

209. E. A. Letts: Einwirkung von Natrium auf Terpentinhydrochlorat.

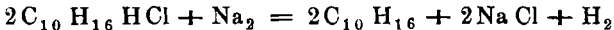
(Eingegangen am 25. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit untersuchte ich die Einwirkung von Natrium auf festes Terpentinhydrochlorat und machte über die bei dieser Reaktion entstehenden Kohlenwasserstoffe in einer Notiz der British Association im Jahre 1876 Mittheilung.

Seitdem habe ich verschiedentlich die Untersuchung wieder aufgenommen, bin aber bis jetzt nicht in der Lage gewesen, sie zum Abschluss zu bringen.

Da J. de Montgolfier eine Abhandlung über denselben Gegenstand veröffentlicht hat (Comptes rendus 87, 840), und ich einstweilen daran verbinde, bin, meine Versuche bald zu Ende führen zu können, so halte ich es für das Beste, die bis jetzt erhaltenen Resultate zu veröffentlichen.

Beim Schmelzen von Terpentinhydrochlorat mit Natrium tritt sofort Einwirkung ein, und als ich die entstandene Wasserstoffmenge quantitativ bestimmte, fand ich, dass sie nur 3 bis 6 pCt. von der nach der Formel



berechneten betrug. Nach beendigter Reaktion, wenn sämmtliches Chlor aus dem Terpentinhydrochlorat entfernt ist, liefert das erhaltene Produkt beim Destilliren eine schöne, weisse, feste Substanz, welche zwischen zwei oder drei Graden von 157° C. an siedet und nach einer oder zwei Fraktionirungen den constanten Siedepunkt 157 bis 158° (uncorr.) erreicht. Dieser Körper bildet zwar das Hauptprodukt, ist aber nicht allein bei diesem Vorgang entstanden, denn steigert man nun die Temperatur, so geht eine gelblich weisse Flüssigkeit über, welche meist nach einmaligem Rectificiren constant bei 326 bis 330° siedet und nach einiger Zeit in schönen, federartigen Krystallen erstarrt, die denen des Salmiaks ähneln und deren Menge durch Abkühlen noch vermehrt werden kann.

Das niedrig siedende Produkt enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff und zeigt je nach den Bedingungen der Darstellung einen sehr verschiedenen Schmelzpunkt und zwar bis 52.5° herunter. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol steigt derselbe und bleibt nach sechs Rekrystallisationen bei 94° stehen. Dies Umkrystallisiren scheint jedoch die procentische Zusammensetzung des Körpers nicht zu beeinflussen, denn ich habe viele Verbrennungen theils mit dem Rohprodukt, theils mit dem ein- oder zweimal oder mit dem sechsmal umkrystallisirten Körper ausgeführt und alle zur Formel $C_{10}H_{17}$ stimmend gefunden; auch waren die erhaltenen Zahlen weit genug von

denen für die Formeln $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ berechneten entfernt. Man könnte glauben, dass die Verschiedenheit in den Formeln um ein Atom Wasserstoff mehr oder weniger in den Procentzahlen so wenig ausmachen würde, dass die analytischen Resultate nicht mehr mit Sicherheit zwischen den drei Formeln entscheiden könnten, aber ein Blick auf die folgende Zusammenstellung lehrt alsbald das Gegentheil.

	Berechnet für			Mittel aus 10 Analysen
	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{17}$	$C_{10}H_{18}$	
C	88.23	87.59	86.96	87.61
H	11.77	12.41	13.04	12.45
	100.00	100.00	100.00	100.06

Bei der Dampfdichtebestimmung im Hofmann'schen Apparate wurde in zwei Versuchen Zahlen erhalten, die folgendes Molekulargewicht ergaben:

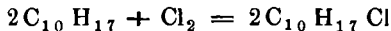
$$D = 136.4; 137.0.$$

Hieraus kann man ersehen, dass die Formel nicht, wie man erwarten sollte, $C_{20}H_{34}$ ist.

Ich habe ferner festgestellt, dass man durch Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs bis auf 94° steigern kann, dass aber weiteres Umkrystallisiren denselben nicht mehr verändert. Dies und die Thatsache, dass das umkrystallisirte Produkt in seiner Zusammensetzung nicht von dem Rohkohlenwasserstoff abweicht, sprechen gegen die etwaige Annahme, dass der Körper ein Gemisch von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ sei.

Auch unter vermindertem Druck zeigt der Kohlenwasserstoff constanten Siedepunkt und zwar ging in einem Versuch die ganze Menge zwischen 135.5 und 136.5° über, was auch einen Beweis dafür liefert, dass kein Gemisch vorliegt. Auf der anderen Seite muss man bedenken, dass das durch Erhitzen des Terpentin mit Phosphoniumjodid dargestellte Terpentintetrahydrid bei derselben Temperatur, wie das Terpentins selbst, kocht.

Unterwirft man die Substanz dem Einflusse des Chlors, so wird von diesem letzteren eine der Formel



entsprechende Menge aufgenommen. Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch fester und flüssiger Körper, die ich noch nicht weiter untersucht habe.

Die Einwirkung von Brom verläuft ähnlich, und es gelang mir, einen aus Alkohol leicht krystallisirenden Körper zu isoliren, der die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_2$ zu haben scheint.

Ich habe oben schon erwähnt, dass nach dem eben beschriebenen Kohlenwasserstoff bei höherer Temperatur aus dem Reaktionsrückstand

von der Einwirkung des Natriums auf Terpentinhochlorat eine andere, beim Fraktioniren bei 321 bis 323° C. constant übergehende Substanz erhalten wird. Dieselbe stellt eine zähe, hellgelb gefärbte Flüssigkeit dar, welche nach längerem Stehen, namentlich in der Kälte, eine beträchtliche Menge weisser, salmiakähnlicher Krystalle abscheidet. Nach wiederholtem Umkrystallisiren kann man dieselben rein und schneeweiss erhalten; sie schmelzen bei 94° C., sieden zwischen 321 und 323.6° C. und gaben beim Verbrennen als Mittel von sieben Analysen:

C	87.08
H	12.49
	<hr/>
	99.57.

Der Körper besitzt also dieselbe procentische Zusammensetzung, wie der oben beschriebene, jedoch fand ich bei der Dampfdichtebestimmung nach Dumas'schem Verfahren im Dampf von siedendem Quecksilber, dass die erhaltenen Zahlen mit der Formel $C_{20}H_{34}$ übereinstimmen.

Die Substanz ist von ausserordentlicher Beständigkeit; sie wird bei gewöhnlicher Temperatur von Brom nicht angegriffen und selbst eine Mischung von Kaliumchromat und Schwefelsäure wirkt nur sehr wenig auf dieselbe ein. Bisher konnte ich keine gut charakterisirten Derivate erhalten.

Die nach dem Auskrystallisiren zurückbleibende Mutterlauge zeigt denselben Siedepunkt wie die Krystalle und auch dieselbe Zusammensetzung, was folgende Zahlen, die das Mittel aus zwei von mir ausgeführten Analysen sind, beweisen.

C	87.40
H	12.74
	<hr/>
	100.14.

Ich betrachte die Mutterlauge und den starren Körper als Modificationen eines neuen Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_{20}H_{34}$, und zeigt auch das flüssige Isomere dieselbe Stabilität und Trägheit gegen die Einwirkung von Agentien.

Ich habe ferner auch Natrium auf das sogenannte flüssige Terpentinhochlorat einwirken lassen. Die Reaktion verläuft bei niedrigerer Temperatur als im vorigen Falle, und man erhält beim Fraktioniren eine feste Substanz, welche mit dem aus festem Terpentinhochlorat entstandenen, niedrig siedenden Kohlenwasserstoff identisch zu sein scheint. Nachdem man dieselbe soviel wie möglich durch Abkühlen abgeschieden hat, wird der Rest fraktionirt und so ein bei 156° C. siedendes Produkt erhalten, welches beim Analysiren

mit der Formel $C_{10}H_{17}$ übereinstimmende Zahlen lieferte. So erhielt ich als Mittel aus zwei Bestimmungen:

C	87.40
H	12.74
	100.14.

Es gelang mir nicht, noch einen Körper von constantem Siedepunkt zu isoliren. Ich enthalte mich, über die Natur des eben erwähnten, niedrig siedenden, festen und flüssigen Kohlenwasserstoffs etwas zu äussern, möchte aber erwähnen, dass Montgolfier, der meine Versuche zum Theil wiederholt hat, ersteren als Gemisch von inaktivem Camphen ($C_{10}H_{16}$) und Camphenhydrid ($C_{10}H_{18}$) ansieht. Er giebt an, die beiden Körper aus der Mischung isolirt zu haben, theilt aber in seiner Abhandlung in den Comptes rendus (87, 840—842) nicht die dabei angewendete Methode mit. Für das Camphenhydrid stellt er den Schmelzpunkt 120° C. auf.

Montgolfier erhielt zwar den hochsiedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff, aber nicht das feste Isomere; er betrachtet den ersteren, gleich mir, als $C_{20}H_{34}$ und giebt ihm den Namen Colophenhydrid.

Seine Versuche mit dem flüssigen Terpentinhydrochlorat gaben ihm nicht ganz dieselben Resultate, wie ich sie erhielt, aber er theilt mit, dass ihm das Reaktionsprodukt von der Einwirkung des Natriums eine Flüssigkeit $C_{10}H_{18}$ vom Siedepunkt 155 bis 165° C. und eine solche $C_{10}H_{16}$, welche bei 173° C. kochte, lieferte. Er hat auch den festen Körper $C_{10}H_{18}$ aus dem eben erwähnten Produkt in geringer Menge isolirt.

Belfast, Queens College, im März 1880.

210. E. Hjelt: Einwirkung von Ammoniak auf die Aethylester der Camphoronsäure.

(Eingegangen am 12. April 1880.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Wislicenus unternahm ich eine Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak auf die Aethylester der Camphoronsäure. Aus meiner über diesen Gegenstand in schwedischer Sprache veröffentlichten Abhandlung¹⁾ erlaube ich mir, folgenden Auszug zu geben.

Die von Kachler²⁾ unter den Oxydationsprodukten des Camphers zuerst entdeckte Camphoronsäure wurde Gegenstand einer eingehenderen Untersuchung von Kissling³⁾. Er fand, das Kachler's Säure

¹⁾ Akademisk afhandling. Helsingfors 1879.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 281.

³⁾ Untersuchungen über die Constitution der Camphoronsäure; Inauguraldissertation. Würzburg, 1878.