

den braun gefärbte Lösungen erzeugen, wodurch ein genaues Beobachten der Schwefelbleibildung sehr erschwert und geringe Mengen von Schwefelblei übersehen werden können.

Für die grosse Empfindlichkeit dieser Reaction spricht wohl die Thatsache, dass reines Weizenbrod (nicht Milchbrod) mit dem Reagens gekocht zuerst gelb und hernach dunkelgrau gefärbt wird in Folge der Schwefelbleibildung auf Kosten des Schwefelgehaltes des im Brod enthaltenen Klebers.

Selbstverständlich eignet sich dieses Reagens ebenfalls zum Nachweis von Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien in Flüssigkeiten und Gasen und kann auch zur quantitativen Bestimmung dieser Schwefelverbindungen verwendet werden. Eine verdünnte Lösung des Reagens kann man zum Schwarzfärben von Haaren und Horn benutzen.

Cöln, 20. Mai 1876.

### 236. Victor Meyer und Fr. V. Spitzer: Untersuchungen über die Gruppe des Terpinöls und Camphers.

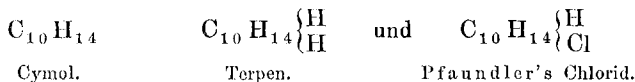
(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 4. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$ , welche man als Terpene bezeichnet, bilden eine Klasse von Körpern, deren Constitution in befriedigender Weise aufzuklären noch nicht gelungen ist. Der neuerdings geführte wichtige Nachweis ihres Zusammenhanges mit einem und demselben Cymol  $C_{10}H_{14}$ , lässt vielmehr die Frage ihrer Isomerie als eine besonders complicirte erscheinen. Der Wunsch, zur Kenntniss der Terpene neues Material zu sammeln, hat zahlreiche Untersuchungen meist analytischer Richtung über dieselben veranlasst; die synthetische Forschung hat sich dagegen weniger mit ihnen beschäftigt, und so kommt es, dass selbst die nächsten kohlenstoffreichern Derivate der Terpene, die Homologen derselben, bisher fehlten. Versuche zur Gewinnung derselben schienen uns von mannigfachen Gesichtspunkten aus von grossem Interesse. Erstlich war zu prüfen, ob die zahlreichen so eigenartigen Reactionen des Terpinöls sich auch bei seinen Homologen wiederfinden, resp. in wiefern modificirt sie dort erscheinen würden, um zu schliessen, in wie weit zwischen jenen Eigenthümlichkeiten und gerade der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  ein causaler Zusammenhang bestehe; ferner liess die Ueberlegung, dass wir unsere Kenntnisse über das in theoretischer Beziehung ganz besonders erfolgreich beleuchtete Benzol nicht zum geringsten Theil

dem eingehenden Studium seiner Homologen verdanken, einen Ausbau der Terpengruppe nach dieser Richtung wichtig erscheinen.

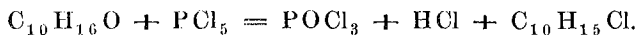
Zur Gewinnung der homologen Terpene hielten wir das Ausgehen von einem Monochlorterpen für den geeigneten Weg. Man weiss nun zwar, dass das Terpentinöl sich nicht wie das Benzol direct durch Einwirkung der Halogene in Substitutionsprodukte überführen lässt; allein bekanntlich hat Pfaundler<sup>1)</sup> durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Campher einen Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$  erhalten, welchen man als ein Monochlorterpen zu betrachten alle Ursache hat; denn, abgesehen davon, dass die analoge Constitution des Camphers und Terpentinöls aus der Darstellung des ersteren durch Oxydation des letzteren folgt, liefert bekanntlich das Pfaundler'sche Chlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$  bei Abspaltung von  $\text{HCl}$  das nämliche Cymol, welches aus den Terpenen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  durch Entziehung von  $\text{H}_2$  gebildet wird. Diese Reaction beweist den nahen Zusammenhang zwischen:



und lässt das Pfaundler'sche Chlorid als Chlorsubstitutionsprodukt eines Terpens erscheinen.

Indem wir auf diese Beziehung hinweisen, unterlassen wir absichtlich, über die Art, wie das  $\text{H}_2$  und  $\text{HCl}$  an das Cymol angelagert sein möge, hier eine Ansicht zu äussern. Zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, die als homologe Terpene zu betrachten seien, schien uns aber hiernach der geeignete Weg, in dem Chlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$  das Chlor durch Alkoholradicale zu ersetzen. Versuche in dieser Richtung hat der Eine von uns vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. ter Meer begonnen; da Dieser indessen durch den Wechsel seines Wohnortes an der Fortführung der Arbeit verhindert war, haben wir dieselbe neuerdings aufgenommen.

Das Chlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$  erhält man mit der grössten Leichtigkeit und in nahezu theoretischer Menge nach der Pfaundler'schen Vorschrift. Es entsteht bekanntlich aus Campher nach der Gleichung:



Die Ersetzung des Chlors in demselben durch Methyl haben wir bisher noch nicht durchgeführt, da Natrium und Jodmethyl, wenigstens in offenen Gefässen oder auch wenn der Druck durch Vorlegen von Quecksilber erhöht ist, nicht auf dasselbe einwirken. Sehr leicht aber gelingt es, an Stelle des Chlors in diese Verbindung die Aethylgruppe einzuführen.

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. 115, S. 31.

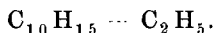
<sup>2)</sup> Liebig's Ann. Suppl. V, 260.

Aeterpen  $C_{10}H_{15} \cdots C_2H_5$ .

1 Mol.  $C_{10}H_{15}Cl$  (wir verwandten 100 Grm.) und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Jodäthyl wurden in 100 Grm. krystallisirbarem und mit Schwefelsäure sorgfältig gereinigten Benzol gelöst und zu blanken Natriumscheiben (ca. 3 At.-Gew.), die sich ebenfalls in Benzol (100—150 Grm.) befanden, gegeben. Die Mischung wurde im Kolben mit aufsteigendem Kühler, von dessen oberen Ende ein Rohr 330 Millimeter tief in Quecksilber taucht, im Wasserbade erwärmt. Die die Verbindung herstellenden Kautschukstopfen waren durch andauerndes Auskochen mit Natriumlauge von Schwefel befreit. Nach kurzem Sieden beginnen die Natronscheiben sich zu spalten und Salzkrusten abzuscheiden, die Zerstückelung derselben schreitet dann rasch und regelmässig fort und nach ca. 16stündigem Kochen ist an Stelle des Metalls eine dunkle, zerbröckelte Salzmasse vorhanden. Um sicher die Reaction zu beendigen, war nach 8 Stunden noch 45 Grm. Jodäthyl zugegeben worden. Die Benzollösung wurde nun von den Salzkrückständen abfiltrirt und das Benzol abdestillirt, wobei ein Oel in reichlicher Menge hinterblieb. Die Natriumrückstände liess man dann an der Luft zerfliessen, behandelte sie darauf mit verdünnter Schwefelsäure und vereinigte das noch erhaltene Oel mit dem zuvor gewonnenen.

Das Oel, über Chlorcalcium getrocknet, siedet zwischen  $140^0$  und  $210^0$  C. Nach mehrmaligem Fractioniren begannen die um  $145$ — $160^0$  übergehenden Antheile, namentlich bei Eiskühlung, reichlich Krystalle abzuscheiden, die sich bei weiteren Destillationen vermehrten. Diese wurden mittelst eines mit Kältemischung umgebenen Saugfilters gesammelt; aus dem Filtrat ward durch weitere Destillation und gleiche Behandlung noch mehr von ihnen gewonnen.

Die Krystalle, gut abgepresst und nochmals destillirt, schliesslich aus Aether umkrystallisirt, sind der reine Kohlenwasserstoff



Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{12}$	87.80	87.47
$H_{20}$	12.20	12.26
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.73.

Die Reaction verlief also in dem erwarteten Sinne:

$C_{10}H_{15}Cl + JC_2H_5 + Na_2 = NaCl + NaJ + C_{10}H_{15} \cdots C_2H_5$   
und wir bezeichnen demgemäss den Kohlenwasserstoff als Aeterpen (abgekürzt für Aethylterpen). Die höher siedenden Oele, welche dem Cymol ähnlich riechen, sind noch nicht untersucht.

Das Aeterpen bildet eine blendendweisse Krystallmasse, deren Anblick mit dem des Camphers eine täuschende Aehnlichkeit besitzt; auch der Geruch ist dem des Camphers sehr ähnlich. Die Substanz

ist indessen von einer andern Consistenz, etwa von der des Wachses. Sie schmilzt constant bei  $63^{\circ}5$  C. und siedet völlig unzersetzt bei  $153^{\circ}$  (uncorrigirt, genaue und corrigirte Angabe vorbehalten.) Das Destillat erstarrt augenblicklich wieder zur weissen durchscheinenden Krystallmasse. Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur äusserst flüchtig und verdampft an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure liegend sehr bald ohne Rückstand. Für die Analyse musste er, wie Flüssigkeiten, im Glaskügelchen abgewogen werden, da er im offenen Platinschiffchen während des Wägens fortwährend an Gewicht verlor. In Wasser, auf welchem er geschmolzen aufschwimmt, ist er unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Aether, Benzol etc.

Wir beabsichtigen, das Aeterpen einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, und namentlich zu constatiren, ob es die charakteristischen Merkmale der Terpene zeigt. Wir werden dann auch die übrigen Homologen, die Methyl-, Propyl- etc. Verbindung darzustellen suchen, sowie uns bemühen, aus dem Chlorid  $C_{10}H_{15}Cl$  den ihm zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff, sowie andere Derivate desselben zu erhalten. Nach vorläufigen Beobachtungen scheint die Einführung von Propyl mit grosser Leichtigkeit vor sich zu gehen, während wir, um Methyl einzuführen, wohl in geschlossenen Gefässen werden arbeiten müssen. Auch werden wir versuchen, ähnliche Umsetzungen mit dem Bromcampher durchzuführen.

Zürich, Ende Mai 1876.

### 237. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen<sup>1)</sup>

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(V i e r t e M i t t h e i l u n g.)

(Eingegangen am 12. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die weitere Untersuchung der aromatischen Hydrazine, welche hauptsächlich den Zweck verfolgte, den Umfang des Gebietes in allgemeinen Umrissen festzustellen, hat nicht nur die Gültigkeit der in der Phenylreihe beobachteten und bereits mitgetheilten Reactionen für eine grössere Anzahl von Homologen des Anilins festgestellt, sondern auch eine Reihe von neuen Thatsachen zu Tage gefördert, welche geeignet sind, diese Körperklasse genauer zu charakterisiren.

<sup>1)</sup> Die im letzten Heft des Journals für pract. Chemie erschienene Abhandlung des Hrn. Kolbe „Ueber die Hydrazine und ihre Verbindungen“ enthält nichts Neues und ich sehe mich desshalb nicht veranlasst, auf dieselbe näher einzugehen.