

Beide Amide können ohne Zersetzung anhaltend mit Wasser gekocht werden. Von concentrirter Salzsäure werden sie erst bei einer Temperatur zersetzt, bei welcher auch die Sulfonsäuren weiter in Schwefelsäure und die Kohlenwasserstoffe zerfallen.

Diese Kohlenwasserstoffe selber wurden daher gewonnen durch kurzes Erhitzen der Amide mit rauchender Salzsäure auf 170—175°.

Das Mesitylen sowohl, wie das Pseudocumol erwiesen sich nach dem Waschen mit Natronlauge und einmaliger Destillation als vollständig rein.

Aus den zwei Sorten Steinkohlentheeröl verschiedener Herkunft, die ich in grösster Menge als Ausgangsmaterial benutzte, erhielt ich das Pseudocumol in grösserer Menge als das Mesitylen. In einem dritten Falle schien das Mesitylen etwas zu überwiegen.

Will man auf die Gewinnung des Mesitylens verzichten, so lässt sich der grösste Theil des im Steinkohlentheeröl enthaltenen Pseudocumols auch auf einem einfacheren Wege rein daraus abscheiden.

Die Pseudocumolschwefelsäure krystallisirt mit Krystallwasser in stumpfen Rhomboëdern, die in Wasser sehr leicht, in verdünnter Schwefelsäure aber verhältnissmässig schwer, und zwar erheblich schwerer löslich sind, als die Mesitylenschwefelsäure.

Wenn man daher die Lösung der gemischten Kohlenwasserstoffe in Schwefelsäure mit einer passenden Menge Wasser versetzt, so lässt sich aus dem in der Kälte entstehenden Krystallbrei die Pseudocumolschwefelsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren so vollständig von der Mesitylenschwefelsäure trennen, dass in dem daraus abgeschiedenen Kohlenwasserstoff durch Darstellung des Trinitroderivats und Bestimmung des Schmelzpunkts sich keine Spur von Mesitylen mehr nachweisen lässt.

Rostock, den 12. Februar 1876.

67. E. v. Gerichten: Ueber das Terpen des Petersilienöls.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutische Institute der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 16. Februar.)

Dieses Terpen wurden von Hübschmann¹⁾ zuerst dargestellt und analysirt. Er erhielt es aus dem Petersilienöle durch fractionirte Destillation oder durch Destillation desselben mit Wasser, wobei eine Theilung desselben in festes Oel, welches zurückbleibt, und flüssiges, das mit den Wasserdämpfen übergerissen wird, stattfindet. Das Petersilienöl, welches Hübschmann zur Verfügung stand, siedete erst bei

¹⁾ C. Löwig und Weidmann, Pogg. Ann. 46, S. 53.

210° C. Die Temperatur stieg dann aber rasch „bis zu einem Punkte, bei welchem der Rückstand in der Retorte zu einer festen Masse erstarrte“. Das zuerst Uebergegangene enthielt ein bei 160—170° C. siedendes Terpen mit scharfem Petersiliengeruch, dessen Formel durch genau stimmende Analysen ermittelt wurden.

Das von mir verarbeitete Petersilienöl verdanke ich Hrn. Trommsdorff in Erfurt, welcher die Güte hatte, mir es selber darstellen zu lassen, da keine einzige Fabrik ätherischer Oele, an welche er sich diesbezüglich gewandt hatte, Garantie für die Reinheit des zu liefernden Produktes übernahm. Hr. Trommsdorff erhielt aus 15 Kilo Petersiliensaamen zunächst 90 Grm. und bei späterem Ausschütteln des Destillats mit Benzol noch weitere 16 Grm. ätherisches Oel. Dasselbe beginnt bei ca. 160° C. zu siedeln und bei 210° war fast alles Terpen übergegangen; das Thermometer stieg sehr rasch bis 270 bis 290°, zwischen welchen Temperaturen eine gelblichgrüne, stark lichtbrechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, übergieng, die bei längerem Stehen nicht erstarrte, keine Krystallisation in der Kälte wahrnehmen liess und sich allmählig etwas braun färbte. Der bei 300° und höher siedende Rückstand hatte sich ebenfalls braun gefärbt und erstarrte nicht. Letzteres sind wahrscheinlich nur Destillations- und Zersetzungsprodukte des sogenannten Petersiliencampfers, des Stearoptens des Petersilienöls, mit dessen Untersuchung ich soeben beschäftigt bin. Das erste Destillat wurde durch wiederholte Rectification gereinigt und so ein bei 160—164° C. (Quecksilbersäule ganz in Dampf) siedendes, farbloses Terpen mit intensivem Petersiliengeruch erhalten. Die Dampfdichte desselben wurde in Terpentindampf genommen und gab die Zahl 67.62 statt der verlangten 68.00. Sein spec. Gewicht bei 12° C. ist 0.865. Das Rotationsvermögen des links drehenden Terpens für gelbes Licht wurde mit Hilfe eines ausgezeichneten Wild'schen Instrumentes aus dem hiesigen physikalischen Institute bestimmt und für eine 100 Mm. dicke Schicht (ρ) = -30.8° gefunden. Wiedemann fand für das Drehungsvermögen von nicht rectificirtem, linksdrehendem Terpentinöl für gelbes Licht den Werth 29.3. Nicht rectificirtes Petersilienterpen (spec. Gew. 0.87, Sdp. 160--170°) drehte die Polarisationssebene 29.6° nach links.

Bei Einwirkung von conc. Salzsäure verändert sich bei längerem Stehen die Farbe des Terpens, es wird braun, verliert seinen intensiven Petersiliengeruch, ohne dass sich Krystalle eines Chlorhydrats bilden. Ebensowenig konnte ein Terpin erhalten werden. Das mit Chlorwasserstoff gesättigte Terpen scheidet auch nach tagelangem Stehen in der Winterkälte kein festes Chlorhydrat ab. Beim Ausgiessen auf eine breitere Fläche und Verdünnen mit Alkohol wurde eine geringe Menge eines solchen erhalten mit starkem Camphergeruch und dem Schmp. 115—116°

Mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Jod behandelt nach der Kékulé'schen Vorschrift ¹⁾, wurde unter starker Jodwasserstoffentwicklung ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Siedepunkt zwar wegen zu geringer Menge nicht bestimmt werden konnte, dessen Oxydationsprodukte aber, p. Toluylsäure (Schmp. 173—176°) und Terephtalsäure, unzweifelhaft auf p. Cymol hinweisen. Bei Anwendung grösserer Jodmengen verharzt das Terpen ausserordentlich leicht.

Anschliessend an diese Arbeit werde ich in der nächsten Zeit im Stande sein, über andere Produkte, aus dem Petersiliensaamen gewonnen, zunächst über das Apiin, dessen Untersuchung fast beendet ist, dann über das Apiol, den Petersiliencampher und das feste Fett des Saamens Mittheilung zu machen.

Erlangen, im Februar 1876.

68. Br. Radziszewski: Ueber Phenylbutyle und das normale Phenylbutylen.

(Eingegangen am 17. Februar 1876.)

Früher habe ich gezeigt (diese Berichte Bd. VII, S. 140), dass durch Einwirkung von Brom auf siedende aromatische Kohlenwasserstoffe, die in ihren Seitenketten mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten. Substitutionsprodukte, die bei der trocknen Destillation Bromwasserstoffsäure verlieren und in die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_6H_5 \dots C_nH_{2n-1}$ übergehen, erhalten werden. Ich habe auf diese Weise aus Phenylallyl das Styrol, $C_6H_5 \cdot C_2H_3$ und aus normalem Phenylpropyl das Phenylallyl $C_6H_5 \cdot C_3H_5$ erhalten. Das letzte hat sich als identisch mit dem von Fittig aus Zimmtalkohol durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi erhaltenen Allylbenzol erwiesen. — Beim weiteren Verfolgen dieser Reaction habe ich verschiedene Phenylbutyle untersucht, die der Theorie nach ziemlich zahlreich sein müssen. Es wurde aber bis jetzt nur eins von Riess erhalten und beschrieben, das ich als α -Phenylisobutyl, $C_6H_5 \dots CH_2 \dots CH(CH_3)_2$ unterscheiden will. Das nach der Fittig'schen Methode erhaltene α -Phenylisobutyl, durch Einwirkung vom metallischen Natrium auf eine ätherische Lösung eines Gemisches von Bromisobutyl und Brombenzol, soll nach Riess den Siedepunkt 159—160° besitzen; nach meinen Beobachtungen aber siedet genannter Kohlenwasserstoff bei 167.5 und besitzt bei 15° C. das spec. Gewicht 0.89.

¹⁾ Kékulé, diese Ber. VI, S. 438, cfr. auch Oppenheim, diese Ber. VI, S. 915, Oppenheim und S. Pfaff, diese Ber. VII, S. 625.