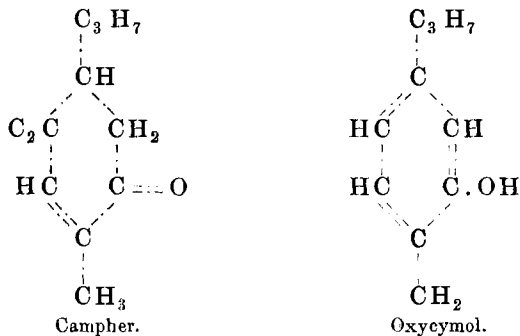


Somit ist auch das Kümmelöl gleich von Anfang in den Kreis der Untersuchung zu ziehen; dann, neben den Umwandlungs- und Zersetzungsprodukten des Camphers, zahlreiche, namentlich in ätherischen Oelen vorkommende Körper mit 10 Kohlenstoffatomen im Molekül.

253. A. Fleischer und Aug. Kekulé: Oxycymol aus Campher.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Um thatsächliche Belege für die im Vorhergehenden skizzierte Theorie des Camphers und seiner Derivate zu gewinnen haben wir es für geeignet gehalten zunächst die Einwirkung des Jods auf den Campher zu untersuchen. Wir dachten uns, das Jod werde zunächst dem erweiterten Benzolring Wasserstoff entziehen und so ein zweites Kohlenstoffpaar in dichtere Bindung bringen; dann könnte, unter Mitwirkung der Jodwasserstoffsäure der doppelt gebundene Sauerstoff sich aufrichten und gleichzeitig ein drittes Kohlenstoffpaar in dichtere Bindung treten, damit wäre der Campher in Oxycymol umgewandelt:



Als Zwischenprodukt hätte vielleicht ein Körper von der empirischen Zusammensetzung des Carvols entstehen können, aber es schien von vornherein zweifelhaft, dass ein solches Zwischenprodukt sich werde feststellen lassen.

Bei Durchsicht der einschlagenden Literatur fanden wir, dass die Einwirkung des Jods auf Campher schon 1842 von Claus¹⁾ (in Kasan) studirt worden ist. Er erhielt neben Camphin, Colophen und Camphoretin eine kleine Menge eines gelben in Alkali löslichen Oeles von dem Kreosot ähnlichen Geruch, welches er deshalb als Camphokreosot bezeichnete. Er so wenig wie Schweizer²⁾, der bald nach-

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie XXV, 264.

²⁾ Journ. f. pr. Chemie XXVI, 118.

her den Versuch wiederholte, konnte das Camphokreosot in einer zur Analyse hinreichenden Menge gewinnen.

Wir haben es für nöthig gehalten zunächst den Versuch von Claus genau nach seinen Vorschriften zu wiederholen. Obgleich wir wiederholt sehr beträchtliche Mengen von Campher in der vorgeschriebenen Weise behandelten, erhielten wir doch nur minimale Mengen eines Körpers von den beschriebenen Eigenschaften. Durch Modification des Verfahrens gelang es uns endlich die Ausbeute sehr beträchtlich zu erhöhen. Die besten Resultate wurden erzielt, als wir in folgender Weise verfahren. Campher wurde mit etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Jod längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt; dann wurde abdestillirt, bis ein in die Dämpfe eingesenktes Thermometer etwa 170° zeigte; jetzt wurde der Destillationsrückstand mit starker Natronlauge behandelt, die alkalische, von einer harzartigen Materie getrennte Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und nachher das in dem Alkali gelöste Phenol durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschieden. Durch Destillation wurde ein farbloses etwas dickflüssiges Oel erhalten, welches selbst bei -25° nicht erstarrte, sondern nur dickflüssiger wurde und bei $231^{\circ} - 232^{\circ}$ überdestillirte. Der Körper besitzt einen phenolartigen Geruch, ist in Alkalien löslich und wird durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden; beim Erhitzen stösst er höchst stechend riechende Dämpfe aus. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{14}O$.

Obgleich kaum daran gezweifelt werden konnte, dass die Substanz ein dem Cymol entsprechendes Phenol sei, so haben wir es doch für nöthig gehalten dies vollständig festzustellen. Wir haben daher eine gewisse Menge in der bekannten Weise mit fünffach-Schwefelphosphor behandelt und das Destillat durch Schütteln mit Natronlauge in einen Kohlenwasserstoff und ein geschwefeltes Phenol geschieden. Der Kohlenwasserstoff erwies sich als Cymol; er destillirte bei $174^{\circ} - 175^{\circ}$ und gab bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Säure von dem Ansehen und dem Schmelzpunkt der gewöhnlichen Toluylsäure, aus welcher durch weitere Oxydation mittelst chromsauren Kalis und Schwefelsäure Terephtalsäure erhalten werden konnte. Der in Natron lösliche Theil des Produktes wurde mittelst Salzsäure abgeschieden und durch Destillation gereinigt. Er konnte leicht als identisch mit dem aus Campher bei Einwirkung von Schwefelphosphor direkt entstehenden und von Flesch ¹⁾ vor Kurzem beschriebenen Thiophenol erkannt werden. Er kochte bei $234^{\circ} - 235^{\circ}$, und gab mit Quecksilberoxyd, mit Quecksilberchlorid und mit Silbernitrat, wie wir uns durch vergleichende Studien überzeugen konnten, genau dieselben charakteristischen Metallverbindungen. Dem von Flesch in Betreff

¹⁾ Diese Berichte 1873, S. 478.

dieser Verbindungen Angegebenen wollen wir ergänzend beifügen, dass das mit überschüssigem Silbernitrat entstehende Doppelsalz sich als weisser gelatinöser Niederschlag ausscheidet, das sich bald in glänzende Blättchen umwandelt.

Die Bildung dieses Thiocymols zeigt, dass das aus Campher durch Jod entstehende Oxycymol die Hydroxylgruppe an demselben Ort enthält, welchen in dem aus Campher durch Schwefelphosphor dargestellten Thiocymol der Schwefelwasserstoffrest einnimmt. Andererseits schien es schon den äusseren Eigenschaften nach wahrscheinlich, dass unser Oxycymol mit dem von Pott¹⁾ und von H. Müller²⁾ aus Cymolsulfosäure dargestellten Cymolphenol identisch sei, und die von Roderburg³⁾ vor Kurzem mitgetheilten Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Dass auch das aus Kümmelöl darstellbare Carvacrol nichts Anderes ist als dasselbe Oxycymol, werden wir in einer folgenden Mittheilung ausführlicher erörtern.

Wir wollen schliesslich noch erwähnen, dass wir als Nebenprodukt der Einwirkung von Jod auf Campher u. a. auch ein Additionsprodukt des Camphers mit Jodwasserstoffsäure beobachtet haben. Wird nämlich das Rohprodukt der Einwirkung von Jod auf Campher, wie oben angegeben, der Destillation unterworfen, so destillirt eine reichliche Menge eines Kohlenwasserstoffs ab (Camphin von Claus), den wir bis jetzt nicht näher untersucht haben, gleichzeitig entweicht viel Jodwasserstoff. Ueber Nacht erstarrte dieses Destillat zu einem Krystallbrei. Die Krystalle rauchen stark an der Luft und sind ausnehmend zerfliesslich. Die Analyse der durch Abpressen möglichst gereinigten Substanz zeigte, dass sie ein Additionsprodukt von 1 Mol. Campher mit 1 Mol. Jodwasserstoff ist.

254. Fr. Landolph. Ueber Derivate des Cymols.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Th. Zincke.)

(Eingegangen am 14. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Fortsetzung der in diesen Berichten S. 267 mitgetheilten Untersuchungen über Camphercymol, sind von Hrn. Landolph noch verschiedene Versuche angestellt worden, deren Resultate ich hier kurz zusammenstellen will. Diese Versuche betreffen wesentlich die Nitroderivate und sind kürzlich im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. Fittica (vergl. die folgende Abhandlung) gelegentlich

¹⁾ Diese Ber. II, S. 121.

²⁾ *ibid.* II, S. 130.

³⁾ *ibid.* VI, S. 669.