

288. E. Mylius: Ueber ein Oxydationsprodukt des Caryophyllins.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXIV.)

(Eingegangen am 1. August.)

Die Aufmerksamkeit, welche von vielen Chemikern der Camphergruppe zugewendet wird, veranlasste mich zu der Untersuchung des Caryophyllins, einer als Isomeres des Camphers angesehenen Substanz. Ich hoffte dadurch zu Thatsachen zu gelangen, welche für die Kenntniss des Camphers selbst Interesse bieten möchten. Ist es mir nun auch nicht gelungen, Resultate in der erwähnten Richtung zu erzielen, so sehe ich mich doch veranlasst, die bisher ermittelten Thatsachen zu veröffentlichen, um etwaigen Begegnungen auf dem zu bearbeitenden Felde vorzubeugen.

Caryophyllin ist bekanntlich ein in den Gewürznelken vorkommender krystallisirter Körper, dessen empirische Formel nach übereinstimmenden Angaben von Dumas, Mylius, Muspratt, Gerhardt $C_{10}H_{16}O$ ist. Diese Substanz sublimirt nach Muspratt erst bei einer Temperatur von 285° , während Campher, seine wahren Isomere und im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ihm nahestehende Körper bei etwa 225 — 250° destilliren. Es ist daher kaum anzunehmen, dass die Moleculargrösse des Caryophyllins der des Camphers gleich ist. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Formel des Caryophyllins $C_{20}H_{32}O_2$ ist.

In der Absicht durch Darstellung von Derivaten des Caryophyllins für diese Annahme weitere Stützen zu suchen, wurde der Versuch gemacht, das Caryophyllin zu nitriren. Die hierzu verwendete Substanz verdankte ich der Güte meines Vaters, welcher dieselbe dargestellt hatte. Ihre Eigenschaften wurden übereinstimmend mit den Angaben früherer Autoren gefunden, nur erwies sich reines Caryophyllin in Alkalien vollständig unlöslich. Um die Reinheit des zu verwendenden Materials festzustellen, wurde eine Verbrennung ausgeführt, welche ergab

Theorie.	Versuch.
78.96 C	78.69 C
10.52 H	10.50 H

Reines Caryophyllin wurde in rauchende Salpetersäure eingetragen, welche durch kaltes Wasser ohne besondere Sorgfalt gekühlt wurde. Es löste sich unter bedeutender Wärmeentbindung und Entwicklung von Stickstoffoxyd, bis die Flüssigkeit einen gewissen Concentrationsgrad erreicht hatte, bei welchem plötzlich die Bildung von Krystallen begann. Binnen kurzer Frist war die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Die ausgeschiedenen mikroskopischen Krystalle waren von weisser Farbe, nadelförmig und zu pinselförmigen Büscheln vereinigt. Sie wurden durch Absaugen mittelst der Sprengel'schen Pumpe auf

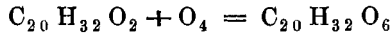
einem mit einer Glaskugel verstopften Trichter von dem grössten Theil der überschüssigen rauchenden Salpetersäure befreit, mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. gewaschen, in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt, in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt, und letzteres Verfahren noch 2—3mal wiederholt. Aus der abgesaugten Salpetersäure wurden durch Vermischen mit Wasser, Waschen der ausgeschiedenen weissen Flocken und weitere Reinigung in der oben angegebenen Weise noch weitere Mengen derselben Substanz erhalten.

Der so gewonnene Körper, das einzige Produkt der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Caryophyllin, war frei von Stickstoff und besass die Eigenschaften einer Säure. Alle Versuche, diese Säure aus indifferenten Lösungsmitteln zu krystallisiren, blieben erfolglos. Sie war nur aus rauchender Salpetersäure in Krystallen zu erhalten. Aus andern Lösungsmitteln schied sie sich sowohl beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen als beim freiwilligen Verdunsten in amorphem Zustande aus. Sie löste sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Wässerige Alkalien nahmen sie schnell mit gelber Farbe auf. Die so erhaltenen Salzlösungen schäumten fast so stark wie Seifenwasser. Anfangs geschmacklos löste sie sich allmählig in dem alkalischen Speichel, so dass ihr bitterer Geschmack erst nach einiger Zeit hervortrat. Ein bestimmter Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden. Sie sinterte bei etwa 205° zusammen, nachdem schon vorher Bräunung und theilweise Zersetzung eingetreten war.

Bei der Analyse erwies sich die in Rede stehende Substanz als ein Oxydationsprodukt des Caryophyllins, wie folgende analytische Zahlen, deren jede aus dem Produkt erneuter Darstellung gewonnen worden ist, zeigen:

										Theorie.									
										$C_{20}H_{32}O_6$			$C_{20}H_{30}O_6$						
										C_{20}	240	65.22	C_{20}	240	65.58				
										H_{32}	32	8.69	H_{30}	30	8.19				
										O_6	96	26.09	O_6	96	26.23				
										368	100.00	366	100.00						
										Versuch.									
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.										
64.69	64.39	66.53	65.73	65.66	64.85	65.06	65.30	65.07	64.58										
8.45	8.34	8.45	8.47	8.82	9.05	8.77	8.93	9.00	8.88										
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
										Mittel.									
										65.18 C									
										8.71 H									

Aus vorstehenden Analysen scheint hervorzugehen, dass die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Caryophyllin entstandene Säure die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_6$ besitzt, also einfach nach der Gleichung



entstanden ist. Bei der Schwierigkeit jedoch, die Substanz zu reinigen und den so wenig charakteristischen Eigenschaften wäre immerhin noch denkbar, dass die Zusammensetzung der Säure durch die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$ repräsentirt würde. Weitere Versuche, unter diesen beiden Formeln die wahre herauszufinden, sind noch auszuführen.

Von Salzen der in Rede stehenden Säure, welche mit dem Namen Caryophyllinsäure bezeichnet werden mag, sind folgende dargestellt und analysirt worden:

Caryophyllinsaures Natron. Caryophyllinsäure zersetzt kohlen-saures Natron bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise, dass neben caryophyllinsaurem Natron Natriumbicarbonat entsteht. Beim Kochen dagegen wird Natriumcarbonat unter Entweichen der Kohlensäure von Caryophyllinsäure vollständig zerlegt. Die entstandene gelbe Lösung von caryophyllinsaurem Natron schäumt beim Schütteln wie Seifenlösung und besitzt einen bitteren Geschmack. Um das Salz von einem Ueberschusse von Natriumcarbonat zu befreien, wurde die Lösung im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, filtrirt und abermals verdampft. Das zurückbleibende caryophyllinsäure Natron liess sich leicht zu einem nicht zusammenballenden, beweglichen Pulver zerreiben, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

Theorie für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Na}_2\text{O}_6$ 11.16 Na	Versuch.	
	I.	II.
	10.94 Na	11.27 Na

Caryophyllinsaures Silberoxyd. Dargestellt durch Fällung des Vorhergehenden mittelst Silbernitrat in wässriger Lösung bildet es ein amorphes gelbes Pulver, welches beim Trocknen braun wird. Das bei 110° getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

	Theorie für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Ag}_2\text{O}_6$		Versuch.			
	I.	II.	III.	IV.		
C_{20}	240	41.24	—	—	41.73	42.57
H_{30}	30	5.15	—	—	5.24	5.17
Ag_2	216	37.11	36.66	36.97	37.02	36.30
O_6	96	16.50	—	—	—	—
	582	100.00				

Caryophyllinsaurer Baryt. Durch Fällen des Natronsalzes mittelst Chlorbaryum wurde ein gelbliches Barytsalz erhalten, welches sich beim Erwärmen oder Reiben ausserordentlich electricisch zeigte, sodass es nach allen Seiten auseinander stob. Es war unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zur Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{BaO}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Bei 120—125° verlor es 5.00 H_2O und 4.72 H_2O , während die angeführte Formel 5.05 pCt. verlangt. Die Verbrennung lieferte die Zahlen

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₂₀	240	45.28	45.51 C	45.59 C
H ₃₃	33	6.23	6.76 H	6.53 H
O _{7½}	120	22.64	—	—
Ba	137	25.85	—	—
	530	100.00		

Ist es bei der Abweichung der beiderseitigen physikalischen Eigenschaften auch nicht wahrscheinlich, dass das Caryophyllin dem Campher in der Zusammensetzung nahe steht, so zeigt es, wie aus dem Gesagten hervorgeht, doch darin einige Aehnlichkeit mit demselben, dass es durch Salpetersäure zu einer Säure oxydirt wird, welche freilich von den aus Campher entstehenden Säuren in Eigenschaften und Zusammensetzung sehr verschieden ist. Resultate weiterer Versuche mit Caryophyllin und Caryophyllinsäure hoffe ich später der Gesellschaft vorlegen zu können.

289. Julius Strakosch: Ueber Nitro- und Amidobenzylamide.

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

In einer früheren Arbeit „Ueber einige Derivate des Benzylamins“ habe ich die Hoffnung ausgesprochen, dass es mir gelingen werde, durch Reaction zwischen Nitrobenzylchlorid und Ammoniak und hierauf folgende Reduction der entstandenen Nitrobenzylamine Basen zu gewinnen, welche sich vom Toluol in der Weise ableiten, dass sie Ammoniakreste gleichzeitig im Benzolkern und in der Seitenkette enthalten. Wie ich im Folgenden zeigen werde, ist mir die Darstellung solcher Körper in der That gelungen.

Bevor ich jedoch auf den angedeuteten Gegenstand selbst komme, mögen noch einige Details über die Darstellung des zu den Versuchen erforderlichen Materials, des Nitrobenzylchlorids, Platz finden. Die vortheilhafteste Darstellungsmethode dieses Körpers ist folgende:

Zu rauchender Salpetersäure, welche auf -15° abgekühlt ist, setzt man tropfenweise Benzylchlorid, bis die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe angenommen hat. Hierauf giesst man in kaltes Wasser, wäscht den ausgeschiedenen Brei wiederholt mit Wasser, presst die Flüssigkeit ab und krystallisirt das Nitrobenzylchlorid aus Alkohol um.

Versuche, welche gemacht wurden, Nitrobenzylchlorid durch alkoholisches Ammoniak in Nitrobenzylamin zu verwandeln, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Erst bei 100° fand eine Reaction statt, es schied sich Chlorammonium aus, und die Flüssigkeit wurde braun. Die durch Alkali abgeschiedenen Basen waren harzartige