

ständigen Kohlenstoffatome im Anthracen unter einander verbunden sind. Dann wäre es wohl die erste Aluminiumchloridreaktion, bei der sich ein Benzolmolekül unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen an einen Kohlenwasserstoffrest anlagert.

Die Untersuchung der in dieser Mittheilung angedeuteten Reaktionen setzen wir fort.

Bonn, 10. März.

## 121. A. Reuter: Zur Einwirkung von Chlorzink auf Campher.

(Eingegangen am 13. März.)

Bei der Darstellung von Cymol hatte ich Gelegenheit die von Fittig, Köbrig und Jilke (Ann. Chem. Pharm. 145 pag. 129) veröffentlichte Arbeit über Einwirkung von Chlorzink auf Campher zu wiederholen und lasse die leider nicht zum Abschluss gelangten Resultate hier folgen:

Versuche, die sehr complicirte Reaktion durch Mässigung der Temperatur vielleicht bis zur glatten Entstehung von Cymol zu vereinfachen, blieben resultatlos. Chlorzink machte im Druckkessel bei im Oelbade bequem zu erreichenden Temperaturen nach langer Einwirkung Campher wohl flüssig, Cymol entstand aber nicht.

Das Material zu der folgenden Untersuchung stellte ich schliesslich genau nach dem auch von Fittig eingehaltenen Verfahren her. Circa 6 L Rohdestillat hatten genau die von Fittig beschriebenen Eigenschaften. Eine veränderte Behandlung desselben erwies sich jedoch als zweckmässig.

Das ganze Destillat wurde mit etwa  $\frac{1}{2}$  L concentrirter Natronlauge geschüttelt. Die Menge reichte eben aus, denn nur sehr wenig farblose Lauge schied sich als dritte Schicht unter dem entstandenen Rohphenolnatron ab. Das Letztere, 1700 ccm, ward dann vom überstehenden Oel getrennt und mit Wasser verdünnt. Die hierbei sich abscheidenden campherhaltigen Oele (500 ccm) werden weiter unten abgehandelt werden. Nach wiederholtem Fällen aus verdünnter alkalischer Lösung resultirte ein rein nach Phenol riechendes Produkt, dessen alkalische Lösung nicht mehr durch Wasser getrübt wurde, und das zwischen 190 und 245° von 5 zu 5 Grad in ziemlich gleich grossen Fraktionen destillirte. Die bis 205° übergegangenen Portionen erstarrten bald in der Winterkälte und durch Absaugen und Umschmelzen liessen sich circa 15 g auf den Schmelzpunkt 20° bringen.

Eine mit einem Theile vorgenommene Kalischmelze gab schlechte Ausbeute an Salicylsäure. Eine Methylierung des Restes jedoch mit

nachfolgender Oxydation durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung gab ausschliesslich reine Methylsalicylsäure die noch mit Jodwasserstoff bei 130° in Salicylsäure übergeführt wurde. Die vom festen Orthokresol getrennten Phenole enthielten neben Orthokresol und höher siedenden Phenolen keine Carbonsäure (Römmier Ann. Chem. Pharm. 152, pag. 125) und kein Para- und Metakresol. Die Fraktionen 215—220° und 240—245° zeigten bei starker Abkühlung geringe Krystallisationen. Doch war deren Menge zur Untersuchung unzureichend. Eine Methylierung und nachfolgende Oxydation, die sich bei den Kresolen bewährt, ist für die höheren Phenole aussichtslos, da eine Oxytoluylsäure keine Entscheidung über das Vorhandensein von Xylenol oder Carvacrol zulässt. Ein Ueberführen der Phenole in Sulfonsäuren ist wegen der vielen Isomeren aussichtslos. Am meisten Aussicht auf Erfolg hat die so glatt verlaufende Ueberführung der Phenole in die entsprechenden Glycolsäuren mit Chloressigsäure, wie sie gleichmässig von Giacosa (Diese Berichte XII, 1472) und Fritsche (Dissert. Leipzig, 1879) und Saarbach (Journ. f. pr. Chem., N. F. 21, pag. 151) angewandt; die Vorversuche gaben schön krystallisirende Verbindungen, aber da ein Regeneriren der Phenole nicht gelingt, ist es wünschenswerth reine Präparate zum Vergleich zu haben, die standen mir aber nicht zu Gebote.

Das mit Lauge behandelte, gewaschene und getrocknete Rohdestillat ward nunmehr unter starker Abkühlung mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Das Volumen derselben vergrösserte sich bedeutend. Die darauf vom überstehenden Oel getrennte Schwefelsäure ward in Wasser gegossen; es schied sich aus der verdünnten Schwefelsäure, die Nichts erhebliches zurückhielt, eine grosse Menge eines halbflüssigen Oeles ab, welche sich mit den aus Phenolnatrium auf Wasserzusatz abscheidenden als identisch erwies. Zu bemerken ist noch, dass nur die concentrirte Phenolnatrium-Lösung als Lösungsmittel für diese Oele anzusehen ist, denn reine concentrirte Natronlauge löse dieselben nicht wieder auf, wohl aber kalte concentrirte Schwefelsäure.

In diesem Theile des Rohdestillates ist fast die ganze Menge des unangegriffen gebliebenen Camphers zu finden. Derselbe begann wenig unter 200° zu sieden,  $\frac{2}{3}$  des ganzen in Rede stehenden Theiles ging zwischen 200 und 210° über, beim letzten Drittel stieg der Siedepunkt gleichmässig bis 240°, es verlor sich dabei der Camphergeruch und der allgemeine Phorongeruch des Rohdestillates kam zum Vorschein.

Schwanert (Ann. Chem. Pharm. 123, 298) hat durch Behandeln des Camphers mit heisser concentrirter Schwefelsäure ein Rohdestillat des Camphrens erhalten. Es stimmt in der Beschreibung mit dem von mir erhaltenen Destillat vollständig überein, und es ist mir auch nicht unwahrscheinlich, dass Chlorzink theilweise wie heisse Schwefelsäure auf Campher gewirkt hat, doch ist die Beschreibung des

Camphers auch nach Kachler's Untersuchung (Ann. Chem. Pharm. 164, p. 79) zu unbestimmt, um sichere Schlüsse machen zu können.

Das nunmehr vom grössten Theil des Camphers und der Phenole befreite Destillat wurde andauernd mit Natrium behandelt, und schliesslich mehrmals über Natrium destillirt, bis dasselbe blank blieb. Die Destillation begann noch immer unter  $80^{\circ}$ . Die Temperatur stieg schnell bis  $150^{\circ}$ . Von  $160$ — $190^{\circ}$  ging die Hauptportion über. Bei  $195^{\circ}$  war die Destillation beendet, ohne nennenswerthen Rückstand. Die Oele wurden äusserst sorgfältig über Natrium fraktionirt, sie werden aber wohl bis  $170^{\circ}$  ausser Anderem noch erhebliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten haben, denn bei der Behandlung mit Schwefelsäure gaben alle Fraktionen unter dieser Temperatur dickliche braune Massen, die ein direktes Krystallisiren der betreffenden Sulfonsäuren verhinderten. Ein grosser Theil dieser Fraktionen löste sich überhaupt nur wenig in Schwefelsäure. Die zähflüssigen sauren Lösungen mussten durch die Baryum- und Natriumsalze gereinigt werden und gaben trotzdem als weisse Salze im zugeschmolzenen Glasrohr (in der Kälte schon Färbung) bei  $200^{\circ}$  neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen noch bedeutende kohlige Ausscheidungen. Von diesen wurden sie befreit und begannen nun über Natrium überhaupt erst bei  $108^{\circ}$  zu sieden. In diesen so gereinigten Kohlenwasserstoffen ist es mir nicht gelungen Benzol, wie schon der Siedepunkt wahrscheinlich macht, andererseits aber auch nicht irgend eins von den Xylolen nachzuweisen. In den einzelnen Fraktionen fand ich nur in wechselnden Mengen Toluol und Pseudocumol. Alle Oxydations- und Nitrirungsversuche haben kein Xylolderivat gegeben. Die gerade bei  $140^{\circ}$  siedende Fraktion gab mehrere Gramm eines bei  $176^{\circ}$  schmelzenden Nitroproduktes, es sah rein aus, aber ein einmaliges Umkrystallisiren erhöhte den Schmelzpunkt auf  $184^{\circ}$ . Auch ein Theil vom Siedepunkt  $110^{\circ}$ — $115^{\circ}$  lieferte etwas von dem leicht zu isolirenden Trinitropseudocumol, während dasselbe Oel bei einem Oxydationsversuche ausschliesslich Benzoesäure neben geringen Mengen anders schmelzender Säuren (Xylyl- und Paraxylylsäure) lieferte, die nicht zu trennen waren.

Die oben erwähnten Dunkelfärbungen der Sulfonsäuren zeigten sich auch noch in der sorgfältig fraktionirten Pseudocumolportion und auch, wengleich bedeutend schwächer, beim Cymol. Nach  $180^{\circ}$  verschwand dieselbe fast ganz.

Bei der Fraktion  $160$ — $170^{\circ}$  liess sich leicht durch das Fehlen der Sulfamide und Nitroprodukte die Abwesenheit des Mesitylens nachweisen und ebenso das Vorwiegen von Cymol in dem zwischen  $175$ — $180^{\circ}$  übergangenen Destillat.

Bei weitem am meisten Interesse bot die Untersuchung des ganz erheblichen zwischen 180—195° übergegangenen Destillates, welches sich ganz klar in Schwefelsäure löste.

Für Hrn. stud. chem. Ackermann, der mir bei der Herstellung des Rohdestillates sehr wesentliche Dienste leistete, möchte ich die weitere Ausführung der folgenden Untersuchung reserviren. Ihm stehen auch Notizen zur Verfügung, welche ich hier nicht verwenden konnte.

Die mir zu Gebote stehenden beiden Fraktionen 180—185° und 185—195° (die letzten 3 Grade lieferten nur wenig Destillat) unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung nur quantitativ. Ich kann dieselben hier gemeinschaftlich behandeln.

Versetzt man die schwach gelblich gefärbte schwefelsaure Lösung am Besten mit Eisstückchen in geeigneter Menge, so trennt sich die Flüssigkeit wegen ihres Gehaltes an flüssigen Sulfonsäuren zunächst in 2 Schichten. Bald jedoch beginnt eine lebhafte Krystallisation in beiden Schichten. Es bilden sich trikline Flächenreihen, welche sich, vom flüssig bleibenden Theile getrennt, leicht umkrystallisiren lassen. Jeder Tropfen Schwefelsäure zu einer auch ziemlich verdünnten wässerigen Lösung der Säure, bewirkt eine lebhafte Krystallisation.

Diese Sulfonsäure des  $\alpha$ -Laurols giebt sofort ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes Sulfamid von Schmelzpunkt 127°. Mit kohlen-saurem Baryt behandelt, liefert sie ein in langgestreckten farblosen Sechsecken krystallisirendes Baryumsalz, welches mit 5 Molekülen Wasser krystallisirt.

Das Natriumsalz, grosse durchsichtige Blätter, ohne sichtbare Kanten, giebt mit Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° erhitzt ganz glatt einen Kohlenwasserstoff  $\alpha$ -Laurol, welcher vom ersten bis letzten Tropfen zwischen 190 und 191° destillirte. Die Analyse ergab C = 88.76, H = 11.00, ber. für  $C_{11}H_{16}$ : C = 89.19, H = 10.81.

Durch Salpetersäure 1:3 wird er leicht angegriffen und liefert reine Paraxylylsäure. Seine Bromderivate, noch nicht genauer getrennt, krystallisiren alle gut.

Sättigt man nun die von der krystallisirten Sulfonsäure abgetrennten Mutterlaugen mit chemisch reinem kohlen-sauren Baryt, so erhält man ein Salzgemisch, aus dem sich ein ganz schwerlösliches und ein gummiartig eintrocknendes ungemein leicht isoliren lassen. Das leichtlösliche wiegt bei weitem vor.

Das schwerlösliche Salz (100 ccm Wasser enthielten 0.788 g) scheidet sich in wasserfreien mattweissen Warzen aus. Eine Baryumbestimmung gab 23.5 pCt. Baryum, berechnet für laurolsulfonsaures Baryum 23.2 pCt. Da mir der Kohlenwasserstoff durch Springen der zugeschmolzenen Glasröhren zu Grunde ging, muss es vorläufig unent-

schieden bleiben, ob das Salz dem  $\alpha$ -Laurol angehörte oder dem aus dem folgenden Salz isolirten  $\beta$ -Laurol.

Scheidet man aus dem oben erwähnten Salzgemisch alle krystallisirbaren Baryumsalze ab, so bleibt mindestens  $\frac{1}{3}$  des ganzen Salzgemenges gummiartig zurück. Dasselbe liefert ein ebenfalls unkrySTALLISIRbares Natronsalz.

Durch Schwefelsäure scheidet sich aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes die Sulfonsäure, natürlich auf der verdünnten Schwefelsäure ab; zur Krystallisation war sie nicht zu bringen. Das Sulfamid wird erst nach wochenlangen Stehen fest, sein Schmelzpunkt ist noch nicht fest bestimmt. Durch Salzsäure bei  $200^{\circ}$  wird aus der Säure ein Kohlenwasserstoff abgeschieden, der zwischen  $184$  und  $186^{\circ}$  überging und bei der Oxydation unter gleichen Bedingungen wie das  $\alpha$ -Laurol eine Säure lieferte, welche schon bei  $126^{\circ}$  schmolz, also Xylylsäure war. Wenn mir nun die Elementaranalyse zweimal Zahlen lieferte, welche zwischen den übrigens sehr nahe zusammenliegenden Zahlen für Cymol und Laurol liegen; und wenn auch Cymol, welches ebenfalls in dem ursprünglichen Baryumsalzegemisch vorhanden, ein leichtlösliches Bariumsalz in geringer Menge liefern soll — ich habe es beim reinen Cymol nicht getroffen — so trage ich kein Bedenken den vorliegenden Kohlenwasserstoff auf seinen ziemlich constanten Siedepunkt und sein gut krystallisirtes Oxydationsprodukt hin, für ein dem  $\alpha$ -Laurol isomeres  $\beta$ -Laurol anzusprechen. Noch im Gegensatz zu  $\alpha$ -Laurol habe ich irgend ein krystallisirbares Bromderivat von  $\beta$ -Laurol nicht erhalten können.

Aus dem zwischen beiden eben beschriebenen Salzen liegenden Krystallgemisch konnte ich keine reinen Salze isoliren. Die aus denselben abgesprengten Kohlenwasserstoffe fangen über  $180^{\circ}$  an zu destilliren.

Zur Zusammensetzung des ursprünglichen rohen Campherdestillates ist noch zu erwähnen, dass metallisches Natrium sich in den durch concentrirte Schwefelsäure und Natronlauge gereinigten und getrockneten Oelen bei Siedehitze noch in bedeutenden Mengen auflöste, so dass ein sofortiges Destilliren aus der Reaktionsmasse nicht wohl thunlich war. Nachdem mit Wasser verdünnt war, hatte das Natrium ausser etwas Campher und Phenol den Oelen noch Verbindungen entzogen, die bis über  $300^{\circ}$  siedeten, mit denen aber absolut nichts anzufangen war.

Von der warmen Schwefelsäure bei der Sulfonsäurearstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe blieb noch ein grosser Theil ungelöst. Durch Behandlung mit kalter Salpeterschwefelsäure und nachheriges Destilliren über Natrium konnte ein eigenthümlich riechendes Produkt isolirt werden, welches unter  $80^{\circ}$  anfang zu sieden. Der Siedepunkt stieg bis auf  $171^{\circ}$  und zwar so, dass reichlich  $\frac{2}{3}$  des ganzen De-

stillates zwischen 160 und 170° übergang. Es sind vielleicht Paraffine. Eine Trennung durch Fraktioniren gelang nicht, wenigstens gestatteten mehrere Elementaranalysen keinen Schluss auf ihre Zusammensetzung. Ein längeres Digeriren der bei 120° siedenden Fraktion mit Salpeterschwefelsäure bewirkte eine theilweise Oxydation. Danach aufgefundene geringe Krystallmengen von Trinitropseudocumol liess mich vermuthen, ich habe Hydryre der aromatischen Kohlenwasserstoffe vor mir. Eine an der Hand der Arbeit von Wreden (Ann. Chem. Pharm. 187, p. 156) daraufhin angestellte Untersuchung förderte keine Thatsachen zu Tage, welche dagegen sprachen; aber bedauerlichst auch keine positive Bestätigung.

Bramow bei Rostock, den 12. März 1883.

## 122. Willy Böttcher: Ueber eine Umlagerung vermittelt der Anhydroverbindung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Mit der vermehrten Auffindung von Umlagerungen geht glücklicherweise die Erkenntniss Hand in Hand, einerseits dass die Umlagerungen grosse Gruppenreaktionen sind, wie beispielsweise der Uebergang der cyansauren Ammoniak in die zugehörigen Harnstoffe oder der Diazoamidverbindungen in Amidoazoverbindungen, andererseits, dass sie meist das Resultat mehrerer aufeinanderfolgender Reaktionen darstellen, deren Zwischenstadien zufällig nicht zur Erkenntniss kommen, wodurch eben das Endprodukt als Umlagerungsprodukt der Ausgangssubstanz erscheint. In manchen Fällen ist es bereits geglückt die erklärenden Zwischenreaktionen zu fassen und damit die Umlagerung als eine Summe aufeinanderfolgender Reaktionen zu erkennen. Hier sei nur an mehrere derartige Fälle erinnert, welche im hiesigen Laboratorium aufgefunden worden sind. So hat z. B. Liebermann<sup>1)</sup> gezeigt, warum das aus *m*-Oxybenzoesäure durch Wasseraustritt entstehende Anthrarufin bei der Wiederspaltung durch Wasserzutritt ohne alle Umlagerung Salicylsäure liefert und Liebermann und Jacobson<sup>2)</sup> haben dargethan, wie die Umwandlung des  $\beta$ -Naphtochinonilids zu  $\alpha$ -Naphtochinonilid eine Gruppenreaktion ist, welche durch die Zwischenstufe des Oxy- $\alpha$ -naphtochinons hindurchgeht und sich dann ganz ungezwungen erklärt. Einen ähnlichen Fall, der im Folgenden beschrieben werden soll, habe ich bei Wiederholung eines Theils der Versuche von Hübner über Anhydrobasen beobachtet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1239.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, p. 73 ff.