

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

Platinmohr eine Substanz erhalten zu haben, die dem Campher sehr ähnlich und vermuthlich mit ihm identisch sei, und wieder bei Oxydation des Terpentinsöls mit übermangansaurem Kali im Jahre 1867 (Ann. Chem. Ph. Supp. V, 95) eine geringe Menge einer Substanz, die bei der Destillation mit Wasserdämpfen als Nadeln von campherähnlichem Geruch übergehe.

In den oben mitgetheilten Fällen ist es höchst wahrscheinlich das Cymol, welches mir durch Wasseraufnahme den Campher geliefert hat. Wenigstens gelang mir nicht, aus Terpentinsöl unter denselben Umständen Campher zu erhalten und ebenso vergeblich erwiesen sich die Bemühungen in dem Terpenbromid $C_{10}H_{16}Br_2$, durch Silberoxyd und Silbersalze Br_2 durch O zu ersetzen.

Man weiss durch die Bildung von Terpentinsölhydraten, dass unter gewissen Bedingungen Kohlenwasserstoffe Wasser zu fixiren vermögen. Diese Bedingungen zu erklären, ist bisher nicht gelungen und Versuche, dies für das Cymol zu erreichen, sind angestellt worden, ohne noch zu sicheren Anhaltspunkten zu führen.

172. Victor Meyer und C. Wurster: Ueber einige Abkömmlinge des festen Dibrombenzols.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden unternommen, um den Zusammenhang des festen Dibrombenzols mit einem Phenylendiamin direkt nachzuweisen. Obwohl die Versuche nicht zu dem ursprünglich erstrebten Resultate führten, so haben dieselben doch in mancher Beziehung interessante Resultate ergeben.

Den Weg, um die beiden an und für sich des doppelten Austausches nicht fähigen Bromatome des Dibrombenzols durch NH_2 Gruppen zu ersetzen, zeigte die interessante Beobachtung von Walker und Zincke (d. Ber. V. S. 114), wonach die Monobrommononitrobenzole beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Nitraniline übergeführt werden; es war zu erwarten, dass das nitrirte Dibrombenzol bei gleicher Behandlung ein nitrirtes Phenylendiamin liefern werde, welches wir mit dem nitrirten Abkömmling eines der drei bekannten Phenylendiamine identificiren zu können hofften. Der Versuch hat indessen ein anderes eigenthümliches und unerwartetes Resultat ergeben.

Einwirkung von Ammoniak auf Nitrodibrombenzol.

Schön krystallisirtes Dibrombenzol wurde durch Kochen mit rauchender Salpetersäure nitriert, und das Nitroprodukt C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} Br \\ NO_2 \\ Br \end{array} \right.$ in