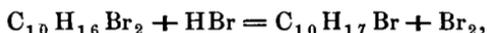


	Berechnet.	Gefunden.	
C ₈	57.8	56.7	56.9
H ₆	3.6	3.8	3.7
O ₄			

Das Silber des Silbersalzes entsprach derselben Berechnung. Die Eigenschaften der Säure, vor allem ihre Unschmelzbarkeit, liessen nicht daran zweifeln, dass Terephthalsäure vorlag. Im Kühler fand sich eine kleine Menge (zur Analyse nicht ausreichend) eines weissen campherartig riechenden Productes, das stark bromhaltig war und bei 60° schmolz: höchst wahrscheinlich das Monobromhydrat des Terpentins C₁₀H₁₇Br.

Der Gang der Reaction erscheint demnach darin zu bestehen, dass unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure Cymol gebildet und zu Terephthalsäure oxydirt wurde. Die Bromwasserstoffsäure wurde zum geringsten Theil verwandt, um den eben erwähnten Körper zu bilden, sei es nach dem Schema



sei es durch Anlagerung an eine Beimengung von Terpen, während ihre Hauptmenge zu Wasser und Brom oxydirt wurde.

170. A. Oppenheim: Das Cymol aus Terpentinsöl und aus Citronenöl.

(Mittheilung aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CIX.)

Der Zweck der folgenden Untersuchung ist das Studium der Cymole, welche verschiedene aetherische Oele durch Wasserstoffabspaltung liefern, um aus ihnen wo möglich auf den Grund der Isomerie, auf die Constitution der ätherischen Oele zurückzuschliessen. Bei der Grösse des vorliegenden Gebietes kann ich nur allmählich in dasselbe eindringen und hoffe den Untersuchungen des Terpentinsöls und Citronenöls andere folgen zu lassen.

Das Terpentinsöl, welches zu diesen Arbeiten benutzt ist, war von dem Hrn. Apotheker Riedel in Berlin bezogen worden und ich verdanke seiner Mittheilung die Angabe, dass es als rohes Amerikanisches Terpentinsöl in Bremen gekauft und von ihm selbst rectificirt worden war. Dasselbe ging fast vollständig zwischen 160 und 161° über; nur bei den letzten Antheilen stieg das Thermometer auf 165°.

Das Citronenöl war ebenfalls von Hrn. Riedel bezogen. Es hatte einen reinen Geruch und ging zum grössten Theil von 173 bis 174° über. Bei 185° blieb noch eine kleine Menge Harz in der Retorte zurück. Beide Oele verbinden sich mit zwei Molekülen Brom,

welches durch capillare Heber in das kühl gehaltene Oel einfließt. Die Reaction ist ausserordentlich heftig; doch gelingt es leicht sie zu mässigen, die Bildung von Bromwasserstoff zu vermeiden und schwachgelblich gefärbte Produkte zu erhalten. Bei Anwendung des Citronenöls schieden sich einige ungefärbte Flocken ab.

Die nächste Aufgabe war Auffindung der besten Methode zur Cymolgewinnung, für die ich das Anilin benutzte habe (diese Ber. V. p. 94). Hr. Barbier gewann es durch blosse Destillation des Bromids (*Compt. rend.* 15. Jan. 1872). Ich fand bestätigt, dass sich bei der Destillation des Dibromids Bromwasserstoffsäure massenhaft abspaltet; aber auch nach achtmaliger Wiederholung derselben bestand die Hauptmasse des Destillats aus einem Bromid, welches durch fernere Destillation keine Bromwasserstoffsäure mehr verlor und bei der Fractionirung nur wenig reines Cymol lieferte. Alkoholisches Ammoniak, auch Ammoniakgas, das in die siedende Flüssigkeit geleitet wurde, lieferte kein besseres Resultat, ebensowenig hatte sich dabei ein Amid gebildet. Gleichfalls lieferte starkes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in zugeschmolzenem Rohr keine gute Ausbeute. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 200° wurde das Brom allerdings völlig abgespalten aber neben wenig Cymol bildeten sich hoch siedende Produkte, vermuthlich ein Gemenge gemischter Aether ohne feste Siedepunkte. Erhitzen in Rückflussgefässen mit Kalk, mit Barythydrat, mit Bleioxyd, Zinkoxyd, Durchleiten der Dämpfe durch erhitze eiserne Röhren, die mit Bimstein oder mit Kalk gefüllt waren, lieferte wenig Cymol neben theerartigen und bromhaltigen Produkten. Durch Erhitzen mit einem kleinen Ueberschuss von Anilin in zugeschmolzenen Röhren auf ca. 190° während etwa 8 Stunden und nachheriges Destilliren der angesäuerten Flüssigkeit im Dampfstrom erhält man gegen 30 pCt. der theoretischen Ausbeute an Cymol und diese Methode erscheint deshalb für die Cymolgewinnung am empfehlenswerthesten.

Die Siedepunkte der Cymole aus Terpen und Citren liegen sehr nahe zwischen 176 und 179°. Für die folgenden Versuche wurden Cymole angewendet, die zwischen 175 und 180° siedeten.

Dieselben wurden unter Rückfluss mit einer Mischung von einem Theil chromsauren Kalis und anderthalb Theilen Schwefelsäure mit 3 Volumen Wasser Tage lang erhitzt, indem so lange von der Oxydationsmischung zugefügt wurde, als dieselbe durch Reduktion grün gefärbt ward. Es gelingt nur nach langer Zeit alles Cymol zu oxydiren. Der unangegriffene Theil wurde abdestillirt und für sich oxydirt. Die Oxydationsprodukte dieses Theiles des Cymols ergaben sich identisch mit denen des zuerst angegriffenen Antheils.

Als Produkt blieb in der Flüssigkeit suspendirt ein Pulver, das um so weisser und freier von Chromoxyd war, je mehr überschüssige Chromsäure (chromsaures Chromoxyd, Chromperoxyd) noch in der

Lösung vorhanden war. Im entgegengesetzten Fall war ein Theil desselben mit Chromoxyd (trotz der vorhandenen Schwefelsäure) zu einer grünlichen Masse verbunden, aus der die organische Substanz nicht vollständig abgeschieden werden konnte.

Das Pulver wurde in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach dieser Reinigung gab es in der Analyse nur mässig übereinstimmende Zahlen, die etwas mehr Kohlenstoff entsprachen als den Phthalsäuren zukommt. Nach mehrfach wiederholter Reinigung in obiger Weise und Kochen mit Alkohol, wodurch die Menge kaum verringert wurde, ergab das weisse Pulver aus dem Cymol des Terpens die Zahlen der Phthalsäuren:

	Berechnet.	Gefunden.	
C ₈	57.83	57.65	56.97
H ₆	3.67	3.90	4.06
O ₄			

Die Eigenschaften der Substanz, vor allem der Umstand, dass sie nicht schmolz, aber sublimirte, entsprachen vollkommen der Terephthalsäure.

Ganz identisch erwiesen sich die Eigenschaften des Oxydationsprodukts aus dem Cymol des Citrens. Beide Cymole geben mit Chromsäure Terephthalsäure als vorwaltendes Hauptprodukt. In beiden Cymolen ist also die Lage der Seitenketten dieselbe. Die nächste Aufgabe war die Natur der Seitenketten zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurde das Oxydationsgemenge, aus welchem die Terephthalsäure abfiltrirt war, der Destillation unterworfen. Das Destillat war sauer; es wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und eingedampft.

In beiden Fällen, bei der Oxydation des Citrencymols wie des Terperncymols erhielt man essigsäures Natron. Der Nachweis als Kakodyl wie als Essigsäureäther liess darüber keinen Zweifel.

Beide Cymole scheinen deshalb auch dieselben Seitenketten zu enthalten, nämlich Aethyl und normales Propyl. Enthielten sie Isopropyl oder Aethylgruppen, so würde neben Terephthalsäure offenbar nicht Essigsäure gebildet werden können. Da in beiden Cymolen auch die Lage der Seitenketten dieselbe ist, so wären sie also identisch.

Hiernach erscheinen das angewandte Terpentinöl und das Citronenöl als Wasserstoffverbindungen desselben Cymols, die sich nur durch die relative Lage der zwei Wasserstoffatome, welche dem Cymol hinzutreten, unterscheiden. Bevor wir diese Schlussfolge als feststehend annehmen, ist jedoch der folgende Umstand zu erwägen. Die Ausbeute an Terephthalsäure steht weit hinter der Theorie zurück. Zwanzig Gramm Terperncymol gaben etwa 6 Gramm, 5 Gramm Citren-

cymol etwa 2 Gramm Terephthalsäure. Es wird also ein grosser Theil der aromatischen Verbindung vollständig oxydirt und die Essigsäure kann dieser vollständigeren Oxydation ihre Entstehung verdanken. Zur richtigen Erkennung der Seitenketten sind deshalb weitere Versuche erforderlich, deren Resultate ich hoffe mittheilen zu können.

171. A. Oppenheim: Künstliche Campherbildung.

(Mittheilung aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CX.)

Um festzustellen, ob das Cymol des Terpens nur eine einzige oder isomere Modificationen enthält, habe ich nach der partiellen Oxydation den unangegriffenen Rest in einigen Fällen abdestillirt und aufs Neue oxydirt und mit dem Citrencymol analog gehandelt. Wo es mir gelang das Cymol vollständig in Oxydationsprodukte zu verwandeln, wurde in dem Kühlrohr ein Sublimat erhalten: ein einziges Mal in solchen Mengen, dass es näher untersucht werden konnte.

In diesem Falle, als 20 Gramm Terpercymol vollständig oxydirt worden waren, enthielt das Kühlrohr etwa anderthalb Gramm einer weissen krystallisirten Substanz, die dem Campher durch Geruch und Aussehen völlig entsprach. Der nächstliegende Gedanke war, dass sich durch eine Verunreinigung des Cymols mit Bromid das campherähnliche Bromhydrat des Terpentins $C_{10}H_{17}Br$ gebildet habe. Aber zwei Bestimmungen ergaben nur Spuren von Brom in diesem Sublimat, welches ohne weitere Reinigung nach dem Trocknen an der Luft analytische Zahlen ergab, die keinen Zweifel darüber lassen, dass seine Zusammensetzung die des Camphers ist.

Berechnet.		Gefunden.	
C_{10}	78.88	78.78	77.09
H_{16}	10.53	11.24	10.75

Die kleine Menge der Substanz, welche mir übrig bleibt und die ich vorzeige, hat den Geruch, das Aussehen, die Sublimationsfähigkeit und nahezu auch den Schmelzpunkt des Camphers, nämlich 162 statt 175°. Wenn man sich daran erinnert, dass sie nicht weiter gereinigt werden und dass kleine Verunreinigungen den Schmelzpunkt wesentlich verändern, wird diese Uebereinstimmung als ziemlich nahe erscheinen. Ein Sublimat von demselben Schmelzpunkt in sehr kleiner Menge erhielt ich bei der vollständigen Oxydation des Citrencymols.

Es ist dies wohl das erste Mal, dass durch Synthese Campher in hinreichender Menge erhalten worden ist, um seine Bildung durch die Analyse festzustellen. Berthelot theilte im Jahre 1858 mit (Ann. Chem. Ph. 110. 367), aus Camphen $C_{10}H_{16}$ unter dem Einfluss von