

Urtheil über die Mengenverhältnisse der aus dem Glasrohr stammenden Verunreinigungen zu verschaffen.

Wir wollen am Schluss unserer Mittheilung nicht unerwähnt lassen, dass A. Mitscherlich¹⁾ unter den von ihm theils vollständig, theils unter Zurücklassung eines kleinen Restes durch Schwefelsäure (3 : 1 Gewichtstheile) im zugeschmolzenen Kaliglasrohr aufgeschlossenen Mineralien auch den Chromeisenstein aufführt.

Gegenwärtig beschäftigt uns die Anschliessung der kieselsäurereichen sauren Feldspathe, des Albit und Orthoklas, welche der Einwirkung der Salzsäure unter Druck einen grossen Widerstand entgegenzusetzen, indess konnten wir bereits den grünen Amazonenstein vom Ural bis auf geringe Antheile desselben zerlegen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, October 1891.

521. Eug. Bamberger und B. Berlé: Ueber das Verhalten des Carvacrols gegen Reductionsmittel.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft zu München.]

(Eingegangen am 23. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Addition von Wasserstoffatomen an einkernige Phenole auf chemischem Wege ist ein noch ungelöstes Problem. Natrium und siedender Amylalkohol erwiesen sich uns ebenso wirkungslos wie die Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung des Phenols in schmelzendem Kali. (Temperatur des Oelbades 180—220°.) Wenigstens konnten diese Erfahrungen sowohl beim gewöhnlichen Phenol wie beim Carvacrol gemacht werden.

Wir versuchten es daher mit sauren Reductionsmitteln und zwar — in der Hoffnung einer Synthese des Borneols oder Menthols — zunächst beim Carvacrol. Es sei im Voraus bemerkt, dass unsere Erwartungen sich nicht erfüllt haben.

Je 5 g Carvacrol, 5 g Jodwasserstoffsäure von constantem Siedepunkt und 1.25 g amorpher Phosphor wurden etwa 10 Stunden einer Temperatur von 225 bis 235° ausgesetzt. Die Röhren öffneten sich unter dem Drucke eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases, welches wahrscheinlich Propan war. Bisweilen konnte auch die fahle Flamme und der charakteristische Geruch des Phosphorwasserstoffs bemerkt werden.

¹⁾ Journal für prakt. Chem. 1860 Bd. 81, 116.

Der vereinigte Inhalt einer grösseren Anzahl von Röhren wurde mit Aether aufgenommen und zum Zwecke der Entfernung von Jodwasserstoff und unverändertem Carvacrol wiederholt mit verdünnter Lauge durchgeschüttelt. Der Rückstand der zuvor mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb als schmutzig grüne oder auch violette Flüssigkeit. Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass dieselbe — abgesehen von etwas jodhaltigen Beimengungen — aus Kohlenwasserstoffen bestand, unterwarfen wir sie einer systematisch fortgesetzten Rectification über Natrium und gewannen so nach etwa zwölfmaliger Wiederholung folgende Fractionen:

	Siedepunkt	Gewicht
I.	bis 100°	2.5 g
II.	100—135°	4.0 »
III.	145—152°	6.5 »
IV.	162—163°	13.8 »
V.	165—168°	20.7 »
VI.	168—174°	9.7 »
VII.	174—188°	5.0 »

b = 715 mm.

Sämmtliche Destillate stellten leicht bewegliche, farblose, wasserklare Flüssigkeiten dar, die sich äusserlich nur durch den Geruch von einander unterschieden. Die niedriger siedenden Antheile bis Fraction III (incl.) rochen deutlich nach Toluol, die höher siedenden nach Cymol und Terpenen.

Die analytischen Ergebnisse waren folgende:

Fr. II.	1) 0.2875 g	— 0.9188 g	Kohlensäure	— 0.3081 g	Wasser.
	2) 0.3316 »	— 1.0597 »	»	— 0.3555 »	»
Fr. III.	1) 0.3190 »	— 1.0219 »	»	— 0.3509 »	»
	2) 0.2472 »	— 0.7920 »	»	— »	»
Fr. IV.	1) 0.2270 »	— 0.7199 »	»	— 0.2610 »	»
	2) 0.2691 »	— 0.8543 »	»	— 0.3115 »	»
Fr. V.	1) 0.2980 »	— 0.9485 »	»	— 0.3431 »	»
	2) 0.3020 »	— 0.9615 »	»	— 0.3481 »	»
Fr. VI.	1) 0.3400 »	— 1.0905 »	»	— 0.3823 »	»
	2) 0.2474 »	— 0.7433 »	»	— 0.2796 »	»
Fr. VII.	1) 0.3268 »	— 1.0523 »	»	— 0.3623 »	»

Gefunden:

	Fr. II.	Fr. III.	Fr. IV.	Fr. V.
C	87.16—87.13	87.37—87.38	86.50—86.58	86.81—86.83 pCt.
H	11.91—11.91	12.25—	12.78—12.86	12.80—12.81 »
	99.07 99.04	99.62	99.28 99.44	99.61 99.64 pCt.

	Fr. VI.	Fr. VII.
C	87.47—87.45	87.80 pCt.
H	12.49—12.56	12.20 »
	99.96 100.01	100.00 pCt.

	Berechnet für			
	$C_{10}H_{20}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{14}$
C	85.71	86.96	88.23	89.55 pCt.
H	14.29	13.04	11.77	10.45 »
	100.00	100.00	100.00	100.00 pCt.

Der Fehlbetrag, welcher bei einzelnen Analysen fast ein Procent erreicht, dürfte auf ungenügende Entwässerung des Analysenmaterials zurückzuführen sein — umso mehr, als er mit steigendem Siedepunkt geringer wird und schliesslich verschwindet.

Aus einem Vergleich der gefundenen und berechneten Werthe ergibt sich, dass die beiden Hauptfractionen IV und besonders V (Siedepunkt 162—63° resp. 165—68°), welche der Menge nach die weitaus überwiegenden sind, der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ entsprechen:

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gefunden	Fr. V.
		Fr. IV.	
C	86.96	86.50—86.58	86.81—86.83 pCt.
H	13.04	12.78—12.86	12.80—12.81 »

Mit der Erhöhung des Siedepunkts tritt erfahrungsgemäss eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes ein. So scheint Fr. VI neben $C_{10}H_{18}$ noch $C_{10}H_{16}$ resp. $C_{10}H_{14}$ zu enthalten, während der höchst siedende Antheil VII ziemlich gut der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ entspricht. Die am niedrigsten siedenden Destillate dagegen deuten auf die Gegenwart von Toluol hin, dessen unter gleichzeitiger Abspaltung von Propan erfolgende Bildung ja nicht überraschen kann.

Das wesentliche Ergebniss der zahlreichen Analysen ist also die Thatsache, dass sämmtliche Destillate, ausser IV und V, Gemenge ungleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe und zwar wahrscheinlich verschiedengradig hydrirter Cymole sind, denen in einzelnen Fällen wohl etwas Toluol beigemischt sein mag. Wir haben unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise den Hauptfractionen vom Siedepunkt 162—63° resp. 165—68° zugewendet, — schon deshalb, weil die übrigen zu gering waren, um den Versuch einer weiteren Trennung rathsam erscheinen zu lassen.

Die genannten Fractionen — leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeiten von erfrischendem Kohlenwasserstoffgeruch — stehen nun nicht nur ihrer Zusammensetzung, sondern auch ihren übrigen Eigenschaften nach dem aus Pfefferminzcampher erhältlichen Menthen so nahe, dass wir anfangs glaubten, diesen bisher nur aus Naturproducten gewonnenen Kohlenwasserstoff unter Händen zu haben.

	Reductionsproduct von Carvacrol:	Menthen:
Formel	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{18}$
Siedepunkt	162—163° resp. 165—168°	163° resp. 167.4° ¹⁾
Spec. Gewicht	0.818° resp. 0.821° (bei 17.5°)	0.8145° (bei 10°)

Auch der Geruch war — zwar nicht übereinstimmend — aber doch ähnlich. Ein wesentlicher Unterschied trat indess im Verhalten gegen Salzsäure hervor. Während Menthen ein Molekül desselben unter Bildung eines leicht zerlegbaren Additionsproducts aufnimmt, zeigte sich unser Kohlenwasserstoff²⁾ unter gleichen Bedingungen unfähig, die erwartete Menge Salzsäure aufzunehmen. Wir lösten 2—3 ccm der Fraction 162—163° in absolutem Aether und leiteten etwa eine Stunde lang einen kräftigen Strom getrockneten Salzsäuregases hindurch³⁾. Dann entfernten wir anhaftende Salzsäure durch Schütteln mit soda-haltigem und zuletzt reinem Wasser und liessen — nachdem wir uns mittels Silberlösung von dem Erfolg dieser Reinigung überzeugt hatten — den Aether im Vacuum über Schwefelsäure und Kali verdunsten. Von dem farblosen Rückstand, der sich durch wesentlich frischeren (etwas tannenähnlichen Geruch) von dem Ausgangsproduct auszeichnete, lieferten

0.3848 g	0.0594 g Chlorsilber.
Ber. für $C_{10}H_{19}Cl$	Gefunden
Cl 20.30	3.81 pCt.

Dieser Analysenbefund zeigt, dass das synthetische Tetrahydrocymol ein Gemenge von (wahrscheinlich bindungsisomeren) Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{18}$ ist, von welchen einer, der Menge nach untergeordnet auftretender, befähigt ist, die Elemente der Salzsäure additionell aufzunehmen⁴⁾. Ob derselbe identisch ist mit (inactivem) Menthen, können wir nicht angeben. Eine Entwirrung des Gemisches würde jedenfalls — wenn sie überhaupt gelänge — die Verarbeitung grosser Quantitäten Carvacrol zur Voraussetzung haben. Uebrigens dürfte die sichere Identificirung des synthetischen Tetrahydrocymols mit einem der zahlreich beschriebenen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ bei der mangelhaften Charakteristik der meisten ziemlich schwierig sein.

¹⁾ Nach Angabe von Walter (Ann. Chem. Pharm. 32, 289) resp. Atkinson und Yoshida (Chem. Soc. 41, 53).

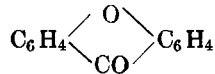
²⁾ Die beiden Fractionen IV und V sind in sämtlichen Eigenschaften fast identisch. Nur im Siedepunkt besteht eine Differenz von 4 Graden.

³⁾ vergl. Arth, Ann. de chim. et de phys. 7 (1886), 476.

⁴⁾ Brom wird von der Chloroformlösung unseres Kohlenwasserstoffes bei 0° begierig aufgenommen unter Entwicklung reichlicher Bromwasserstoffdämpfe. Dies trifft auch für das sogenannte Camphin $C_{10}H_{18}$ zu, welches vor längerer Zeit von Claus aus Campher mittels Jod erhalten worden ist. (Journ. f. pr. Ch. (1) 25, (1842) 264). Mit diesem Camphin zeigt unsere Substanz unverkennbare Aehnlichkeit.

Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, dass sich der Eine von uns (Bamberger) in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. L. Strasser vergeblich bemüht hat, dem Molekül des gewöhnlichen Phenols auf elektrolytischem Wege additionelle Wasserstoffatome zuzuführen¹⁾. Den meisten Erfolg versprachen noch Versuche mit Lösungen von Phenol in schmelzendem Kali; dieselben mussten aber aufgegeben werden, nachdem sich kein als Diaphragma zu verwendendes Material der gleichzeitigen Einwirkung des schmelzenden Kalis und des elektrischen Stromes gegenüber auf längere Zeit widerstandsfähig gezeigt hatte. Gewöhnliche Thonzellen waren regelmässig nach etwa 10 Minuten in der Nähe der Elektroden durchlöchert und unglasiertes Porzellan wirkte nach kurzer Zeit isolierend.

Der Erwähnung nicht unwerth dürfte sein, dass wir unter den Producten der Elektrolyse (neben Salicylsäure u. A.) Xanthon (Carbo-diphenylenoxyd)



aufgefunden haben. Als wir eine Lösung von 20 g Phenol in 40 g mit etwas Wasser versetztem Kaliumhydrat in einem gläsernen U-Rohr 6 Stunden lang bei 200° im Oelbad elektrolysirten (Stromstärke 0.7—1.5 Ampère), destillirten von beiden Polen kohlenwasserstoffartig riechende Oeltropfen (zu wenig, um untersucht werden zu können) und der alkalischen Schmelze konnten durch einen Dampfstrom lange, seideglänzende, weisse Nadeln von neutralen Eigenschaften entzogen werden, welche bei 173° schmolzen, in Aether und besonders Wasser schwer löslich waren, von conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und hellblauer Fluorescenz aufgenommen wurden, durch schmelzendes Kali sich in Salicylsäure verwandelten, kurz alle Eigenschaften des reinen Xanthons in so unverkennbarer Weise zeigten, dass Analysen überflüssig waren. Die Ausbeute an dieser, neuerdings wieder mehr in den Vordergrund des Interesses gerückten Substanz ist eine winzige. Sie verdankt ihre Entstehung bei der Elektrolyse schmelzenden Phenolkaliums einem tiefgreifenden Oxydationsprocess. Die bei der Elektrolyse benutzte Silberanode war aufgelöst worden.

¹⁾ Dass bei der Elektrolyse einer wässrigen Phenollösung mit Wechselströmen (bei Gegenwart schwefelsaurer und doppelt kohlensaurer Magnesia) als intermediäres, sich sofort zu »Hydrophenoketon« oxydirendes Reductionsproduct Hexahydrophenol entsteht, hat Drechsel in seinen schönen Untersuchungen über Elektrolysen und Elektrosynthesen sehr wahrscheinlich gemacht. (Vergl. Journ. f. Chem. (2) 38, 71).