

Ich beabsichtige, die übrigen beim Nitriren von α - und β -Naphtonitril entstandenen Mononitronitrile womöglich zu isoliren und in die entsprechenden Karbonsäuren überzuführen; des weiteren insbesondere die Reduktions- und Oxydationsprodukte der Nitronaphtoëssäuren zu studiren.

421. Henry E. Armstrong und A. K. Miller: Zur Kenntniss des Camphers.

[Mitgetheilt von Herrn Armstrong.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Darstellung des Carvacrols nach der Methode von Kekulé und Fleischer durch Erhitzen des Camphers mit Jod hatte ich schon im Jahre 1877 die Gelegenheit, eine grosse Quantität des Kohlenwasserstoffgemenges, welches nebenbei entsteht, zu sammeln, und wurde ich dadurch veranlasst, nicht nur dieses Produkt zu untersuchen, sondern auch alle diejenigen Reaktionen, welche die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus dem Campher verursachen, näher ins Auge zu fassen, da ich bald die Ueberzeugung gewann, dass eine gründliche Bearbeitung dieses Themas doch wichtige Aufschlüsse über die Natur des Camphers liefern würde.

Die Untersuchung ist eine langwierige gewesen und musste leider häufig unterbrochen werden; seit dem Herbste vorigen Jahres habe ich sie aber gemeinschaftlich mit Herrn Miller unausgesetzt weitergeführt, und ist es mir jetzt möglich ein ziemlich vollständiges Bild der Vorgänge zu entwerfen. Es wurde die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids, des Fünffachschwefelphosphors, des Zinkchlorids und des Jods vergleichend untersucht.

Einwirkung des Zinkchlorids.

Hierüber wurde bekanntlich eine grosse Arbeit von Fittig, Köbrich und Jilke im Jahre 1868 veröffentlicht¹⁾. Am Schlusse ihrer Abhandlung fassen diese Chemiker die Resultate ihrer Untersuchung in folgenden Worten kurz zusammen:

»Bei der Einwirkung von schmelzendem Chlorzink auf den Campher entstehen demnach ausser dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der sehr wahrscheinlich identisch mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl ist, wenigstens noch vier andere Kohlenwasserstoffe: Toluol, Xylol, Pseudocumol und Laurel²⁾, und diese treten in so ansehnlicher Menge auf,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 129.

²⁾ Laurel = $C_{11}H_{16}$.

dass man nicht berechtigt ist, sie als untergeordnete Nebenprodukte anzusehen¹⁾. Es ist möglich, dass sich ausserdem noch kleinere Mengen anderer Kohlenwasserstoffe bilden, die in dem zwischen 150—200° siedenden Theil des Rohproduktes enthalten sind, welche zu isoliren oder scharf nachzuweisen wir indess nicht vermochten. Mehrere Beobachtungen, welche wir oben nicht mitgetheilt haben, machen das Vorhandensein derselben übrigens wahrscheinlich.«

Später²⁾ hat Montgolfier die Einwirkungsprodukte des Zinkchlorids von Neuem untersucht. Er giebt an, ausser Cymen³⁾ einen isomeren Kohlenwasserstoff erhalten zu haben, welcher bei ungefähr 195° siedete und ein schön krystallisirtes bei 199° schmelzendes Dibromderivat lieferte. Montgolfier hat die Meinung ausgesprochen, dass dieser Kohlenwasserstoff mit dem von Fittig und seinen Mitarbeitern beschriebenen Säuren identisch sei und dass er als das mit dem Duren isomere von Jannasch entdeckte (1:2:3:5) Tetramethylbenzen zu betrachten sei.

Fittich, Köbrich und Jilke haben das bei 173—176° siedende Destillat für Cymen gehalten; es ist aber zu bemerken, dass das Barytsalz der daraus dargestellten Sulfosäure 10.13 pCt. Krystallwasser enthielt, und dass augenscheinlich ein gleiches Salz (mit 10.74 pCt. Wasser) von Montgolfier aus dem bei gegen 195° siedenden Theil des Rohproduktes dargestellt wurde, aus demjenigen Theil nämlich, welchen er für Tetramethylbenzen hielt. Das Barytsalz der Cymensulfosäure enthält bekanntlich 8.75 pCt. Wasser.

Das bei 188° siedende Destillat gab Fittig, Köbrich und Jilke bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{16}$ entsprachen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 89.20 | 89.19 pCt. |
| H | 11.22 | 10.81 » |

Daraus erhielten sie ein bei 125° schmelzendes Tribromderivat, und beim Oxydiren mit verdünnter Salpetersäure wurde eine einbasische Säure der Formel $C_9H_{10}O_2$ erhalten, welche constant bei 155° schmolz. Das schön krystallisirte Barytsalz dieser Säure enthielt 4 Moleküle Krystallwasser; das Kalksalz, welches ebenfalls schön krystallisirte, entsprach der Formel $(C_9H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$. Die Säure wurde Lauroxylylsäure genannt, da sie von der Xylylsäure etwas verschieden zu sein schien, und der Kohlenwasserstoff, woraus sie gebildet worden war, wurde für ein Dimethylpropylbenzen gehalten.

¹⁾ Von mir unterstrichen.

²⁾ Annales de Chimie et de Physique 1878 (5), 14, 87.

³⁾ Die Namen von Kohlenwasserstoffen werde ich immer so schreiben wie früher von mir vorgeschlagen worden ist. Siehe diese Berichte XV, 200.

Bei meinen Versuchen habe ich mir gleich im Anfange vorgestellt, dass der Campher sich zuerst mit dem Zinkchlorid vereinigt, und habe versucht, die geeignetsten Verhältnisse von Campher und Chlorid auszumitteln; es wurde auch darauf Acht genommen die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur zu bewerkstelligen. Bald stellte sich heraus, dass man am besten thut, auf einen Theil Campher zwei Theile des Zinkchlorids anzuwenden und kurze Zeit im gelinden Sieden zu erhalten, bis sich eine homogene Mischung gebildet hat; beim darauf folgenden stärkeren Erhitzen erhält man gleich Anfangs ein flüssiges Destillat, obschon ziemlich viel Campher der Zersetzung entgeht. Am besten wendet man eine eiserne Retorte (einen Papin'schen Topf) dazu an, und lassen sich bequem auf ein Mal und binnen Tagesfrist ein paar Kilo Campher verarbeiten.

Das Rohdestillat wird zuerst mit Natronlauge ausgezogen; es löst sich ein kleiner Theil auf. Der Rückstand wird sodann im Dampfstrom destillirt; es verflüchtigt sich alles ausser einer verhältnissmässig kleinen Menge einer kolophoniumähnlichen Substanz. Das Destillat wird jetzt mehrmals mit einer Schwefelsäure behandelt, welche auf 4 Volumen gewöhnlicher Säure ein Volum Wasser enthält, und wird auf diese Weise der unangegriffene Campher von den Kohlenwasserstoffen vollständig getrennt. Nachdem man wiederum im Dampfstrom destillirt hat, wird ein Produkt erhalten, welches nun ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen besteht, aber ein immerhin sehr complexes Gemenge darstellt.

Wenn man in den Retortenrückstand Dampf hineinleitet, so verflüchtigt sich eine mehr oder weniger bedeutende Menge eines sehr angenehm riechenden Oeles; ausser Zinkchlorid enthält die Retorte sodann nur noch eine schwarze, kohlige Masse. Das Oel löst sich in einer Schwefelsäure der oben angegebenen Stärke nur theilweise auf, und besteht der unlösliche Theil aus Kohlenwasserstoffen, der lösliche Theil aus dem mit dem Acetonphoron isomeren Camphoron, $C_9H_{14}O$, welches schon früher aus dem Campher durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen worden ist.

Versetzt man die Natronlauge, womit das Rohdestillat behandelt wurde, mit Säure, so scheidet sich ein Oel ab; es besteht dieses Oel ausschliesslich aus Carvacrol, d. h. Orthomethylmetapropylphenol. Die von anderen Beobachtern erhaltenen Phenole sind offenbar als durch Zersetzung des Carvacrols entstanden zu denken.

Das Kohlenwasserstoffgemenge, wovon oben die Rede war, besteht aus Gliedern wenigstens dreier isologer Reihen. Wird es anhaltend bei etwa $50-60^\circ$ mit gewöhnlicher und nachher mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so bleibt ein immerhin sehr bedeutender Theil ungelöst zurück, welcher fast ausschliesslich aus einem gesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, besteht. Die schwefelsaure Lösung

enthält ausser Kohlenwasserstoffen der Benzenreihe einen, wenn nicht mehrere Kohlenwasserstoffe, deren Reindarstellung uns noch nicht vollständig gelungen ist; dieser Bestandtheil, welcher hauptsächlich in dem gegen 170° siedenden Theil des Rohproduktes enthalten ist, lässt sich aber leicht beseitigen, indem er durch Erhitzen der etwas verdünnten schwefelsauren Lösung durch Einleiten eines Dampfstromes in eine kohlige Masse verwandelt wird.

Das Gemenge, welches jetzt zurückbleibt, besteht zum allergrössten Theil aus Gliedern der Benzenreihe mit zehn Atomen Kohlenstoff; wir haben sowohl niedere als auch höhere Homologen erhalten, aber verhältnissmässig sehr kleine Mengen davon, so dass man schliessen kann, dass sie sicherlich Produkte von ganz unbedeutenden Nebenreaktionen seien. Daher werden wir ihrer erst später bei der ausführlichen Beschreibung unserer Versuche gedenken.

Hauptprodukte der Einwirkung des Zinkchlorids auf Campher sind Metacymen und ein Dimethyläthylbenzen; ausserdem entsteht eine namhafte Menge eines Tetramethylbensens. Es ist uns aber noch nicht gelungen das gewöhnliche Cymen zu isoliren, und wenn es überhaupt gebildet wird, so entsteht doch eine verhältnissmässig sehr geringe Menge davon.

Das von uns erhaltene Metacymen kennzeichnet sich dadurch, dass es eine Sulfosäure liefert, welche ein sehr schwer lösliches wasserfreies Barytsalz und prachtvoll krystallisirte Natrium- und Kaliumsalze bildet. Das Natriumsalz enthält 1 Molekül Krystallwasser; das Kaliumsalz ist wasserfrei; aus der heissen Lösung scheiden sich die beiden Salze in Gestalt grosser glänzender Blättchen aus. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 176° ; er wird von verdünnter Salpetersäure zu Metatoluylsäure oxydirt. Das von Kelbe aus Harzessenz isolirte Metaisopropylmethylbenzen steht seiner Beschreibung nach unserem Kohlenwasserstoff am nächsten; das Barytsalz seiner Sulfosäure soll aber 1 Molekül, das Kaliumsalz sogar 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Nach unseren Beobachtungen aber zeigt der aus der Harzessenz stammende Kohlenwasserstoff genau dasselbe Verhalten wie der, den wir aus dem Campher dargestellt haben.

Das Dimethyläthylbenzen lässt sich unzweifelhaft mit dem sogenannten Lauro von Fittig, Köbrich und Jilke identificiren. Im reinen Zustande siedet es bei 189° . Wird es mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, so bildet sich eine Säure der Formel $C_9H_{10}O_2$, welche aber bei $165-166^{\circ}$ schmilzt; deren Kalksalz hat die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$; deren Barytsalz hat die Formel $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$. Kurz, es zeigt diese Säure alle Eigenschaften der Paraxylylsäure, und wird dadurch der Beweis geliefert, dass unser Kohlen-

wasserstoff als das nächste Homolog des Pseudocumens von der Constitution



zu betrachten ist.

Das Dimethyläthylbenzen bildet zwei Sulfosäuren. Das Barytsalz der Säure, welche hauptsächlich entsteht, ist dem cymensulfosauren Baryt sehr ähnlich, enthält aber 4 Moleküle Krystallwasser. Das Magnesiumsalz, welches diesem Barytsalz entspricht, enthält ungefähr 25 pCt. Krystallwasser, wogegen das Magnesiumsalz der Cymensulfosäure mit nur 5 Molekülen (16.6 pCt.) Wasser krystallisirt, und lässt sich daher dieses Salz besonders gut zur Erkennung des Dimethyläthylbenzens anwenden.

Das Tetramethylbenzen, welches wir erhalten haben, ist mit dem sogenannten Isoduren, welches von Jannasch entdeckt, später von Bielefeldt und Jacobsen untersucht worden ist, zu identificiren. Der Schmelzpunkt seines Bibromderivats liegt, wie schon Jacobsen angegeben hat, bei 209°.

Einwirkung des Jods.

Die Hauptprodukte der Einwirkung des Jods auf Campher sind Carvacrol und der gesättigte Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. Unter den Kohlenwasserstoffen der Benzenreihe, welche gebildet werden, ist keine Spur vom gewöhnlichen Cymen zu finden; an dessen Stelle tritt aber, als bei Weitem das Hauptprodukt, der damit isomere Kohlenwasserstoff Dimethyläthylbenzen, wovon oben die Rede war. Ausserdem, und zwar in verhältnissmässig grösserer Menge als bei der Einwirkung des Zinkchlorids, erhält man das Tetramethylbenzen von der Constitution $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 3 : 5$. Es wird kein Metacymen gebildet.

Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids und des Fünffachschwefelphosphors.

Bei der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids wird weiter kein anderer Kohlenwasserstoff der Benzenreihe gebildet, als das gewöhnliche Cymen, und stehen also unsere Beobachtungen mit allen früheren in vollständiger Uebereinstimmung.

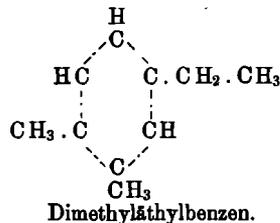
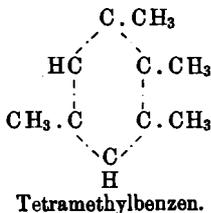
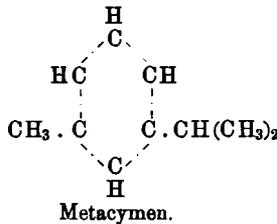
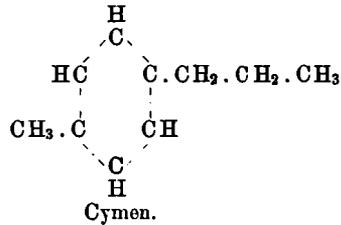
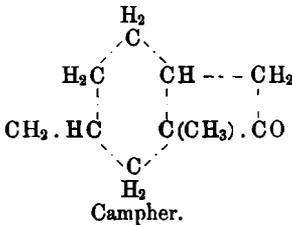
Was die Einwirkung des Fünffachschwefelphosphors anbetrifft, so können wir die von Spica gemachten Angaben sowohl bestätigen als auch etwas erweitern. Es ist zwar das gewöhnliche Cymen der Hauptkohlenwasserstoff der Benzenreihe, welche gebildet wird, aber nebenbei entsteht eine sehr namhafte Menge des Metaisopropylmethylbenzens; ausserdem wenig Tetramethylbenzen. Sowohl höhere als auch niedere Homologen der Benzenreihe werden auch spurenweise gebildet.

Bei der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids erhält man keinen gesättigten Kohlenwasserstoff, aber unter den Produkten, welche der Einwirkung des Schwefelphosphors entstammen, finden sich doch einige Procente des gesättigten Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{20}$.

Sowohl bei der Einwirkung der Phosphorverbindungen als auch des Jods bilden sich bedeutende Mengen des Kohlenwasserstoffs, welcher beim Erhitzen seiner Schwefelsäurelösung verkohlt wird.

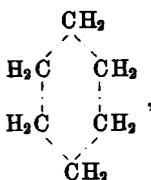
Ich verschiebe alle weiteren Details auf die ausführliche Abhandlung, welche anderswo bald erscheinen wird.

Es ist wohl kaum nöthig, die Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass sich unsere Beobachtungen mit der von Kekulé herrührenden Formel des Camphers nicht gut in Einklang zu bringen sind. Modificirt man aber die von mir vor mehreren Jahren vorgeschlagene Formel¹⁾, um sie in Uebereinstimmung zu bringen mit den neueren von Victor Meyer geäußerten Ansichten in Betreff der theoretischen Tragweite seiner schönen Hydroxylaminsynthesen, so erhält man einen symbolischen Ausdruck, welcher sich doch einigermaassen dazu eignet, die Bildung der verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{14}$ zu erklären.

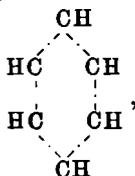


¹⁾ Diese Berichte XII, 1756; XI, 1698.

Wanderungen von Kohlenwasserstoffgruppen, wie sie hier vorkommen, sind in neuerer Zeit öfters beobachtet worden, aber man darf auch immer nicht vergessen, dass die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{14}$ aus dem Campher, $C_{10}H_{16}O$, wohl durch keine einfache Abtrennung der Elemente des Wassers zu Stande gebracht wird; es tritt wahrscheinlich eine durchgreifende Molekularumwandlung ein, welche die Ueberführung eines Derivats des gesättigten Kohlenwasserstoffs,



in ein Derivat des ungesättigten Kohlenwasserstoffs,



zur Folge hat.

Dass die Stellung der Methylgruppen und des Sauerstoffs in der Campherformel noch zu erforschen ist und dass obige Formel nur als ganz vorläufiger Ausdruck zu betrachten ist, braucht kaum gesagt zu werden.

London, Institution, im August 1883.

422. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung von Dichloressigsäure auf aromatisch substituirte Amine.

II. Mittheilung.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXVIII.]

(Eingegangen am 15. August.)

2. Dichloressigsäure und *p*-Toluidin.

Am Schlusse der vorigen Notiz¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, dass die bei Einwirkung von Dichloressigsäure auf *o*-Toluidin erhaltenen Resultate von den bei Einwirkung auf *p*-Toluidin gewonnenen sich wesentlich unterscheiden. Die Bildung einer Diamidoessigsäure, mit welcher in jenem Falle die Reaction beendet war,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 926.