Römisch-Kümmelöl ebenfalls Terephtalsäure liefert und denselben Siedepunkt zeigt wie das Cymol aus Terpeninöl, so ist die Identität beider nicht unwahrscheinlich. Dafür spricht auch ihr Verhalten gegen Brom. Beide liefern damit unkrystallinische, syrupförmige Verbindungen. Insofern dem Cymol aus Römisch-Kümmelöl die Formel des Methylpropylbenzols zukommt, könnte dieselbe, so lange das

Gegentheil nicht nachgewiesen ist, auch für das Cymol aus Terpentinöl vorläufig angenommen werden. Auf der andern Seite aber ist zu beachten, dass auch eine dreibasische Säure, die Camphresinsäure $C_{10}H_{14}O_7$, durch Oxydation des Terpentinöls erhalten worden ist: welche, sofern diese harzartige Substanz alle Garantien der Reinheit bietet und wirklich drei Säuregruppen, nicht etwa eine Säuregruppe und drei Hydroxyle besitzt, zu der Annahme zwänge, dass mindestens drei Seitenketten im Terpentinöl vorhanden sind. In diesem Falle wäre das daraus entstehende Cymol vermuthlich als ein Aethylidimethylbenzol aufzufassen. Da es auch vorkommen kann, dass Seitenketten einfach aboxydirt werden, ohne in CO_2H -Gruppen überzugehen, sind endlich auch die Formeln der Tetramethylbenzole für diesen Körper nicht ausgeschlossen. Möglich, dass alle diese Substanzen in den zahlreichen ätherischen Oelen von der Formel $C_{10}H_{16}$ wirklich enthalten sind. Auch die Anzahl und Stellung der doppelten Bindungen reicht allerdings schon aus, um viele Isomerien zu erklären. Bei Annahme von Baeyers Anschauung*), dass die Doppelbindung im Benzolkern am leichtesten gelöst wird, wo Alkoholradicale eingetreten sind, würde die wahrscheinliche Formel des Terpentinöls die folgende sein:



Betrachten wir endlich auf Grund der gewonnenen Anschauung die Oxydationsproducte des Terpentinöls, so ergibt sich auch für andere als die Terephtalsäure, eine ungezwungene Erklärung.

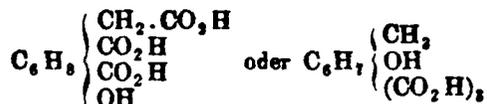
Die oben erwähnte Terebentilsäure $C_8H_{10}O_2$ erscheint danach als Hydrotolylsäure $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot H_2 \cdot COOH$ oder Alphahydrotolylsäure $C_6H_5 \cdot H_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Ihr Siedepunkt liegt etwas höher als der der Alphenolylsäure.

Die Terebenzinsäure, welche Caillot gleichzeitig mit der Terephtalsäure erhielt und die er für isomer mit der Benzoëssäure ansah, von der ihr höherer Siedepunkt sie uterseheidet, möchte danach Hydrobenzoëssäure $C_6H_5 \cdot H_2 \cdot COOH$ sein, mit welcher Caillot's Analyse ziemlich gut stimmt. Die beschriebenen Eigenschaften allerdings, ihr Schmelzpunkt 169° und ihre Krystallisation in weissen Nadeln sind denen der Tolylsäure (Schmelzpunkt 176°) sehr ähnlich.

*) Diese Berichte 1868, S. 21.

Die Formel von Caillots Terechrysensäure $C_6H_6O_4$, welche übrigens wenig charakteristische Eigenschaften hat und nur durch ihr Bleisalz festgestellt wurde, erscheint wenig wahrscheinlich.

Weppens Terebentinsäure $C_9H_{14}O_3$ und Schwanerts Camphrensäure $C_{10}H_{14}O_7$ sind mit den oben entwickelten Ansichten leicht in Einklang zu bringen; der letzteren dreibasisch aufgefasst, je nachdem ihr Benzolkern drei oder vier Seitenketten besitzt, würde die Formel



der einbasischen die Formel $C_6H_8 \cdot CO_2H \cdot (OH)_4$ entsprechen.

Die ausser der Terephtalsäure am genauesten untersuchte der 8 Säuren, welche sich vom Terpenöl ableiten, die einbasische Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ erscheint auf den ersten Anblick als Tetrahydro-dihydroxyl-benzoësäure $C_6H_7 \cdot (OH)_2 \cdot COOH$. Der Umstand jedoch, dass sie durch Wasseraufnahme in die zweibasische Diaterebinsäure $C_7H_{12}O_5$ übergeht, lässt diese Auffassung fraglich erscheinen. Vielleicht ist die Diaterebinsäure nur eine vieratomige und einbasische Säure, welche wegen ihres Reichthums an Hydroxylgruppen leichter, als dies gewöhnlich der Fall ist, einen Hydroxylwasserstoff gegen Metall austauscht. Es würde ihr dann die Formel $C_6H_8 \cdot (OH)_3 \cdot COOH$ zukommen. Sobrero's Oxydhydrat $C_{10}H_{16}O \cdot H_2O$ endlich bietet keine Schwierigkeit dar.

Nachschrift.

Die vorliegende Untersuchung war abgeschlossen zur Veröffentlichung bereit, als mir das Heft der *Comptes Rendus* zu Gesicht kam, welches über die Sitzung der französischen Academie vom 15. Januar berichtet. Herr Barbier theilt darin mit, dass er durch Einwirkung von einem Atomverhältniss Brom auf ein Molecul Terpin eine breiartige Masse und durch Destillation derselben Cymol erhalten habe.

Indem Hr. Barbier nur ein Atom Brom auf ein Molecul Terpin einwirken liess, musste er von der Ansicht ausgehen, dass sich direct unter Abspaltung von Wasser und Bromwasserstoff aus Terpin Cymol erzeugt. Dies ist nach den oben mitgetheilten Versuchen jedoch nicht der Fall. Das Terpenöl verbindet sich vielmehr in *statu nascendi* mit zwei Atomen Brom.

Durch eine passende Abänderung der Versuche von Deville musste man deahalb auch das Terpenöl direct in Dibromid und nicht in Substitutionsproducte verwandeln können: oder wenn das Terpenöl hierzu nicht im Stande sein sollte, so würde das Citronenöl, welches sich verbindungsfähiger zeigt, insofern es mit Chlorwasserstoffgas sofort ein Bichlorhydrat bildet, hierzu geeigneter sein.

Der Versuch zeigte, dass beide Körper sich gleich verhalten. Beide liefern bei genügender Abkühlung ein farbloses Additionsproduct mit 2 Atomen Brom. 87 Grm. Terpentinöl und 105 Grm. Brom lieferten 150 Grm. Bibromid. Es waren also nur 2 Grm. Brom als solches oder als Bromwasserstoff entwichen.

Durch Anilin wurde aus dem so gewonnenen Bibromid des Terpentinöls Cymol und aus diesem cymolsulphosaures Baryum dargestellt. Im wasserfreien Salz wurde gefunden 24.21 pCt. Baryum, entsprechend der Theorie, welche 24.83 verlangt. Hiermit ist also ein einfacher Weg gefunden, das Terpentinöl direct in Cymol zu verwandeln, ohne durch die zeitraubende Ueberführung in Terpin hindurchzugehen.

Lässt man auf die Bibromide des Terpentinöls und des Citronenöls ferner unter guter Abkühlung noch zwei Molecüle Brom einwirken, so verlieren die Flüssigkeiten zunächst nur Spuren von Bromwasserstoff, bleiben röthlich gefärbt und riechen nach Brom, so dass es fraglich ist, ob fernere Addition stattgefunden hat. Bei geringer Temperatursteigerung entwickeln sie dann Bromwasserstoff. Mit der näheren Untersuchung der Bromide und des Cymols bin ich weiter beschäftigt.

Februar 19.

34. A. W. Hofmann: Aromatische Phosphine.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium XCIV.)

Angesichts der willkommenen Ergebnisse, welche die leichte und sichere Handhabung des Jodphosphoniums, wie bereits früher erwähnt worden ist,*) in der Methyl- und Aethylreihe und, wie ich der Gesellschaft in der Kürze mitzutheilen gedenke, auch in der Propyl-, Butyl- und Amylreihe geliefert hat, musste der Wunsch erwachen, auch die aromatischen Phosphine in den Kreis der Betrachtung zu ziehen.

Vor Allem schien ein Anilin mit Phosphor an der Stelle des Stickstoffs, also ein Phenylphosphin, überhaupt die Gruppe der phenylirten Phosphine das Interesse zu beanspruchen. Ich habe viele Versuche angestellt, um dieser Körper habhaft zu werden, allein bis jetzt ohne den gewünschten Erfolg. Nach den Erfahrungen, welche über das Verhalten des Ammoniaks zu Chlorbenzol und analogen Benzolverbindungen vorliegen, durfte ich kaum hoffen, das Phenylphosphin aus der Einwirkung des Jodphosphoniums auf das Chlorbenzol hervorgehen zu sehen. Der Versuch wurde nichtsdestoweniger gemacht,

*) Hofmann, Diese Berichte 1871, S. 480 und 605.