

im Entstehungsmoment zersetzend auf noch unveränderten Harnstoff ein und giebt Veranlassung zur Bildung von Ammoniumcarbonat.

Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, dass Cyanursäure und Resorcin, in eine Röhre eingeschlossen und einige Stunden auf 250° erhitzt, ein Produkt liefern, welches, mit Wasser gehörig ausgewaschen, genau das Verhalten und die Zusammensetzung der oben erwähnten Substanz zeigt.

Mit dem näheren Studium dieser Verbindung und ähnlicher Derivate von anderen Hydroxylverbindungen des Benzols sind wir noch beschäftigt.

Karlsruhe, Juli 1880.

393. Hugo Schrötter: Destillation des Camphers über Zinkstaub.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

Da der Campher noch immer von vielen Forschern für ein Keton gehalten wird, erachtete ich es für interessant, ihn analog so vielen aromatischen Ketonen über Zinkstaub zu destilliren, was meines Wissens noch nicht versucht worden ist. Ich hoffte dadurch zu dem Grundkohlenwasserstoff, also entweder zu einem Camphen oder zu einem aromatischen Hydrokohlenwasserstoff zu kommen.

Die Destillation führte ich zuerst ganz nach Städel's Vorschrift für die Destillation der Ketone mit Zinkstaub aus, musste aber später die Mengenverhältnisse etwas abändern und eine höhere Temperatur anwenden, da sonst der Campher, ohne sich zu verändern, in die Vorlage destillirte. Nach vielen Versuchen wurde die beste Ausbeute an flüssigem Destillat erzielt, wenn in einer weiten, auf der einen Seite zugeschmolzenen Verbrennungsröhre 25 g Campher mit 80 g Zinkstaub gemischt und 120 g Zinkstaub vorgelegt wurden. Die Röhre wurde mit einer tubulirten Kugelvorlage verbunden, die durch den Tubus mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand, und, so beschickt, in einem Glaser'schen Verbrennungsofen sehr langsam von dem offenen gegen das zugeschmolzene Ende hin erhitzt. Als Destillat erhielt ich durchschnittlich 6—8 g Flüssigkeit, die aber trotz noch so vorsichtigen Erhitzens immer noch viel Campher gelöst enthielten. Das Destillat wurde nun durch Rektificiren möglichst vom Campher befreit und die Flüssigkeitsmenge von dem Siedepunkte 80—195° oftmals mit Natrium am Rückflusskühler behandelt, abdestillirt und hierauf von drei zu drei Graden fraktionirt, was sehr lange fortgesetzt werden musste, da die Siedepunkte immer fielen und die Grenzen sich änderten. Hierbei reducirte sich die Menge des

Destillates, das früher mit dem gelösten Campher ungefähr 150 g betrug, auf beiläufig 30 g. Nach langwierigem Destilliren bildeten sich endlich folgende Grenzen 80—82° (wenig) 110—114°, 139—142°, 145—147°, 164—167°. Die Fraktion 80—82° erwies sich als reines Benzol; die Fraktion 110—114° als Toluol, sowohl nach der Dampfdichte, gefunden 3.015, 3.016, berechnet 3.18, als auch dem Dinitroprodukt, das bei 71° schmolz (Dinitrotoluol, Schmelzpunkt 71°). Die Fraktion 139—142° erwies sich durch die Dampfdichte, gefunden 3.666, berechnet 3.67, wie durch das Trinitroprodukt, das bei 137° schmolz (Trinitroparaxylo 137°), als Paraxylo. Die Fraktionen 145—147° und 164—167° wurden sowohl der Oxydation mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure als auch der Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure unterworfen. Beide Fraktionen gaben merkwürdiger Weise ganz dieselben Produkte, wie auch dieselben Dampfdichten; die erste 4.212, die zweite 4.229, berechnet für C_9H_{12} 4.155. Das Trinitroprodukt hatte so ziemlich die Eigenschaften des Trinitropseudocumols, war wie dieses selbst in heissem Alkohol beinahe unlöslich, löste sich aber in Benzol und schmolz bei 181° (Trinitropseudocumol, Schmelzpunkt 185°). Bei der Oxydation resultirten zwei Säuren, eine in Wasser lösliche und eine unlösliche. Letztere wurde in das Barytsalz verwandelt, das in Wasser, wenn auch schwer, löslich war, und aus diesem wieder gefällt; sie schmolz noch nicht bei 330° und sublimirte, ohne zu schmelzen, unter Zurücklassung von wenig Kohle. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wurde sie in eine Nitrosäure überführt, die sich der Nitroisoptalsäure sehr ähnlich zeigte und bei 251° schmolz (Nitroisoptalsäure, Schmelzpunkt 249°).

Eine Elementaranalyse konnte wegen zu geringer Menge nicht ausgeführt werden. Die lösliche Säure unterschied sich nur durch die Löslichkeit in Wasser, sonst zeigte sie dieselben Eigenschaften, wie die unlösliche. Der Theil des Destillates endlich, der über 168° siedete, war sehr gering, so dass ich keine gut charakterisirten Derivate darstellen konnte; aller Wahrscheinlichkeit nach ist es aber Cymol. Ein Destillat von einem Siedepunkt über 180° erhielt ich überhaupt nicht, selbst als die Rohfraktion, die hauptsächlich Campher enthielt, mit Natrium behandelt wurde, wobei sich alles zersetzte. Nur wurde noch ein Destillat erhalten über 230°, das ich aber vom Campher selbst mit Natrium nicht trennen konnte und wovon sich ausserdem sehr geringe Mengen gebildet hatten.

Fasst man die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so ergibt sich, dass der Zinkstaub sich ganz analog dem schmelzenden Chlorzink gegen Campher verhält, welche Einwirkung von Fittig, Koebrich und Jilke (Ann. Chem. Pharm. 145, 129) studirt wurde. In beiden Fällen resultirten Benzol, Toluol, Paraxylo und Cymol,

während der von den genannten Forschern als Laurool beschriebene Kohlenwasserstoff von mir nicht gefunden werden konnte. Das Verhalten des bei 164—167° siedenden Kohlenwasserstoffs spricht in beiden Fällen dafür, dass ein Pseudocumol vorliegt, obwohl ich es weder bei mir, noch bei Fittig, Koebrich und Jilke für bestimmt erwiesen halte. Die Fraktion 145—147°, welche jene Herren nicht fanden, könnte man nach dem gleichen Verhalten sowohl gegen Oxydationsmittel, wie auch gegen Salpeter-Schwefelsäure mit der um 20° höher siedenden Fraktion vielleicht für einen der wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffe, möglicherweise des Pseudocumols, halten, die nach den wenigen bekannten Daten beiläufig dieselbe Siedepunktsdifferenz mit dem Grundkohlenwasserstoff zeigen. Demnach wäre meine anfängliche Voraussetzung, nach der ich hoffte zu einem Hydrocymol zu kommen, nicht eingetroffen, da der einzige Kohlenwasserstoff, der für einen wasserstoffreicheren gehalten werden könnte, sich von einem Trimethylbenzol ableiten würde.

Der Zinkstaub scheint also, ausser durch Sauerstoffentziehung und durch schrittweise Abspaltung der Methylgruppen bis zum Benzol, auch noch merkwürdige, synthetische Bildungen zu bewirken, da sonst das Entstehen eines Trimethylderivates wie des Pseudocumols aus einem Biderivat, als welches der Campher, nach der leichten und glatten Umsetzung in Cymol doch wohl aufzufassen ist, nicht erklärlich wäre. Damit aber eine solche Bildung möglich ist, müsste man eine Wanderung der Methylgruppe aus der Propylgruppe in den Kern annehmen, was meines Wissens bis jetzt noch sehr selten in den aromatischen Verbindungen beobachtet wurde. Als ein Analogon könnte man vielleicht die von Hofmann beobachtete Umwandlung von Methylanilin in Toluidin mit dem Unterschiede auffassen, dass hier die Methylgruppe an den Stickstoff, in jenem Falle aber an einen Kohlenstoff der Seitenkette gebunden ist.

394. H. Köhler: Ueber die Produkte der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Benzol im Phosphenylapparat.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 2. August.)

Die Nebenprodukte des Phosphenylchlorids sind bis jetzt einer näheren Untersuchung noch nicht unterworfen worden. Aus verschiedenen Gründen war es interessant ihre Individualität festzustellen, und da mir gerade eine ansehnliche Quantität der höher siedenden Antheile zu Gebote stand, so unternahm ich die Untersuchung. Im Sinne der Gleichungen: