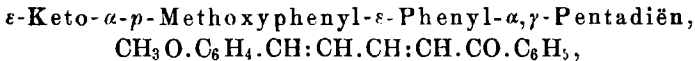


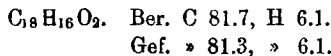
zon fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der beiden Reagentien nach kurzer Zeit aus und zeigt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 136—137°.



Das Semicarbazon, aus *p*-Methoxyzimmtaldehyd, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 199°.



fällt aus der alkoholischen Lösung von *p*-Methoxyzimmtaldehyd und Acetophenon, wenn man sie mit etwas verdünnter Natronlauge versetzt, im Verlaufe einiger Stunden in gelben Krystallen aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 118° schmelzen.



166. H. Thoms: Studien über die Phenoläther.

[I. Mittheilung.]

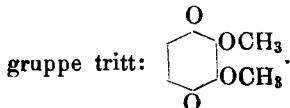
[Aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 23. Februar 1903 vom Verfasser.)

1. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Dihydroasaron und Dihydro-methyleugenol.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenoläther ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Von besonderem Interesse sind die von verschiedenen Forschern hierbei beobachteten Chinonbildungen.

Nach A. W. von Hofmann¹⁾ wird (1)-Propyl-(2.3)-Dimethoxy-(4)-Oxybenzol beim Kochen mit Salpetersäure derart zersetzt, dass an Stelle der Propylgruppe und der freien Hydroxylgruppe die Chinon-

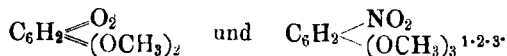


Eine Chinonbildung in der Gruppe der Phenoläther bei der Einwirkung von Salpetersäure ist dann später von W. Will²⁾ festgestellt worden.

¹⁾ Diese Berichte 8, 67 [1875].

²⁾ Diese Berichte 21, 602 [1888]

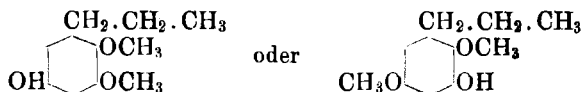
Als dieser auf das Trimethylpyrogallol Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.205 einwirken liess, erhielt er neben einem Chinon eines dimethoxyirten Benzols, einen Mononitropyrogalloltrimethyläther:



Auch auf die Trimethyläther des Phloroglucins und Oxyhydrochinons hat Will Salpetersäure einwirken lassen und beschreibt die dabei erhaltenen Producte. Im Anschluss an diese Arbeiten berichtet Will auch über die Constitution des Asarons, welches er für ein Derivat des Trimethyläthers des Oxyhydrochinons erklärt.

Diese Arbeiten Will's haben dann später Ciamician und Silber¹⁾ zum Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen genommen, und zwar gelegentlich der von ihnen bewirkten Constitutionsermittlung des Apiois.

Bei der Reduction des Isapiols mit Natrium in alkoholischer Lösung entsteht neben Dihydroapiol ein 3-werthiges Phenol. Wenn man annimmt, dass Isapiol in diesem Falle einer analogen Umwandlung, wie das Isosafrol, unterliegt, in welchem der zur Allylgruppe in *p*-Stellung befindliche Sauerstoff herausgeht, so würde man für die aus dem Isapiol entstehende Phenolverbindung zu folgenden Formeln gelangen:



Der dazu gehörige Trimethyläther müsste dann (1)-Propyl-(2.3.5)-Trimethoxybenzol sein. Ciamician und Silber hielten es für wichtig festzustellen, dass das aus dem Asaron durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhaltene Product, das Dihydroasaron, von dem ihm isomeren methylirten Reductionsproduct aus dem Isapiol verschieden ist. Diese Verschiedenheit zeigte sich besonders in dem Verhalten gegen Salpetersäure.

Während nämlich das (1)-Propyl-(2.3.5)-Trimethoxybenzol bei der Oxydation mit Salpetersäure nur »unerquickliche, ölige Schmier« liefert, gelingt es, aus dem Dihydroasaron leicht einen krystallinischen, stickstofffreien und alle Kennzeichen eines Chinons zeigenden Körper zu erhalten.

»Giesst man die eisessigsäure Lösung des oben erwähnten, zwischen 260 – 274° siedenden Productes in concentrirte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52), die auf –18° abgekühlt ist, so erhält man eine rothbraune Lösung, die, in Wasser eingetragen, einen krystallinischen Niederschlag fallen lässt. Er ent-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2283 [1890].

spricht wahrscheinlich der Formel $C_6H_2(:O)_2^{2.5}(C_3H_7)^1(OCH_3)^4$, also einem Methoxypropylchinon.

Die heisse wässrige Lösung wird durch schweflige Säure sofort entfärbt; beim Eindampfen erhält man dann farblose Nadeln.«

Eine eingehendere Untersuchung hat dieser Körper seitens Ciamician's und Silber's nicht gefunden.

Für die Pharmacie und Medicin besitzen die Nitroproducte der Phenoläther, bezw. die daraus erhältlichen Amidphenoläther sowohl in physiologischer wie pharmakologischer Hinsicht erhebliches Interesse. Es erscheint aussichtsreich, an dieser Körperklasse Studien über den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung anzustellen. Mit einigen meiner Schüler habe ich das Verhalten der Salpetersäure gegen die Phenoläther generell zu untersuchen begonnen, um die Gesetzmässigkeiten aufzufinden, nach welchen sich die Reactionen in dieser Gruppe vollziehen. Wir knüpften an die letztgenannte Arbeit von Ciamician und Silber an.

Gemeinsam mit Hrn. J. Herzog prüfte ich das Verhalten der Salpetersäure gegen das Dihydroasaron.

Wir konnten die Angaben von Ciamician und Silber bestätigen, dass unter den von ihnen gewählten Bedingungen ein Chinon gebildet wird. Die Zusammensetzung desselben wurde von ihnen richtig ermittelt.

Wir fanden aber, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf das Dihydroasaron noch nach anderer Richtung verläuft. Arbeitet man, wie Ciamician und Silber, mit starker Salpetersäure in der Kälte, so wird neben dem Chinon in kleiner Menge auch ein ausgezeichnet krystallisirendes Nitroproduct gebildet. Ciamician und Silber haben das Entstehen dieses Nebenproductes nicht beobachtet. Es lässt sich aus der Mutterlauge von der Chinondarstellung allerdings nur in sehr kleiner Menge gewinnen. Aendert man jedoch die Versuchsbedingungen derart ab, dass man die Lösung des Dihydroasarons in Eisessig mit 45-procentiger Salpetersäure auf gegen 50° erwärmt und dann schnell abkühlt, so erhält man das Nitroderivat in reichlicher Menge, während die Bildung des Chinons fast ganz zurücktritt.

Das Nitroproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmp. 64° .

Die Analyse des Körpers ergab ein überraschendes Resultat. Es zeigte sich, dass die Salpetersäure unter den genannten Bedingungen aus dem Molekül des Dihydroasarons eine Methoxylgruppe eliminirt hatte, an deren Stelle eine Nitrogruppe eingetreten ist.

0.1287 g Sbst.: 0.2756 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1659 g Sbst.: 0.3564 g CO₂, 0.0959 g H₂O. — 0.2034 g Sbst.: 11.4 ccm N (15.5°, 756 mm). — 0.1903 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 748 mm).

C₆H₂(C₃H₇)(OCH₃)₂(NO₂). Ber. C 58.61, H 6.72, N 6.23.
Gef. » 58.40, 58.58, » 6.54, 6.48, » 6.51, 6.33.

Das Nitroderivat liess sich mit Aluminiumamalgam gut amidiren. Das entstandene Propyldimethoxyamidobenzol bildet farblose, bei 94° schmelzende Nadeln.

0.1369 g Sbst.: 0.3415 g CO₂, 0.103 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.3635 g CO₂, 0.11 g H₂O. — 0.214 g Sbst.: 0.5148 g AgJ. — 0.2095 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 757 mm).

C₆H₂(C₃H₇)(OCH₃)₂(NH₂). Ber. C 67.62, H 8.79, N 7.19.
Gef. » 68.03, 67.51, » 8.43, 8.44, » 7.46.

Aus 0.214 g Sbst.: 0.5148 g AgJ. Ber. 0.5153 g AgJ.

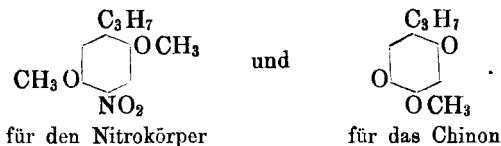
Das acetylierte Propyldimethoxyamidobenzol stellt farblose, bei 104° schmelzende Nadeln dar.

0.093 g Sbst.: 4.8 ccm N (19°, 754 mm).

C₆H₂(C₃H₇)(OCH₃)₂(NH.COCH₃). Ber. N 5.92. Gef. N 5.88.

Die Analysen des bei 64° schmelzenden Nitrokörpers, die des Amido- und acetylierten Amido-Derivates, sowie endlich eine Methoxybestimmung lieferten also den Beweis, dass durch die Salpetersäure eine Methoxygruppe abgesprengt war.

Wir haben die Constitution des Nitrokörpers sowohl, wie die des Chinons, auf synthetischem Wege mit Sicherheit ermitteln können und gefunden, dass für diese Körper die folgenden Formeln aufzustellen sind:



Zur Feststellung der Constitution des Nitrokörpers wurde ein Vorversuch unternommen. Es erschien uns zunächst zweckmässig, das durch Amidiren des Nitrokörpers erhaltene Propyldimethoxyamidobenzol über die Diazo- und Hydrazo-Verbindung hinweg in ein Propyldimethoxybenzol zu verwandeln.

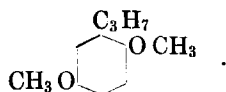
Dieser Körper bildet eine unter 20 mm Druck bei 125° (unter 760 mm Druck bei 240°) siedende Flüssigkeit.

0.1916 g Sbst.: 0.5139 g CO₂, 0.1529 g H₂O.

C₆H₃(C₃H₇)(OCH₃)₂. Ber. C 73.27, H 8.91.
Gef. » 73.15, » 8.94.

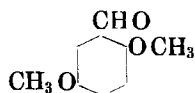
Beim Behandeln der eisessigsäuren Lösung des Propyldimethoxybenzols mit 45-procentiger Salpetersäure bei 50° entsteht der bei 64° schmelzende Nitrokörper, ein Beweis dafür, dass die Nitrogruppe dasjenige Wasserstoffatom wieder ersetzt, welches an Stelle der vordem vorhandenen Nitro- bzw. Amido-Gruppe sich befindet.

In der Voraussetzung, dass in *p*-Stellung zur Propylgruppe bei der Nitrirung des Dihydroasarons eine Methoxylgruppe abgespalten war, wurde die Darstellung eines Propyldimethylhydrochinons versucht:



Ein solcher Körper musste dann beim Nitriren das bei 64° schmelzende Nitroproduct liefern. Der Versuch gelang und ergab das vorausgesehene Resultat.

Nach der Reimer-Tiemann'schen Synthese von Oxyaldehyden¹⁾ wurde aus dem Monomethylhydrochinon zunächst der *m*-Methoxysalicylaldehyd und durch Methyliren der bereits von Tiemann dargestellte Dimethylgentisinaldehyd:



gebildet.

Gemäss dem von Gattermann und Eggers²⁾ zur synthetischen Gewinnung des Asarons benutzten Verfahren, wurde unter Anwendung von Propionsäure mit dem Aldehyd zunächst die Perkin'sche Zimmtsäuresynthese ausgeführt und die primär entstehende Zimmtsäure dann weiter zerlegt; zu diesem Zweck wurde ein Gemisch von Dimethylgentisinaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat im Bombenrohr 8 Stunden erhitzt. Gattermann und Eggers hatten eine Temperatur von 150° für ihre Asaronsynthese für ausreichend befunden. Wir mussten auf 175° erhitzen, um die Reaction in unserem Falle in gewünschter Weise verlaufen zu sehen. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser aufgenommen und mit Wasserdämpfen das (1)-Propenyl-(2.5)-dimethoxybenzol abgetrieben. Es ist eine unter 14 mm Druck bei 132—135° siedende ölige Flüssigkeit, die beim Hydriren mit Natrium in alkoholischer Lösung das (1)-Propyl-(2.5)-dimethoxybenzol lieferte.

¹⁾ Diese Berichte 9, 423 [1876]; 10, 1562 [1877]; 14, 1986 [1881].

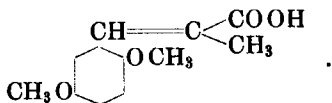
²⁾ Diese Berichte 32, 289 [1899].

0.121 g Subst.: 0.3255 g CO₂, 0.0965 g H₂O.

C₆H₃(C₃H₇)(OCH₃)₂. Ber. C 73.27, H 8.91.

Gef. » 73.36, » 8.94.

In dem Kolben blieb nach dem Abtreiben mit Wasserdämpfen eine gut krystallisierende Säure, die Dimethoxymethylzimmtsäure vom Schmp. 113° zurück:



0.1162 g Subst.: 0.2764 g CO₂, 0.0621 g H₂O.

C₆H₃(C₃H₄.COOH)(OCH₃)₂. Ber. C 64.82, H 6.365.

Gef. » 64.87, » 5.99.

Das (1)-Propyl-(2.5)-dimethoxybenzol erwies sich nun identisch mit dem durch Abspaltung der Nitrogruppe aus dem nitrierten Dihydroasaron erhaltenen Propyldimethoxybenzol und lieferte wie dieses beim Nitriren das uns bekannt gewordene Nitroproduct vom Schmp. 64°.

Damit war die Constitution dieses als eines (1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(4)-nitrobenzols einwandfrei ermittelt.

Das durch Nitriren des Dihydroasarons erhaltene Chinon bildet, wie Ciamician und Silber¹⁾ bereits mitgeteilt haben, einen in gelben Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 111°. Wir fanden die von den genannten Forschern ermittelte Formel bestätigt.

0.1409 g Subst.: 0.344 g CO₂, 0.083 g H₂O.

C₆H₂(C₃H₇)(O₂)(OCH₃). Ber. C 66.62, H 6.73.

Gef. » 66.58, » 6.60.

Durch schweflige Säure lässt sich aus dem Chinon das Hydrochinon in Form farbloser Nadeln erhalten, die bei 75° sich zu bräunen beginnen und bei 92° vollständig geschmolzen sind.

0.1504 g Subst.: 0.3608 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

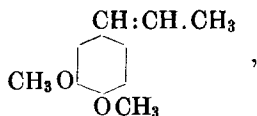
C₆H₂(C₃H₇)(OH)₂(OCH₃). Ber. C 65.88, H 7.76.

Gef. » 65.43, » 7.47.

Zur Feststellung der Constitution des Chinons habe ich gemeinsam mit Hrn. Zernick einige Versuche, ausgehend vom Eugenol, unternommen. Es gelang uns, das aus dem Dihydroasaron durch Einwirkung von Salpetersäure erhältliche Chinon vom Eugenol aus zu gewinnen und damit die Constitution des Körpers sicherzustellen.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2283 [1890].

Lässt man auf das methylyrte Isoeugenol



das (1)-Propenyl-(4.5)-dimethoxybenzol, Natrium in alkoholischer Lösung einwirken, so erhält man das (1)-Propyl-(4.5)-dimethoxybenzol, eine bei 246—247° siedende ölige Flüssigkeit.

0.1836 g Sbst.: 0.4929 g CO₂, 0.1465 g H₂O.

C₆H₃(C₃H₇)(OCH₃)₂. Ber. C 73.27, H 8.97.

Gef. » 73.21, » 8.94.

Dieser Körper wurde nitriert, indem 15 g in 45 g Eisessig gelöst und vorsichtig mit 18.5 g 45-procentiger Salpetersäure versetzt wurden. Die vorher farblose Flüssigkeit färbte sich hierbei blassgelb. Die Mischung wurde durch Eintauchen in warmes Wasser vorsichtig erhitzt, bis die Farbe rothbraun wurde, und sodann möglichst rasch in mit Eis gekühltes Wasser gegossen. Der sich ausscheidende Körper liess sich aus Alkohol gut krystallisiren. Es entstehen derbe Prismen von gelblich-weisser Farbe und dem Schmp. 81—82°.

0.1761 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.1006 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 0.3978 g CO₂, 0.1111 g H₂O. — 0.2402 g Sbst.: 13.8 ccm N (26.5°, 765 mm).

C₆H₂(C₃H₇)(OCH₃)₂(NO₂). Ber. C 58.61, H 6.72, N 6.23.

Gef. » 58.28, 58.64, » 6.40, 6.73, » 6.43.

Die Analyse bewies, dass — im Gegensatz zu der entsprechenden Einwirkung der Salpetersäure auf das um eine Methoxygruppe reichere Dihydroasarone — keine Abspaltung von Methoxyl, sondern der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe stattgefunden hatte. Das entstandene Product ist dem aus dem Dihydroasarone erhaltenen Nitrokörper isomer.

Das Nitrodihydromethyleugenol liess sich mit Aluminiumamalgam gut amidiren. Das Amidodihydromethyleugenol schmilzt bei 59° und siedet unter 10 mm Druck bei 169°. Es neigt bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln stark zur Farbstoffbildung:

0.1736 g Sbst.: 10.6 ccm N (15°, 768.5 mm).

C₆H₂(C₃H₇)(OCH₃)₂(NH₂). Ber. N 7.19. Gef. N 7.23.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 144°:

0.1675 g Sbst.: 0.4029 g CO₂, 0.1184 g H₂O. — 0.1813 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 757 mm).

C₆H₂(C₃H₇)(OCH₃)₂(NH.COCH₃). Ber. C 65.76, H 8.09, N 5.92.

Gef. » 65.60, » 7.92, » 6.04.

Um die Constitution des Nitro- bzw. Amido-Körpers zu ermitteln, gingen wir von dem Gedanken aus, das Amin zu diazotiren, die

Diazogruppe in eine Hydroxylgruppe zu verwandeln und das so entstandene Phenol zu methyliren. Wir hätten auf diese Weise entweder zu dem bekannten Dihydroasaron oder zu einem Isomeren desselben gelangen müssen.

Beim Diazotiren des Amidokörpers in schwefelsaurer Lösung zeigte sich bei der Zugabe der ersten Menge des Nitrits eine tiefblaue Färbung, die bald in Grün, dann in Gelbroth überging. Schon bei schwachem Erwärmen des Reactionsproductes schieden sich gelbe, stickstofffreie Krystallblättchen aus. Wie sich später herausstellte, hatte ein sehr geringer Ueberschuss an salpetriger Säure die Bildung des Körpers bewirkt:

0.1304 g Sbst.: 0.3176 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1623 g Sbst.: 0.2026 g AgJ.

C₆H₂(C₃H₇)(O₂)(OCH₃). Ber. C 66.62, H 6.73.

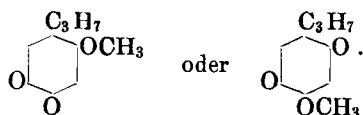
Gef. » 66.40, » 6.65.

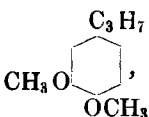
Aus 0.1623 g Sbst.: 0.2026 g AgJ. Ber. 0.2111 g AgJ.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte der Körper den Schmp. 111°. Das Constantbleiben des Schmelzpunktes von 111° beim Vermischen dieses Körpers mit dem aus dem Dihydroasaron erhaltenen Chinon, die Ueberführbarkeit des Körpers in das bereits bekannte Hydrochinon, sowie endlich die Analyse und die Methoxylbestimmung bewiesen die volle Identität der Verbindung mit dem durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Dihydroasaron erhaltenen Chinon.

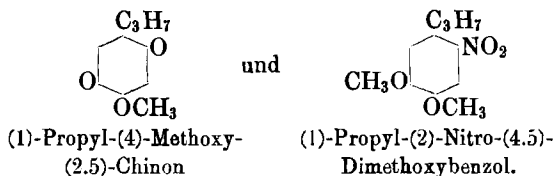
Es hatte also das zweifellos primär gebildete Phenol unter der oxydirenden Einwirkung der salpetrigen Säure mit einer Methoxylgruppe unter Bildung eines Chinons reagirt. Wir fanden später, dass auch bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch auf das Amido-dihydromethyleugenol das Chinon vom Schmp. 111° gebildet wird. So war denn die Stellung der Nitrogruppe in dem Molekül des Nitro-dihydromethyleugenols festgelegt. Sie konnte sich nur in *o*-Stellung zur Propylgruppe und in *p*-Stellung zu der einen Methoxylgruppe befinden. Diese Schlussfolgerung ergab sich aus folgenden Erwägungen:

Bei der Nitrirung des Dihydroasarons war eine Chinonbildung unter Betheiligung von zwei Methoxylgruppen erfolgt. Da Metachinone bisher niemals beobachtet worden sind und ihre Existenzfähigkeit überhaupt in Frage gestellt wird, so kann es sich nur um ein *o*- oder *p*-Chinon in folgendem Sinne handeln:



Da nun bei dem Dihydromethyleugenol, , nur eine

der Methoxylgruppen zur Bildung des Chinons in Reaction getreten ist und dieses sich als völlig identisch erweist mit dem aus dem Dihydroasaron erhaltenen, bei welchem die Stelle der dritten Methoxylgruppe feststeht, so ist damit nicht nur bewiesen, dass es sich um ein *p*-Chinon handelt, sondern auch an welche Stelle die Nitrogruppe beim Nitriren des Dihydromethyleugenols tritt. Die Constitutionsformeln dieser Körper sind daher die folgenden:



Es war nun interessant zu erfahren, wie sich das dem Dihydroasaron ähnlich gebaute (1)-Propyl-(2)-Nitro-(4.5)-Dimethoxybenzol (für eine Methoxylgruppe des Ersteren ist eine Nitrogruppe substituiert) bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure verhalten würde.

Wurde das Nitroderivat in rauchende Salpetersäure bei -20° eingetragen und das Reactionsproduct auf Eis ausgegossen, so kam ein Körper heraus, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol mattgelbe Prismen vom Schmp. 66.5° darstellte:

0.1820 g Sbst.: 0.3257 g CO_2 , 0.0838 g H_2O . — 0.1528 g Sbst.: 13.7 ccm N (17° , 753.5 mm). — 0.1831 g Sbst.: 0.3238 g AgJ.

$\text{C}_6\text{H}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$. Ber. C 48.85, H 5.23, N 10.39.
Gef. » 48.81, » 5.10, » 10.31.

Ber. AgJ 0.3182 g. Gef. AgJ 0.3238 g.

Die vorstehenden Analysen beweisen, dass keine Methoxylgruppe abgespalten wurde, sondern ein Dinitroproduct entstanden war, und zwar ein (1)-Propyl-(2.6)-Dinitro-(4.5)-Dimethoxybenzol.

Wurde dieses Product unter starker Abkühlung in Salpeter-Schwefelsäure (Nitrirsäure) eingetragen, so liess sich noch eine dritte Nitrogruppe in das Molekül einführen, ohne dass es zu einer Abspaltung von Methoxyl kam:

0.0867 g Sbst.: 0.1324 g CO_2 , 0.0329 g H_2O . — 0.1444 g Sbst.: 16.8 ccm N (18.5° , 750.5 mm). — 0.1198 g Sbst.: 0.1764 g AgJ.

$\text{C}_6(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2(\text{NO}_2)_3$. Ber. C 41.87, H 4.165, N 13.361.
Gef. » 41.65, » 4.254, » 13.240.

0.1198 g Sbst.: 0.1764 g AgJ. Ber. 0.1784 g AgJ.

Dieses (1)-Propyl-(2.3.6)-Trinitro-(4.5)-Dimethoxybenzol ist ein in schwach gelblichen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 97.3°.

Hr. Zernick wird über die Nitroverbindungen des Dihydro-methyleugenols und ihre Derivate an anderer Stelle ausführlich berichten.

Das Studium der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenoläther soll fortgesetzt werden.

167. Henri Wuyts: Ueber Thioderivate des Camphers.

(Eingegangen am 3. März 1903; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Engler¹⁾, sowie Baumann und Fromm²⁾ haben gezeigt, dass Acetophenon und Benzophenon durch eine alkoholische Schwefelammoniumlösung in der Kälte in Disulfide von secundären Mercaptanen umgewandelt werden. Schlebusch³⁾ hat durch Erhitzen von Campher im zugeschmolzenen Rohre bei 130° mit derselben Lösung federartige Krystalle erhalten, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, 68—69 pCt. Kohlenstoff, 10—11 pCt. Wasserstoff und 18.8—19.4 pCt. Schwefel enthielten. Schlebusch war der Meinung, Thiocampher erhalten zu haben.

Dieser Körper sollte zum Theil unzersetzt bei 220° destilliren, trotzdem Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindet. Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Destillat war fast weiss und enthielt 70.1 pCt. Kohlenstoff, 9.8 pCt. Wasserstoff. Die Ausbeute an krystallisirtem Schwefelderivat aus Campher war gering; die alkoholische Mutterlauge, durch Wasser gefällt, hat nur eine nach Campher riechende syrupartige Masse geliefert, aus welcher ein einheitliches Product nicht zu erhalten war.

Ich habe auf Anrathen von Prof. J. Bredt dieses Studium wieder aufgenommen und gefunden, dass Campher, ebenso wie Acetophenon und Benzophenon, von Schwefelammonium in Sulfid umgewandelt wird. Die Reaction findet schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber sehr langsam statt. Eine mehr als einmonatliche Einwirkung ist nöthig, um aus einer alkoholischen Lösung die ersten Krystalle des Sulfids abzuschneiden. Bei Verwendung von festem Schwefelammonium, das man aus alkoholischer Lösung durch aufeinanderfolgende Sättigung

1) Diese Berichte 11, 922 [1878].

2) Diese Berichte 28, 908 [1895].

3) Diese Berichte 3, 591 [1870].