

Ob, wie Myers am Schlusse seiner Mittheilung über arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas vermuthet, das im normalen Thierkörper aufgefundene Arsen auf den Gehalt des bei der Abscheidung benutzten Schwefelwasserstoffgases an Arsenwasserstoffgas zurückzuführen sei oder nicht, wage ich nicht zu entscheiden; bei objectiver Abwägung des „pro und contra“ gegeneinander wird man sich jedoch nicht verhehlen können, dass die Möglichkeit dieser Abstammung des gefundenen Arsens nicht ausgeschlossen ist.

59. K. Preis und B. Raymann. Ueber Einwirkung von Jod auf aromatische Verbindungen mit langen Seitenketten.

(Eingegangen am 7. Februar 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Einwirkung von Jod auf verschiedene Terpentinsorten wurde schon früher zu wiederholten Malen (Kekulé, Oppenheim und S. Pfaff) untersucht und die Bildung bedeutender Mengen von Cymol constatirt. Als wir gelegentlich eine in dieser Richtung nicht untersuchte Terpentinsorte ¹⁾ mit Jod behandelten, traten Erscheinungen auf, welche ein eingehenderes Studium dieser Reaction wünschenswerth erscheinen liessen. Im Verlaufe der einschlägigen Arbeiten versuchten wir auch die Einwirkung von Jod auf Terpentinsöl bei höheren Temperaturen in geschlossenen Röhren und gelangten zu folgenden Resultaten.

Fällen handelt es sich nur um sehr kleine Mengen zu fällender Substanz, die ebenso sicher durch die äquivalente Menge Gas, als durch die hundertfache ausgefällt werden können.“ — Bei aller Anerkennung der Verdienste Mohr's und der Reife seines Urtheile bekundet diese Ansicht, vorausgesetzt, dass unter „Flüssigkeit“ die bei der Zerstörung der Objecte mittelst Salzsäure und chloresurem Kalium resultirende Lösung verstanden wird, denn doch eine geringe Kenntniss der thatsächlichen Verhältnisse. Wer sich praktisch mit gerichtlichen Untersuchungen beschäftigt hat, dem kann es nicht entgangen sein, dass in der Regel eine äquivalente Menge von Schwefelwasserstoff zur Ausfällung der Metalloxyde aus der Flüssigkeit weitaus unzulänglich ist, dass man oft erst durch stundenlanges Einleiten die Flüssigkeit mit dem Gase sättigen kann, ja, dass häufig die gesättigte Flüssigkeit nach einigem Stehen an einem mässig warmen Orte keinen freien Schwefelwasserstoff mehr enthält. Der Grund hierfür scheint mir in einem Gehalte der Flüssigkeit an bei der „Zerstörung“ sich bildenden Körpern zu liegen, die durch Schwefelwasserstoff chemisch verändert werden. Es ist eine bekannte Thatsache, dass meistens bei der Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, auch wenn dieselbe keine fällbaren Metallverbindungen enthält, ein Niederschlag entsteht, und dass dieser u. A. grosse Mengen freien Schwefels enthält. Neuerdings wurde bei Uebungsanalysen wiederholt in meinem Laboratorium beobachtet, dass die aus der Zerstörung von Fleisch oder Gemüse sich ergebende, saure Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammoniak eine reichliche Menge von Chloroform fallen liess, woraus man wohl den Schluss ziehen darf, dass sich Chloralhydrat bei der Zerstörung gebildet hatte.

¹⁾ Dasselbe wurde als „Wiener-Neustädter Terpentinsöl“ von der Prager Firma Rössler bezogen und zu den Untersuchungen speciell der bei 152—154° destillirende Hauptbestandtheil nach vorhergehender Behandlung mit Natronlauge behufs Entfernung etwa anwesender Harze etc. verwendet.

Nach 12—14stündigem Erhitzen von Terpentinöl mit der halben Gewichtsmenge Jod bei 230—250° C. entströmen den geöffneten Röhren ausser Jodwasserstoff grosse Mengen brennbarer Gase. Obgleich die Natur derselben wegen augenblicklichen Mangels an Apparaten bisher nicht mit voller Sicherheit ermittelt werden konnte, lässt sich nach einigen vorläufigen Versuchen fast mit Gewissheit behaupten, dass dieselben der Methanreihe angehören. — Die Röhren enthielten dunkle, schmierige Substanzen, grösstentheils aus Jod bestehend, und eine Flüssigkeit, welche nach dem Geruch als den aromatischen Kohlenwasserstoffen angehörend erkannt wurde. Der Röhreninhalt wurde mit Natronlauge geschüttelt, die Kohlenwasserstoffschicht abgehoben und getrocknet. — Schon unterhalb 70° begann die Flüssigkeit zu sieden, und stieg der Siedepunkt allmählig bis auf 330°, bei welcher Temperatur Zersetzung eintrat. — Die flüchtigen Produkte wurden zu wiederholten Malen mittelst des Linnemann'schen Apparates rectificirt. — Die Hauptmengen destillirten zwischen 155—165° und 180—220°.

Destillat 70—112°. Die Menge dieser Fraction war an und für sich nicht unbedeutend, doch vermochten wir die Natur derselben nicht mit voller Sicherheit zu enträthseln. — Bei den durchgeführten Dampfdichtebestimmungen ergab die Fraction bis 70° ein Molekulargewicht 95.5, Destillat 79 bis 84° — 98.6 und Destillat 108 bis 112°—102. Dem Benzol entspricht ein Molekulargewicht von 78, dem Toluol ein solches von 92. — Behufs eventuellen Nachweises von Toluol wurde Fraction 108—112° mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, dabei schieden sich geringe Mengen einer festen Säure ab, welche bei einer über 300° liegenden Temperatur ohne vorhergehende Schmelzung sublimirte und mithin wahrscheinlich Terephtalsäure ist.

Eine versuchte Bromirung ergab keine befriedigenden Resultate. — Diese Versuche lassen annehmen, dass die Fraction 70—112° kein Benzol und kein Toluol, wahrscheinlich aber Hydrüre von Toluol und Xylol enthalte, welche nach dem Siedepunkte in derselben vorhanden sein können ¹⁾.

Destillat 138—143°. Bei Nitrirung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wurde ein Gemisch langer, farbloser Krystalle und eines flüssigen Reactionsproductes erhalten, welche sich mittelst kalten Alkohols leicht trennen liessen. Die Krystalle lieferten nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol feine Nadeln, welche bei 176° schmolzen. — Die alkoholische Waschflüssigkeit lieferte beim Abdampfen eine syrupartige Substanz, welche selbst nach längerem Stehen nur noch geringe Mengen des krystalli-

¹⁾ Berthelot. Bull. soc. chim. IX, 103. — Wreden, diese Berichte V, 608; VI, 1378.

sirbaren Körpers lieferte. Die Analyse des festen Nitroproduktes ergab:

| | Berechnet | | Gefunden |
|----------------|------------|---------------|----------|
| C ₈ | 96 | 39.83 | 39.56 |
| H ₇ | 7 | 2.91 | 2.87 |
| N ₃ | 42 | 17.43 | — |
| O ₆ | 96 | 39.83 | — |
| | <u>241</u> | <u>100.00</u> | |

Eine zweite Probe wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt und das ausgeschiedene, pulverige Produkt mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrate schieden sich beim Erkalten farblose Nadeln ab; in Ammoniak gelöst und mit Chlorbarium versetzt, lieferten dieselben ein lösliches Bariumsalz. Die daraus abgeschiedene Säure war schmelz- und sublimirbar, ist mithin Isophthalsäure. Der in heissem Wasser unlösliche, nur geringe Theil des ursprünglichen Säuregemisches gab, in Ammoniak gelöst, ein unlösliches Bariumsalz. Die abgeschiedene Säure liess sich ohne vorhergehende Schmelzung sublimiren und ist deshalb Terephtalsäure.

Die angeführten Beobachtungen berechtigen zu dem Schlusse, dass den Hauptbestandtheil der Fraction 138—143° Xylol und zwar vorwiegend Metaxylol neben wenig Paraxylol bildet.

Destillat 155—165°. Ein Theil der Fraction wurde unter Zusatz von Jod mit Brom behandelt; dabei schieden sich nur feste Bromprodukte ab. — Dieselben lösen sich nur schwierig in kochendem Alkohol, leichter in Benzol, schmelzen bei 219° und sublimiren beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung.

Die Analyse ergab:

| | Berechnet | | Gefunden | |
|-----------------|------------|---------------|----------|--------|
| C ₉ | 108 | 30.25 | 29.98 | — |
| H ₉ | 9 | 2.52 | 2.65 | — |
| Br ₃ | 240 | 67.23 | — | 67.02. |
| | <u>357</u> | <u>100.00</u> | | |

Ein weiterer Theil wurde mit verdünnter Salpetersäure (1:4) längere Zeit gekocht, die gebildete Säure enthielt keine Benzoësäure, und ist hiermit die Abwesenheit von Propylbenzolen nachgewiesen.

Eine andere Parthie verarbeiteten wir nach den Jacobsen'schen Angaben auf Sulfamide¹⁾, und konnte in diesen leicht Mesitylen- und Pseudocumolsulfamid nachgewiesen werden.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass Fraction 155—165° Pseudocumol und Mesitylen enthalte.

Die beim Schütteln mit angewärmter Schwefelsäure beobachtete Schwefligsäureentwicklung und Verkohlung werden wahrscheinlich durch

¹⁾ Diese Berichte IX, 256.

die Anwesenheit von Hydrüren ($C_{10}H_{16}$?) verursacht. — Eine speciell bei 162° abgesonderte Fraction ergab eine Dampfdichte von 135.5; $C_{10}H_{16}$ erfordert 136⁰. Dieses $C_{10}H_{16}$ war jedoch kein Terpen, da die Fraction 162° , mit welcher die Dampfdichtebestimmung ausgeführt wurde, mit gewöhnlicher Schwefelsäure keine polymerisirten Produkte lieferte.

Destillat $173-178^{\circ}$. Die Menge desselben war eine auffallend geringe; der Geruch erinnerte entschieden an Cymol, doch gelang ein entscheidender Nachweis desselben nicht. Bei Darstellung der Sulfonsäuren resp. deren Salze vermochten wir das charakteristisch krystallisirende Bariumsalz nicht zu erhalten; an Stelle dessen erhielten wir leicht lösliche, unkrystrallisirbare Substanzen. — Die Analyse ergab:

| | Berechnet | | Gefunden | Berechnet für Cymolhydrür ¹⁾ | |
|----------|-----------|--------|----------|---|--------------|
| C_{10} | 120 | 89.55 | 88.11 | 88.23 | 120 C_{10} |
| H_{14} | 14 | 10.45 | 11.65 | 11.77 | 16 H_{16} |
| | 134 | 100.00 | 99.76 | 100.00 | 136 |

Destillat $189-193^{\circ}$. Dasselbe lieferte ein nadelförmiges Bromprodukt, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol bei 205° schmolz. Dem ursprünglichen Bromid ist noch ein zweites mit niedrigerem Schmelzpunkt in geringer Menge beigemischt, doch genügte das vorhandene Material nicht für die weitere Bestimmung.

Die Analyse des vorwiegenden Bromderivates ergab:

| | Berechnet | | Gefunden | |
|----------|-----------|--------|----------|--------|
| C_{11} | 132 | 34.29 | 34.19 | — |
| H_{13} | 13 | 3.38 | 3.49 | — |
| Br_3 | 240 | 62.33 | — | 62.94. |
| | 385 | 100.00 | | |

Der in dieser Fraction vorwiegende Kohlenwasserstoff ist mithin ein Benzolderivat mit C_{11} . Vom Laurol ²⁾ weicht derselbe im Schmelzpunkte des Bromides ab, und behalten wir uns weitere Untersuchungen über die Natur desselben vor.

Bei der Dampfdichtebestimmung wurde das Molekulargewicht = 146.7 gefunden; $C_{11}H_{16}$ erfordert 148.

Von 193° an stieg bei der Destillation die Temperatur stetig, und war es unmöglich, irgend welche Fraction von einigermassen constantem Siedepunkte abzuscheiden.

Wir benutzten den bei $270-300^{\circ}$ destillirenden Antheil zu einer Elementaranalyse.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|----------|-----------|--------|----------|--------|
| C_{10} | 120 | 88.24 | 88.18 | 88.28 |
| H_{16} | 16 | 11.76 | 10.10 | 10.51 |
| | 136 | 100.00 | 98.28 | 98.79. |

¹⁾ C. Graebe. Diese Berichte V, 681.

²⁾ Fittig, Köbrich u. Jilke. Ann. d. Ch. u. Pharm. 145, 150.

Die Analysen stimmen annähernd mit der Formel $C_{10}H_{16}$ überein, und sind mithin diese Kohlenwasserstoffe Polyterpene; man sieht jedoch gleichzeitig, dass dieselben sauerstoffhaltig sind.

Soweit reichen unsere bisherigen Untersuchungen über die Einwirkung von Jod auf Terpentinöl bei höheren Temperaturen und unter Druck.

Der nächstliegende Gedanke zur Erklärung dieser Reaction, bei welcher nur äusserst geringe Mengen von Cymol entstehen, lag in der Annahme, dass zwar anfangs Cymol entsteht, dieses jedoch unter Einwirkung von Jod und Jodwasserstoff eine weitere Umwandlung erleidet. — Um uns von der Stichhaltigkeit dieser Annahme zu überzeugen, erhitzten wir den bei $175-178^{\circ}$ destillirenden Hauptbestandtheil eines käuflichen, aus Campher dargestellten Cymols mit der halben Gewichtsmenge Jod 10 Stunden bei 250° . — Wiederum wurde, wie bei dem Terpentinöl, die Bildung grosser Gasmengen und Abscheidung von Jod beobachtet; Siedepunkte und Dampfdichten des flüssigen Reaktionsproduktes machen es zweifellos, dass bei diesem Versuche das Cymol in eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe mit wahrscheinlich C_8 bis C_{12} umgewandelt wurde.

Ein besonderes Interesse erweckt die Aehnlichkeit der mitgetheilten Terpentinölreaction mit der von Fittig, Köbrich und Jilke¹⁾ eingehend studirten Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf Campher; in beiden Fällen wird eine Reihe identischer oder verwandter aromatischer Kohlenwasserstoffe neben nur wenig Cymol gebildet. — Es ist möglich, dass auch beim Campher durch Wasserentziehung zuerst Cymol entsteht, welches die weitere Umwandlung in die von Fittig, Köbrich und Jilke nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe erleidet. Nur insoweit besteht ein Unterschied zwischen beiden Reactionen, als beim Terpentinöl die weitere Umbildung des Cymols durch das Miteingreifen des Jods vermittelt wird, während bei dem Fittig'schen Versuche die hohe Temperatur das Hauptagens zu bilden scheint. Bei 250° wird das Cymol in keiner Weise verändert.

Die eigenthümliche Umwandlung des Cymols in der angegebenen Weise, zu deren Erklärung wir eine Reihe weiterer Versuche in Angriff genommen, hat übrigens Aehnlichkeit mit einigen schon früher von anderen Chemikern beobachteten Reactionen. Ruoff²⁾ und Gessner³⁾ beobachteten bei einer erschöpfenden Chlorirung (und Bromirung) aromatischer Kohlenwasserstoffe eine Abspaltung der Seitenketten, welche in Form von Chlorkohlenstoffen wieder zum Vor-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 129.

²⁾ Diese Berichte IX, 1048. 1480.

³⁾ Diese Berichte IX, 1505.

schein kamen. Gustavson¹⁾ hat nachgewiesen, dass bei der Bromirung des Cymols in Anwesenheit von Bromaluminium die längere Seitenkette in Form von Isopropylbromid aus dem ursprünglichen Molekül ausgeschieden wird. In einer späteren Abhandlung²⁾, welche zu einer Zeit erschien, als unsere Arbeit zum grössten Theil schon beendet war, dehnte derselbe Chemiker seine Reaction auch auf Isopropyl- und Propylbenzol aus.

Unsere Reaction ähnelt der eben erwähnten insoweit, als bei derselben eine Lostrennung der längeren Seitenkette gleichfalls stattfindet, dieselbe in unserem Falle jedoch zur Synthese neuer Kohlenwasserstoffe verwendet wird. Der synthetische Theil der Reaction dürfte ausserdem analog sein mit der von Schützenberger³⁾ beschriebenen Bildung von Benzyltoluol bei Einwirkung von Jod auf Toluol bei 256° und der von A. W. Hofmann⁴⁾ entdeckten, interessanten Umlagerung der methylyrten Phenylaminderivate in Amine dem Benzol homologer Kohlenwasserstoffe.

Die bei Terpentinöl und Cymol beobachtete Reaction ist übrigens einer Verallgemeinerung fähig, und haben wir bereits eine grössere Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe und aromatischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen (Thymol, Campher etc.) untersucht und den früher angeführten ähnliche Erscheinungen wiedergefunden und müssen uns weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorbehalten.

60. K. Preis und B. Raymann: Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins.

(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Cholesterin.

Wird entwässertes und gepulvertes Cholesterin in kleinen Portionen auf kalte, rothe, rauchende Salpetersäure gestreut, so schmilzt dasselbe zu öligen, auf der Oberfläche der überschüssigen Salpetersäure schwimmenden Tropfen. Das zum Schlusse der Operation halbflüssige Produkt wird abgehoben, in kaltes Wasser eingetragen, wobei es vollends erstarrt, und schliesslich in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die neue Substanz in Form feiner Nadeln ab. Zum Gelingen der Operation ist es rathsam, die Säure in mehrere Porzellanschalen zu vertheilen und dieselbe jedesmal zu erneuern, sobald obige Verflüssigung nicht mehr eintritt.

1) Bull. soc. chim. XXVIII, 347. Diese Berichte X, 1101.

2) Diese Berichte XI, 1251.

3) Comptes rendus. 75, 1767.

4) Diese Berichte V, 704. 720; VII, 526.