

Wir möchten diese Versuche, welche zum Vergleiche auch auf die aus dem Pyrrol stammende, siebenfach methylyrte Base auszu-dehnen wären, im nächsten Studienjahre fortsetzen.

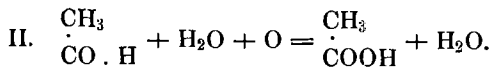
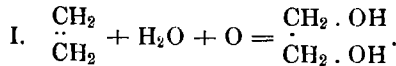
Bologna, 12. Juli 1890.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

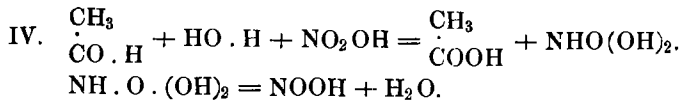
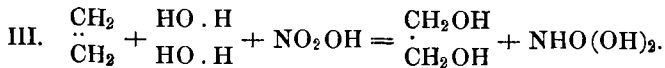
358. Georg Wagner: Ueber Camphenglycol und den vieratomigen Alkohol aus Limonen.

(Eingegangen am 16. Juli.)

R. Meyer hat durch seine allbekanntesten Untersuchungen die Thatsache festgestellt, dass die gesättigten organischen Verbindungen durch Oxydationsmittel hydroxylyrt werden, indem an die Stelle ihrer Wasserstoffatome Hydroxyle treten. Das Studium der Oxydation der Olefine und des Diallyls, wie auch der mit diesen Kohlenwasserstoffen correspondirenden Alkohole u. s. w. vermittelst Kaliumpermanganat hat mich zu dem Schlusse geführt, dass auch die ungesättigten Verbindungen, welche Aethylenbindungen enthalten, durch Oxydationsmittel hydroxylyrt werden mit dem Unterschiede, dass bei ihnen die Hydroxylyrung hauptsächlich nicht durch Substitution, sondern durch Addition erfolgt¹⁾. Hiernach darf die Oxydation aller organischen Verbindungen überhaupt als eine Hydroxylyrung angesprochen werden, welche durch folgende empirische Gleichungen sich ausdrücken lässt:



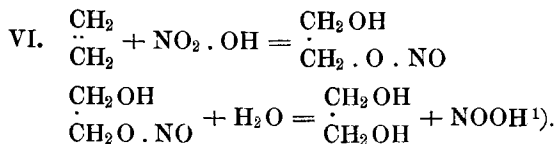
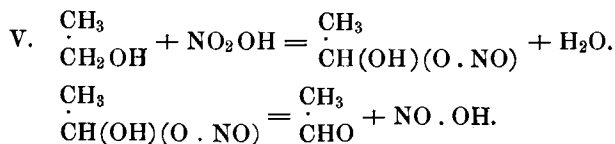
Der Mechanismus dieses Processes ist unbekannt. Es ist möglich, dass er, wenigstens in einigen Fällen, gemäss der Voraussetzung von Traube verläuft, nach welcher die Oxydation durch die Hydroxyle des Wassers bewirkt wird, während die Rolle des Oxydationsmittels in der Bindung von Wasserstoff besteht.



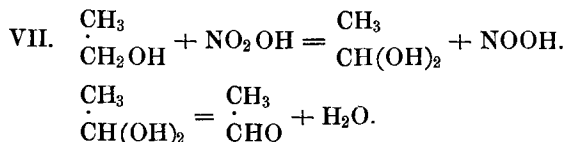
¹⁾ Diese Berichte XXI, 1230 und 3343—3360.

Es ist aber auch denkbar, dass die Oxydation in folgender Weise stattfindet. Man weiss, dass bei der Oxydation vermittelst Salpetersäure in vielen Fällen Nitroverbindungen entstehen, d. h. dass der Wasserstoff einer organischen Verbindung durch den Rest NO_2 substituirt wird; man weiss aber auch, dass dieser Rest sich in zweifacher Weise verhalten kann, nämlich als NO_2 und als $\text{NO} \cdot \text{O}$, denn z. B. bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Alkyljodüre entstehen bekanntlich neben den Nitroverbindungen auch Salpetrigsäureester. Es ist also denkbar, dass letztere vorübergehend auch bei der Oxydation entstehen und dann weiter verändert werden.

Von diesem Standpunkte aus lässt sich die Oxydation z. B. des Alkohols und des Aethylens durch folgende Gleichungen versinnlichen.



Endlich ist es möglich, dass die Reaction in einer der Gleichung V entgegengesetzten Richtung verläuft.



¹⁾ Früher (diese Berichte XXI, 3360) nahm ich an, dass bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen nicht NO_2 und OH , sondern $\text{NO}_2 \cdot \text{O}$ und OH addirt werden. Die jetzt gegebene Auffassung ist also die weitere Entwicklung der früheren. In ähnlicher Weise interpretirt Hr. Lwow (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1889, Lief. 4) die Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Kaliumpermanganat, er nimmt aber zu Hypothesen Zuflucht, welche meiner Ansicht nach unbegründet sind, nämlich dass die Oxydation nicht durch Kaliumpermanganat selbst, sondern durch die freie Permangansäure, welche er sich nach dem Typus des Wasserstoffperoxyds, $\text{MnO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$, constituirt denkt, bewirkt wird. Diese Hypothese widerspricht augenscheinlich dem periodischen Gesetze von Mendelejeff, nach welchem Mangan in seiner höchsten Oxydationsstufe als siebenwerthiges Element fungiren muss. Mir scheint, es wäre richtiger anzunehmen, dass Permangansäure normal constituirt sei, dass aber der Rest MnO_3 ebenso wie NO_2 im Entstehungsmoment sich entweder als MnO_3 oder als $\text{MnO}_2 \cdot \text{O}$ verhalten kann.

Ebenso wie Salpetersäure können sich selbstverständlich auch einige andere Oxydationsmittel verhalten.

Wenn aber der Mechanismus der Oxydation noch zu erforschen ist, darf man doch den Satz, dass die organischen Verbindungen, welche mehrfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, durch Addition und nur zum Theil durch Substitution, die übrigen hingegen in der Regel nur durch Substitution hydroxylirt werden, als festgestellt betrachten. Deshalb und aus früher erörterten Gründen¹⁾ erweist sich die Oxydation mit Kaliumpermanganat als ein treffliches Mittel zur Entscheidung der Frage, ob und wieviel Aethylenbindungen in einer organischen Verbindung vorhanden und wie diese Bindungen in derselben vertheilt sind. Dieses Mittel ist weit allgemeiner anwendbar, als selbst das Studium des Verhaltens organischer Verbindungen gegenüber den Halogenen, denn einerseits weiss man, dass es Verbindungen giebt, welche Aethylenbindungen enthalten und denen dennoch die Fähigkeit, mit Brom Additionsproducte zu liefern, abgeht, andererseits aber auch, dass Brom sich zu solchen Verbindungen addirt, welche bestimmt nur einfache Bindungen enthalten, während bei der Oxydation, wenn man von den Aldehyden der Acroleinreihe absieht²⁾, noch kein einziges ausnahmsweises Verhalten beobachtet wurde. So z. B. hat Hr. Regel³⁾ gezeigt, dass die β -Hydropiperinsäure, welche mit Brom kein Additionsproduct giebt, durch Kaliumpermanganat in Dioxypiperhydronsäure übergeführt wird, während ich beobachtet habe, dass Trimethylen, welches bekanntlich gegenüber Brom sich den Olefinen analog verhält, bei der Oxydation kein Glycol liefert.

Nachdem diese Methode an den einfacheren Verbindungen ausgearbeitet war, versuchte ich sie zur Erforschung der Constitution der Terpene zu verwerthen. Darauf zielende Untersuchungen sind zwar noch bei Weitem nicht abgeschlossen und werden noch viel Zeit in Anspruch nehmen, um mir aber das Recht der weiteren Forschung zu wahren und in Ruhe weiter arbeiten zu können, erlaube ich mir schon jetzt über einen Theil des bisher gesammelten Materials Mittheilung zu machen.

C a m p h e r.

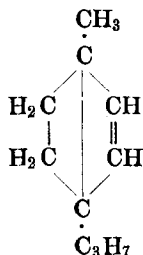
Dieser Kohlenwasserstoff steht bekanntlich in einer nahen Beziehung zum Borneol und Campher, denn einerseits entsteht er durch Chlorwasserstoffabspaltung aus Bornylchlorid und lässt sich leicht in diese Verbindung und dann in Borneol zurückverwandeln, andererseits giebt er bei der Oxydation mit Chromsäuremischung den gewöhnlichen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1230 und 3343—3360.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte XX, 415.

Campher. Auf Grund dieser genetischen Beziehungen schlug Herr Wallach¹⁾ für ihn die folgende Constitutionsformel vor:



Da aber mit dieser Formel, nach welcher im Camphen eine Aethylenbindung vorhanden sein soll, das spezifische Brechungsvermögen und die Beobachtung, dass dieses Terpen mit Brom statt eines Additionsproductes ein Substitutionsproduct liefert, im Widerspruche standen, so sprach sich Hr. Brühl²⁾ gegen dieselbe aus. Der erste dieser Widersprüche wurde später von Hrn. Wallach³⁾ beseitigt, indem die Bestimmung des spezifischen Brechungsvermögens an einem reinen Präparate Resultate lieferte, welche mit dem Vorhandensein einer Aethylenbindung im Camphen im Einklange standen. Dem zweiten Widerspruche darf man auch keine entscheidende Bedeutung zumessen, denn die Entstehung eines Substitutionsproductes kann durch die Annahme erklärt werden, dass es nicht direct aus dem Kohlenwasserstoffe, sondern erst durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem intermediär entstehenden, sehr unbeständigen Additionsproducte gebildet wird.

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass zwar für das Vorhandensein von einer Aethylenbindung im Camphen keine strikten Beweise erbracht worden sind, dass aber die Annahme einer solchen Bindung sehr wahrscheinlich ist. Hr. Markownikoff⁴⁾ nimmt im Camphen und überhaupt in allen Terpenen sogar zwei Aethylenbindungen an, motivirt aber seine Meinung durch keine thatsächlichen Beweise.

Das war die Lage, in welcher sich die Frage über die Constitution des Camphens befand, als ich das Studium der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs antrat. Von der oben angeführten Constitutionsformel ausgehend, durfte vorausgesetzt werden, dass Camphen

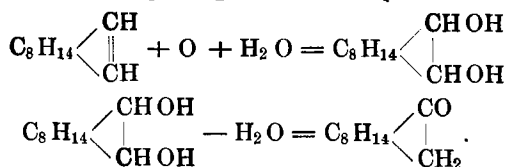
¹⁾ Ann. Chem. Pharm., 230, 269.

²⁾ Diese Berichte XXI, 145.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 210.

⁴⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 1889, Lief. 5.

unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat ein Glycol liefern würde, welches durch Wasserabspaltung sich in Campher umwandeln liesse:



Die experimentellen Ergebnisse haben aber, wie weiter unten gezeigt wird, bisher nur den ersten Theil dieser Voraussetzung bestätigt, zugleich aber dargethan, dass die Frage über die Constitution des Camphens viel verwickelter erscheint, als man vermuthet hatte.

Das zu der Untersuchung verwendete Camphen wurde zum Theil nach der Methode von Wallach ¹⁾ aus Bornylchlorid dargestellt, zum Theil aus einem von Schuchardt bezogenen Präparate herausfractionirt. Beide Präparate waren bis auf das optische Drehungsvermögen, welches nicht bestimmt wurde, einander völlig gleich, sie siedeten bei 159° (747.1 mm) und schmolzen bei 49 — 50°. Da sie sich auch bei der Oxydation anscheinend gleich verhielten, so wird im Folgenden bloss die im grösseren Maassstabe ausgeführte Oxydation des von Schuchardt bezogenen Präparates beschrieben. Da ein Vorversuch ergeben hatte, dass reines Camphen, wegen seiner physikalischen Beschaffenheit, sich äusserst schwer oxydirt, so wurde zur Oxydation eine Lösung desselben in reinem Benzol, welche nur soviel Benzol enthielt, als nöthig ist, um das Camphen zu verflüssigen, verwendet. Nach einigen Proben erwies sich als das zweckmässigste folgendes Verfahren. Eine Lösung von 70 g Camphen in ca. 25 g Benzol wurde in eine Flasche gegeben, welche vorher mit 6 L einprocentiger Kaliumpermanganatlösung beschickt war. Alsdann wurde die Flasche gut verschlossen und fleissig geschüttelt, bis die Farbe des Reactionsgemisches rein braun geworden war, was nach circa vierstündigem Schütteln erfolgte. Nachdem die Manganoxyde sich abgesetzt hatten, wurde die klare, alkalische, wässrige Lösung durch einen Sauger von Zulkowski aus der Flasche im Kohlensäurestrome abgesaugt. Der benzol- und camphenhaltige Manganoxydrückstand wurde wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und sodann zu einer zweiten Oxydation benutzt, indem er mit 1 L Wasser angerührt und alsdann mit 4.5 L einprocentiger Permanganatlösung, wie das erste Mal, geschüttelt wurde. Nach erfolgter Oxydation wurde abermals abgesaugt und der Rückstand einer dritten Oxydation mit 3.5 L Permanganatlösung unterworfen, sodann nach dem Absaugen gut gewaschen und schliesslich mit Aether extrahirt. Die Auszüge hinter-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 233.

liessen nach dem Abdestilliren des Aethers einen Rückstand, welcher wesentlich aus Benzol und Camphen bestand, denn er liess sich durch fractionirte Destillation in eine um 80—85° siedende Flüssigkeit und in ein festes, grösstentheils bei 158—160° siedendes Product (ca. 17 g) zerlegen. Hieraus ist zu ersehen, dass der Einwirkung des Oxydationsmittels nicht mehr als 50 g Camphen unterlegen waren. Die Isolirung der Oxydationsproducte wurde in folgender Weise ausgeführt. Die abgesaugten Filtrate mit den zugehörigen Waschwässern wurden jedes für sich mit Kohlensäure abgesättigt und dann nicht weniger als 30 Mal mit Benzol extrahirt. Die so erhaltenen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren und Absaugen des Benzols im Ganzen einen ca. 20 g betragenden, festen, zum Theil krystallinischen, nach Campher riechenden Rückstand. Derselbe wurde, um etwa vorhandene flüchtige Producte zu trennen, einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging dabei, neben etwas Camphen, in geringer Menge eine campherartig riechende, in Wasser unlösliche feste Substanz über, von welcher weiter unten noch die Rede sein wird. Da aus früheren Versuchen mir bekannt war, dass in der wässerigen Lösung des Destillats sich dieselbe Verbindung, wie im Destillationsrückstande befand, so wurden das wässrige Destillat und der Rückstand vereinigt, mit Potasche abgesättigt und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess einen festen Rückstand von eigenthümlichem, schwachem Geruch. Dieser Rückstand wurde mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt und die dicke syrupartige Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen jedesmal abgesaugt. Zur Analyse wurde die Verbindung schliesslich sublimirt. Die Verbrennungen ergaben Resultate, welche gut mit der Zusammensetzung des Camphen-glycols stimmen.

I. 0.2531 g der Verbindung gaben 0.2430 g Wasser und 0.6538 g Kohlensäure.

II. 0.3622 g der Verbindung gaben 0.3461 g Wasser und 0.9372 g Kohlensäure.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 70.58 | 70.45 | 70.57 pCt. |
| H | 10.59 | 10.66 | 10.62 » |

Das Camphen-glycol ist sehr leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Benzol löslich. Beim langsamen Abkühlen der heissen Benzollösung krystallisirt es in prismatischen Nadeln (Prisma, Klinopinakoïd und Basis), welche, wie mir die HHrn. Lagorio und Morosewitsch mitzuthetheilen die Freundlichkeit hatten, dem monoklinen System anzugehören scheinen. Auf Wasser geworfen, geräth das sublimirte Glycol, wie Campher, in eine sehr lebhaft kreisende Bewegung; beim Erwärmen mit Wasser schmilzt

es und löst sich nur schwierig darin auf. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich als langsam erstarrendes Oel aus und in derselben Form wird es durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt. Bei Temperaturen über 100° sublimirt das Glycol in nadelförmigen Krystallen, welche, anscheinend unter geringer Zersetzung, bei ca. 192° schmelzen; beim Liegen an der Luft verflüchtigt es sich nicht, wenigstens nicht in bemerkbarer Menge. Das sublimirte Glycol ist völlig geruchlos und hat einen erfrischenden Geschmack. Eine Auflösung desselben in Toluol reagirt beim Erwärmen mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung, die Reaction vollzieht sich aber träge. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 120° liefert es ein angenehm riechendes Product, welches jedoch keinen constanten Siedepunkt hatte und bei ca. 80 mm Druck von $158-185^{\circ}$ und noch höher, unter Zurücklassung eines dicken syrupartigen Rückstands, siedete. Beim Erwärmen dieses Products, nach dem Waschen mit schwacher Sodalösung, mit Barytlösung entstand nur wenig Baryumacetat, woraus zu schliessen ist, dass das Glycol unter dem Einflusse des Essigsäureanhydrids nur zum geringen Theil in den Essigester übergeht, hauptsächlich aber wahrscheinlich Wasser abspaltet und dadurch verschiedene complicirte Verbindungen liefert. Die Eigenschaft, leicht Wasser abzuspalten, tritt besonders beim Erwärmen einer wässerigen Lösung des Glycols mit schwacher Salzsäure hervor. Wird nämlich Camphenglycol in einem mit Kühler verbundenen und mit Wasser beschickten Kolben vorsichtig erwärmt, so löst es sich klar auf; giebt man nun zu der heissen klaren Lösung etwas verdünnte Salzsäure, so trübt sie sich sofort, und es geht mit Wasser bei fortgesetztem Erhitzen eine feste Substanz über, welche sich fast vollständig im Kühler ansammelt, während der Kolbeninhalt wieder klar wird. Hat man zu dem Experiment 1 g Glycol genommen, so nimmt der ganze Versuch nur einige Minuten in Anspruch. Die im Kühlrohr angesammelte, intensiv nach Campher riechende feste Masse lässt sich mit einem Glasstabe leicht herauschieben und durch Abdrücken zwischen Leinwand von anhaftendem Wasser befreien. Lässt man diese feste, gut abgepresste Masse in einem gut verkorkten Probirrohre stehen, so beschlagen sich die Wandungen des letzteren mit Tropfen und nach und nach wird die ganze Masse, schneller in einem offenen Probirrohre, flüssig. Dabei ändert sich der Geruch und die Substanz nimmt scharf ausgeprägte saure Eigenschaften an. In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Giebt man ein Stückchen derselben in eine Lösung von fuchsinschwefliger Säure, so färbt sich das Stück prächtig violett, die Lösung bleibt aber selbst nach langem Stehen farblos. Ein in ammoniakalische Silberlösung geworfenes Stückchen reducirt dieselbe und bedeckt sich mit einem Anflug von metallischem Silber; die Reduction verläuft aber ohne Spiegelbildung. Das Ausbleiben der

letzteren, ebenso wie der Färbung der Fuchsinlösung wird wahrscheinlich durch die Unlöslichkeit der Verbindung bedingt. Beim Hinzusetzen von Brom zu einer Lösung der Verbindung in Chloroform erfolgt die Entfärbung erst nach einiger Zeit und wird von Bromwasserstoffentwicklung begleitet. Die Verbindung reagirt auch mit Hydroxylamin und giebt dabei ein flüssiges Product. Aus dem Camphenglycol entsteht sie, wie bereits erwähnt, durch Wasserabspaltung, denn sie hat dieselbe Zusammensetzung wie der Campher. Zur Analyse wurde ein ganz frisch bereitetes, in Leinwand möglichst schnell abgepresstes Präparat verwendet; vollkommen gute Resultate liessen sich aber wegen der grossen Unbeständigkeit der Verbindung, wie leicht vorauszusehen war, nicht erzielen:

0.3070 g der Verbindung gaben 0.2890 g Wasser und 0.8762 g Kohlen- säure.

| | Berechnet für $C_{10}H_{16}O$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|-----------|
| C | 78.9 | 77.8 pCt. |
| H | 10.5 | 10.4 » |

Es hat sich also statt des erwarteten Camphers eine mit demselben isomere Verbindung gebildet, welche merkwürdiger Weise scharf ausgeprägte Aldehydeigenschaften hat. Das weitere Studium wird lehren, welche Constitution ihr zukommt. Die Ausbeute der Verbindung ist fast quantitativ zu nennen: aus 1 g Glycol wurde nämlich 0.75 g erhalten, während die Theorie 0.89 g verlangt.

Ganz dieselben Eigenschaften, wie die soeben beschriebene Verbindung, hat auch diejenige Substanz, welche bei der Destillation des Rohglycols mit Wasserdämpfen übergeht. Sie entsteht also, freilich nur in geringer Menge, schon bei der Oxydation des Camphens (wahrscheinlich durch die Dehydratation des Camphenglycols¹⁾). Durch ihre Beimengung wird die Krystallisation des Rohglycols beeinträchtigt und das Sauerwerden desselben beim Stehen an der Luft bedingt.

Camphenglycol und sein Dehydratationsproduct scheinen die einzigen neutralen Oxydationsproducte des Camphens zu sein. Ein vieratomiger Alkohol wird jedenfalls nicht gebildet, denn der feste Rückstand, welcher nach dem Verdampfen der Filtrate, aus denen das Camphenglycol durch Benzol entfernt war, zurückblieb, enthielt keine neutralen in Aether löslichen Verbindungen und bestand ausschliesslich aus Salzen verschiedener fester und flüssiger Säuren, mit deren Trennung und Studium ich noch beschäftigt bin. Unter den festen Säuren befindet sich eine zweibasische, welche die Zusammen-

¹⁾ Es ist dies das erste Mal, dass bei der Oxydation mit neutraler Permanganatlösung Dehydratation der entstehenden Hydroxylverbindung beobachtet wird.

setzung der Camphensäure hat; in ihren Eigenschaften aber mit keiner der bekannten Camphensäuren übereinstimmt.

Aus dem Mitgetheilten darf bisher nur ein Schluss gezogen werden, nämlich der, dass im Camphen eine Aethylbindung vorhanden ist. Die Fähigkeit des Camphenglycols, leicht Wasser abzuspalten, stimmt mit der Unbeständigkeit des Bromadditionsproducts dieses Terpens überein.

Limonen.

Sowohl das gesammte chemische Verhalten, als auch das spezifische Brechungsvermögen dieses Terpens weisen bekanntlich übereinstimmend darauf hin, dass in demselben zwei Aethylenbindungen enthalten sind. Zu demselben Schlusse führt auch sein Verhalten bei der Oxydation.

Zur Untersuchung diente von Schimmel & Co. in Leipzig bezogenes Carven, aus welchem, nach dem Trocknen über Aetzkali, durch Fractioniren ein bei 174—176^o siedendes Präparat abgeschieden wurde. Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich im Gegensatz zu Camphen sehr leicht oxydirbar, weshalb seine Oxydation in derselben Weise, wie bei den Olefinen, ausgeführt wurde. In eine geräumige Flasche wurde 1 Liter Wasser und 65 g Carven gegeben und zu dieser Mischung, vermittelt eines Hahntrichters, unter fortwährendem Schütteln tropfenweise 5 Liter einprocentiger Permanganatlösung hinzugesetzt. Nach erfolgter Oxydation wurde die über den Manganoxiden befindliche farblose alkalische Flüssigkeit abgesaugt und der Rückstand wiederholt mit Wasser gewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeiten wurden vereinigt und mit Benzol extrahirt, aber es gelang auf diese Weise nur eine sehr geringe Menge einer öligen, beim Aufbewahren festwerdenden Substanz zu gewinnen. Es wurde nun zu der Destillation Zuflucht genommen. Da aber bei dem Versuche, eine Probe zu destilliren, dieselbe sich bräunte, so wurden vor der Destillation 40 g Magnesiumsulfat hinzugesetzt.

Dieser Zusatz schützte das Reactionsproduct vor Zersetzung und es destillirten mit Wasser einige ölige Tropfen über. Das wässrige Destillat wurde mit Kaliumcarbonat abgesättigt und mit Aether extrahirt, derselbe lieferte aber, wie früher Benzol, nur eine sehr geringe Menge einer zum Theil festgewordenen Substanz. Da es sich nun gezeigt hatte, dass mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindungen kaum entstanden waren, so wurde der Destillationsrückstand eingedampft und dann mit Aether extrahirt. Auf diese Weise gelang es, ein neutrales, krystallinisches, vollkommen salzfreies Product zu isoliren, welches sich als der dem Limonen entsprechende, vieratomige Alkohol — Limonetric — erwies. Da derselbe durch eine geringe Menge anhaftenden Oels verunreinigt war, welches sich leicht in

Aether löste, während Limonetrir nur sehr schwer in ihm löslich ist, so wurde das Rohproduct mit Aether behandelt und das Nichtgelöste aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Abkühlen der heissen alkoholischen Lösung scheidet sich Limonetrir in feinen, glänzenden, untereinander verwachsenen Nadelchen aus. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge liefert beim Stehen im Exsiccator noch weitere Mengen derselben und zuletzt restirt ein dicker, nur langsam erstarrender Syrup¹⁾. In Wasser ist Limonetrir leicht löslich und giebt damit eine vollkommen neutral reagirende Lösung. Letztere concentrirt sich im Exsiccator zu einem dicken, schwerbeweglichen Oel, aus welchem beim längeren Stehen sich Nadeln ausscheiden. Das lufttrockene krystallinische Limonetrir verliert nichts an Gewicht, weder im Exsiccator noch bei 100°. Es schmilzt bei 191.5—192° und hat einen schwach süsslichen Geschmack. Seine Zusammensetzung er giebt sich aus folgenden analytischen Belegen.

I. 0.3193 g der Verbindung gaben 0.2312 g Wasser und 0.6855 g Kohlen säure.

II. 0.3057 g der Verbindung gaben 0.2685 g Wasser und 0.6577 g Kohlen säure.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 58.82 | 58.55 | 58.68 pCt. |
| H | 9.8 | 9.78 | 9.75 » |

Die Ausbeute an Limonetrir ist eine sehr befriedigende; von anderen neutralen Producten wurden bloss Spuren und auch von den sauren nur wenig gebildet. Ogleich vom Permanganat nur soviel genommen wurde, als zur Bildung von Limonenglycol erforderlich war, hatte sich die Oxydation in der Hauptsache so vollzogen, dass auf je 1 Molekül des Kohlenwasserstoffs zwei Sauerstoffatome zur Einwirkung gekommen waren.



Die Entstehung des Camphenglycols und Limonetrirs aus den zugehörigen Terpenen zeigt, dass die in geschlossenen Ringen befindlichen Aethylenbindungen gegenüber dem Kaliumpermanganat sich ebenso verhalten, wie in offenen Ketten.

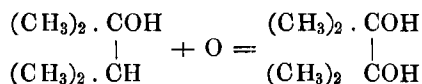
Dies bestätigt den schon früher von v. Baeyer und gleichzeitig von mir²⁾ aus dem Umstande, dass Benzol in der Kälte auf Kaliumpermanganatlösung nicht einwirkt, gefolgerten Schluss über das Nichtvorhandensein solcher Bindungen im Benzol und seinen Homologen. Und in der That hydroxyliren sich letztere bei der Oxydation nicht durch

¹⁾ Limonetrir kann aus der Mutterlauge zum Theil auch durch Zusatz von Aether ausgefällt werden. In diesem Falle wird er beim Abdrücken zwischen Papier als eine filzartig verwachsene, silberglänzende Masse erhalten.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1239.

Addition, sondern, wie die Paraffine, durch Substitution. So liefert Benzol bei der Oxydation bekanntlich Phenol, und seine Homologen oxydiren sich in den Seitenketten, d. h. als Paraffine. Der Unterschied in dem Verhalten bei der Oxydation der Paraffine und der Homologen des Benzols beschränkt sich nur auf die relative Leichtigkeit, mit welcher die letzteren oxydirt werden, was dadurch bedingt wird, dass das an die Stelle eines Wasserstoffatoms des Paraffins tretende Radical Phenyl auf die Paraffine einen ähnlichen Einfluss ausübt, wie die Hydroxylierung derselben: es ertheilt nämlich, wegen seiner Elektro-negativität, den Wasserstoffatomen, welche mit demselben Kohlenstoffatom, wie es selbst, verbunden sind, die Fähigkeit sich leicht zu oxydiren, ebenso wie in den hydroxylierten Paraffinen — Alkoholen — das Hydroxyl dieselbe Wirkung hervorruft. Die Homologen des Benzols oxydiren sich also in dieser Hinsicht nach derselben Regel, wie die Alkohole der Grenzreihe, während bei den Kohlenwasserstoffen, welche Aethylenbindungen enthalten, ausschliesslich und bei den mit denselben correspondirenden Alkoholen — der Hauptsache nach — von den Oxydationsmitteln gerade diese Bindungen angegriffen werden. Hierin liegt der Grund, warum alle Homologen des Benzols bei der Oxydation schliesslich Benzolcarbonsäuren liefern.

Nicht aber nur die sogenannten gesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern auch ihre Derivate oxydiren sich, soviel bekannt, selbst dann, wenn die Oxydation, wie im Benzol, in dem Kerne stattfindet, analog den entsprechenden Verbindungen der Methanreihe. So zeigt z. B. Phenol bei der Oxydation analoges Verhalten, wie Dimethylisopropylcarbinol: es giebt nämlich Brenzcatechin und Hydrochinon ¹⁾, während ich aus dem genannten tertiären Alkohol durch einprocentige Kaliumpermanganatlösung, freilich nur in geringer Menge, Pinakon, welches durch die Krystallform des Hydrats, den Schmelzpunkt 46° u. s. w. sich identificiren liess, erhalten habe.

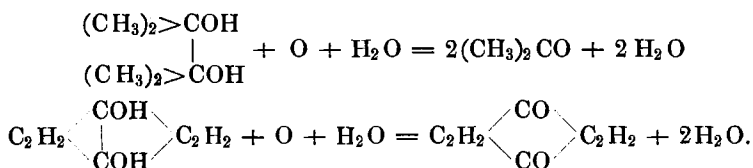


Ebenso verhält sich Hydrochinon bei der Oxydation ganz in derselben Weise, wie das entsprechende ditertiäre Glycol der Fettreihe, das Pinakon. Ersteres giebt bekanntlich dabei Chinon und letzteres zwei Moleküle Aceton ²⁾. Der Unterschied liegt nur darin, dass das Molekül des Hydrochinons erhalten bleibt, dasjenige des Pinakons aber gespalten wird, weil die in Carbonyle sich umwandelnden

¹⁾ Martinon, Bl. soc. chim. 43, 156.

²⁾ Auch die Zurückverwandlung von Chinon in Hydrochinon ist der Umwandlung von Aceton in Pinakon analog.

Kohlenstoffatome in der letzteren Verbindung nur direct, in der ersteren aber ausserdem noch vermittelt anderer Kohlenstoffatome verbunden sind:



Ob bei diesen letzten Reactionen eine unmittelbare Oxydation stattfindet, wie ich früher annahm¹⁾, oder der Oxydation Hydratation voranschreitet, so dass aus Pinakon z. B. zuerst ein Molekül Isopropylalkohol und ein Molekül Aceton gebildet wird, bleibt dahingestellt.

Zum Schlusse habe ich noch eine frühere Angabe zu berichtigen. Ich glaubte nämlich, aus dem Pinen bei der Oxydation ein Glycol erhalten zu haben²⁾, wie es sich aber später herausstellte, war dasselbe nicht aus dem Pinen selbst, sondern aus einem demselben beige-mengten Kohlenwasserstoffe entstanden, denn aus reinem von Schimmel & Co. bezogenen Pinen konnte kein Glycol erhalten werden. Statt desselben bilden sich andere neutrale Producte, mit deren Studium, wie überhaupt mit der Oxydation der Terpene vermittelt Kaliumpermanganat ich noch beschäftigt bin.

359. Erwin Koch: Ueber Dibrom- und Dichlorxylol, speciell die durch Schwefelsäure bewirkte Umlagerung der symmetrischen Verbindungen.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Rostock.)

(Eingegangen am 18. Juli.)

In ähnlicher Weise, wie Jacobsen³⁾ eine Umlagerung des *s*-Dibrom-*m*-xylols durch Erhitzen mit Schwefelsäure erzielte, habe ich aus dem *s*-Dibrom-*p*-xylol und *s*-Dibrom-*o*-xylol durch Schwefelsäure isomere Verbindungen erhalten. Aus dem festen *s*-Dibrom-*p*-xylol gewann ich durch kurzes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ca. 215° ein flüssiges Product, das bei 260—265° siedete und wahr-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1239.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1237.

³⁾ Diese Berichte XXI, 2827.