

Giebt das bei 140° schmelzende Diamidobenzol oder das diesem entsprechende, bei 146° schmelzende Nitranilin oder das bei 125° schmelzende Nitrobrombenzol, welche nicht in die Resorcinreihe gehören, Paraoxybenzoesäure (wie ich glaube) — oder kann Dinitrobrombenzol (Schm. 72°) in Dinitrotoluol (Schm. 71°) verwandelt werden, so müssen meine Thesen noch mehr bekräftigt erscheinen.

Frankfurt a. M., 9. Januar 1874.

#### Nachschrift.

Im Begriff, diese Abhandlung der Post zu übergeben, empfangen Sie ein Schreiben von Herrn C. Wurster in Zürich vom gestrigen Datum folgenden Inhalts:

„Wie mir Hr. Professor Weith mittheilte, sind Sie damit einverstanden, mir die Ueberführung des Dinitrotoluols resp. der Dinitrobenzoesäure in Phenylendiamin zu überlassen. Ich bin im Gange der Arbeit schon ziemlich vorgeschritten; nur ist die Darstellung der Dinitrobenzoesäure mit grosser Mühe und Gefahr verbunden, da, wenn man unter Druck arbeitet, die meisten Röhren zerspringen. Auch die Diamidobenzoesäure ist nicht sehr angenehmer Natur, da dieselbe in Wasser und verdünnter Essigsäure sehr leicht löslich ist, sich also nicht leicht isoliren lässt.

Wie Ihnen Hr. Professor Weith vielleicht schon angedeutet hat, bin ich bei meinen Untersuchungen über Dibrombenzole zu ganz interessanten Resultaten gelangt, welche vollständig mit Ihren Ansichten übereinstimmen; ich will Sie hier mit der Aufzählung derselben nicht belästigen, jedenfalls aber ist Dinitrobenzol 1, 3, und bin ich überzeugt, dass ich aus Dinitrotoluol das gewöhnliche Nitranilin erhalten werde.“

Dieser Brief hat mir grosse Freude bereitet. Haltlose Einwände gegen meine Thesen werden mir wohl fernerhin nicht mehr vorkommen.

Frankfurt a. M., 10. Januar 1874.

#### 19. A. Faust und J. Homeyer: Ueber Eucalyptol.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte Cloez <sup>1)</sup> eine Untersuchung über Eucalyptol, dem Hauptbestandtheile des ätherischen Oeles von *Eucalyptus globulus*. Cloez hat zu dessen Darstellung dieses Oel der

<sup>1)</sup> Compt. rend. 70, 687. Ann. Chem. u. Pharm. 154, 372. Diese Ber. III, 418.

Destillation unterworfen; es begann — nach Cloez l. c. — gegen  $170^{\circ}$  an zu sieden, das Thermometer stieg rasch auf  $175^{\circ}$  und blieb hier stationär, bis etwa die Hälfte des Oeles überdestillirt war; ein anderer Theil des Oeles ging bei  $188$ — $190^{\circ}$  über und war ein Gemenge mehrerer Produkte; endlich erhielt Cloez bei weiterem Destilliren eine kleine Menge einer oberhalb  $200^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit.

Das zwischen  $170$ — $178^{\circ}$  Uebergegangene hat Cloez mit festem Kalihydrat, dann mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und darauf die Flüssigkeit nochmals destillirt. Cloez erhielt so eine sehr bewegliche, farblose, angeblich regelmässig bei  $175^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, welche er Eucalyptol nennt, ihr die Formel  $C_{12}H_{20}O$  giebt, und die er, nach ihrer Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften, als ein Homologes des Kamphers betrachtet.

Wir haben nach diesen Angaben von Cloez aus drei Kilo Eucalyptusöl Eucalyptol dargestellt. Je 1000 Gramm wurden auf einmal destillirt. Das Thermometer stieg rasch auf  $175^{\circ}$ , und es destillirten bis  $180^{\circ}$  450 Grm. über. Von  $180$ — $183^{\circ}$  destillirten 225 Grm., von  $183$ — $186^{\circ}$  62 Grm., von  $186$ — $200^{\circ}$  90 Grm. über. Der Rest ging zwischen  $200$ — $245^{\circ}$  über, und es hinterblieb ein harziger Rückstand, der etwa 50 Grm. wog.

Die 827 Grm., welche bis  $186^{\circ}$  übergegangen waren, wurden vereinigt weiter fractionirt und dadurch in drei Theile zerlegt. Ein sehr kleiner Theil hiervon siedete bei etwa  $156^{\circ}$ , der Hauptbestandtheil zwischen  $174$ — $180^{\circ}$ , und der Rest ging über  $200^{\circ}$  über. Den ersten und letzten Theil werden wir später beschreiben und heute nur über den mittlern Theil, das sog. Eucalyptol, berichten.

Der zwischen  $174$ — $180^{\circ}$  siedende Theil wog 600 Grm. und wurde sehr oft für sich fractionirt. Der grösste Theil davon siedete zwischen  $171$ — $174^{\circ}$ ; aber gegen das Ende stieg das Thermometer stets bis  $180^{\circ}$  und darüber. Es war unmöglich, trotz der grossen Menge Material, welche wir besaßen, durch fractionirte Destillation auf einen festen Siedepunkt zu kommen. Wir behandelten jetzt dieses Destillat mit gestossenem Kalihydrat, wobei es sich etwas bräunte, und destillirten es schliesslich darüber ab. Hierbei ging es ziemlich constant zwischen  $171$ — $174^{\circ}$  über, und bei  $178^{\circ}$  war Alles übergegangen. Wurde dieses Destillat nun weiter für sich, ohne Kalihydrat, destillirt, so ging allerdings das Meiste zwischen  $171$ — $174^{\circ}$  über; allein gegen das Ende stieg das Thermometer höher, und zwar um so höher, je öfter das Eucalyptol für sich destillirt wurde. Nur durch Behandeln des Eucalyptols mit Natrium und Destilliren über Natrium gelang es uns, auf einen festen Siedepunkt zu kommen. Natrium wurde von dem Eucalyptol wenig verändert und blieb in einem verschlossenen Glase sehr bald ganz blank darin. Dieses Verhalten des Eucalyptols gegen Natrium war für einen Körper, der nach Cloez Sauerstoff enthalten soll, sehr auffällig.

Das sog. Eucalyptol siedet über Natrium bei 171—174°. In absolutem Alkohol, Aether und Chloroform ist es in allen Verhältnissen löslich; es löst sich in etwa 15 Theilen 90gräd. Alkohol. Es hat den Geruch eines feinen Terpens, und das weitere Verhalten des Eucalyptols zeigte, dass es auch vorzugweise ein Terpen ist. Einige Tropfen davon mit Jod versetzt, verpuffen. An der Luft absorbiert es mit grosser Begierde Sauerstoff und verharzt. Auf dieser grossen Begierde, Sauerstoff zu absorbiren und zu verharzen beruht es auch, dass der Siedepunkt desselben, bei wiederholten Destillationen für sich, immer höher steigt, und dass es durch bloss fractionirte Destillation nicht möglich ist, einen constanten Siedepunkt zu bekommen. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, bräunt es sich unter starker Erwärmung; setzt man Wasser zu, so scheidet sich auf der Oberfläche eine dicke, zähe Masse aus. Alles dies sind die Eigenschaften der Terpene.

Kocht man Eucalyptol mit Salpetersäure von 1.4 sp. G., die vorher mit 2 Theilen Wasser verdünnt ist, am aufrechten Kühler, so erhält man Paratoluylsäure und Terephthalsäure. Wir erhielten so aus 10 Grm. Eucalyptol 2.8 Grm. Paratoluylsäure von 178° Schmelzp. und 0.8 Terephthalsäure.

Bei der Elementaranalyse des Eucalyptols erhielten wir folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>10</sub>	88.23	C 88.74
H <sub>16</sub>	11.77	H 11.48.

Der gefundene Kohlenstoff war für ein Terpen zu hoch, der gefundene Wasserstoff dafür zu niedrig. Das Terpen musste hiernach noch einen andern wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoff von gleichem Siedepunkt beigemischt enthalten. Um diesen Kohlenwasserstoff zu erhalten, polymerisirten wir das Eucalyptol mit Schwefelsäure, die mit dem vierten Theile Wasser verdünnt war, nach der Methode von Beilstein. Nach drei Tagen, während welcher Zeit wir diese Mischung oft geschüttelt und erwärmt hatten, verdünnten wir sie mit viel Wasser und destillirten das Gemisch direct. Dieses Verfahren ist bequemer, als jenes, welches die ausgeschiedenen Produkte sammeln, trocknen und für sich destilliren lässt. — Mit den Wasserdämpfen ging ein Oel über, welches gesammelt und durch Chlorcalcium getrocknet wurde. Dieses Oel wurde durch obige Schwefelsäure nicht mehr verändert. Concentrirte Schwefelsäure färbte sich damit, nachdem es über Natrium destillirt war, schwach gelblich. Beim wiederholten Destilliren über Natrium siedete es constant bei 173—174° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung des Cymols. Zur weitem Bestätigung, dass dieser Kohlenwasserstoff Cymol war, haben

wir die Sulfosäure davon dargestellt und diese in das charakteristische, glänzende cymolsulfosaure Barium übergeführt, welches die Zusammensetzung  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$  und die Eigenschaften besass, welche Beilstein und Kupffer kürzlich beschrieben haben<sup>1)</sup>.

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass das Eucalyptol von Cloez nichts Anderes ist, als ein Gemenge eines Terpens mit Cymol.

Ob die Paratoluylsäure und Terephthalsäure, welche wir bei der Oxydation des sog. Eucalyptols mit verdünnter Salpetersäure erhalten haben, nur von dem Cymol her stammt, oder ob auch das Eucalypten — wie wir dieses Terpen nennen wollen — jene Säuren giebt, müssen wir unentschieden lassen, da eine Isolirung des Eucalyptens von dem beigemengten Cymol, wegen ihrer gleich hochliegenden Siedepunkte, unmöglich ist. Uebrigens glauben wir nicht, dass mehr als 30 pCt. Cymol in dem sog. Eucalyptol enthalten sind. Unsere Analysen stimmen für ein Gemenge von  $1C_{10}H_{14}$  mit  $2C_{10}H_{16} = C_{30}H_{46}$ . Ber. C 88,67, H 11,33. Gef. C 88,74, H 11,48.

Wir haben diese Arbeit etwas ausführlicher gefasst, weil in neuerer Zeit die Blätter und das ätherische Oel von *Eucalyptus globulus* eine grosse Rolle in der Medicin spielen.

Göttingen, 12. Januar 1874.

## 20. A. Pinner: Zersetzung des Dichlorallylens zu Acrylsäure.

(Eingegangen am 16. Januar.)

Eine Notiz der HH. O. Wallach und A. Böhringer im letzten Hefte dieser Berichte (VI, 1539) veranlasst mich, aus einer ausführlichen Untersuchung über Chrotonchloral und seine Derivate, mit welcher ich seit längerer Zeit beschäftigt bin, schon jetzt eine vor einem Jahre ausgeführte Reaction zu veröffentlichen.

Um die Stellung der Chloratome im Dichlorallylen ( $C_3H_2Cl_2$ ), welches sehr beständig ist, zu erforschen, habe ich für die beiden Cl Hydroxyl zu substituiren gesucht, und es ist mir auch gelungen, eine Zersetzung des Dichlorallylens nach dieser Richtung hin zu bewirken. Wird nämlich  $C_3H_2Cl_2$  48 Stunden lang mit Wasser bei ca.  $180^\circ$  digerirt, so löst es sich vollständig auf, und das Wasser wird stark salzsäurehaltig. Die saure Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, vom gefällten Chlorsilber abfiltrirt und vorsichtig neutralisirt. Dadurch entstand ein weisser Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt in langen Nadeln, ähnlich dem essig-

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 1182. Ann. Chem. u. Pharm. 170, 288.