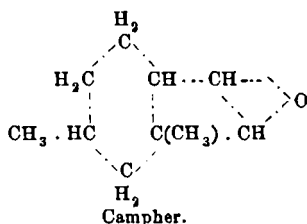
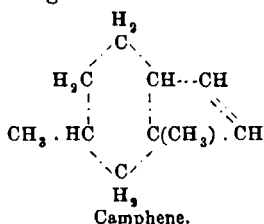


ganz oder theilweise mit anderen Wasserstoffatomen als denjenigen, womit sie in der Säure selbst ursprünglich verbunden war.

Der eine von uns hat angenommen ¹⁾, dass die Camphene mit dem Campher sehr nahe verwandt sind und dies durch folgende Formeln ausgedrückt:



Nach dieser Annahme sollte aber der aus dem Camphen dargestellte Campher in seinen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Campher übereinstimmen. Nun aber hat Riban angegeben ²⁾, dass der aus dem linksdrehenden Camphen durch Oxydation erhaltene schwach linksdrehende Campher eine Camphersäure liefert, welche erst bei 197—198° schmilzt, wogegen die gewöhnliche Camphersäure den Schmelzpunkt 187° zeigt. Oxydirt man das inactive Camphen, welches aus Terpentinöl mittelst Schwefelsäure dargestellt worden ist mit Chromsäure, so erhält man einen Campher, welcher, obwohl optisch inactiv, mit dem gewöhnlichen Campher die grösste Aehnlichkeit zeigt und mit demselben den Schmelzpunkt gemein hat. Die daraus mittelst Salpetersäure erhaltene Camphersäure schmilzt aber, wie wir gefunden haben, erst bei 202°. Deren Anhydrid schmilzt bei 223°, und führt man es wiederum in die Säure zurück, so erhält man ein Produkt, welches wie vorher über 200° schmilzt.

Wir sind jetzt mit der vergleichenden Untersuchung des auf verschiedene Weisen dargestellten Camphers beschäftigt und behalten uns vor, weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand zu machen.

London und Bristol, Juli 1879.

446. Henry E. Armstrong: Ueber die Einwirkung von Jod auf Terpentinöl.

(Eingegangen am 20. August.)

Es ist von Hrn. Gaskell und mir gezeigt worden, dass das Kohlenwasserstoffgemenge, welches bei der Einwirkung des Jods auf Campher gebildet wird — das sogenannte Camphin von Claus — ausser Cymol und höheren Homologen der Benzolreihe, als Haupt-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1698.

²⁾ op. c. S. 391.

bestandtheil einen paraffinartigen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{20}$ enthält ¹⁾).

Mir gab diese Beobachtung Veranlassung, auch das Verhalten des Jods gegen Terpentinöl zu untersuchen, indem ich erwartete, dass auch auf diese Weise der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ zu erhalten sei. Es hatten zwar Kekulé und Bruylants die Angabe gemacht, dass das Terpentinöl dadurch in Cymol verwandelt würde ²⁾; allein ihre Untersuchungsmethode war nicht dazu geeignet, über die Gegenwart eines solchen paraffinartigen Kohlenwasserstoffs Rechenschaft zu geben. Obschon meine Versuche vor mehr als Jahresfrist angestellt und die Hauptresultate über jeden Zweifel erhoben wurden, habe ich sie erst neulich veröffentlicht ³⁾, nachdem gewisse Erscheinungen, welche früher schwer verständlich waren, während der Arbeit, worüber von Hrn. Tilden und mir berichtet worden ist, sich aufklärten.

Das Terpentinöl wurde mit nur dem vierten Theile seines Gewichtes Jod versetzt und sodann destillirt, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf ungefähr 250° gestiegen war. Erst als beiläufig die Hälfte überdestillirt war, trat eine sichtbare Einwirkung ein und wurde Jod und Jodwasserstoffsäure frei. Andere Gase wurden höchstens spurenweise entwickelt. Das Destillat wurde wieder in die Retorte gegeben und nochmals destillirt; und es wurde mehrmals auf diese Weise verfahren, bis gleich im Anfange das Auftreten der Joddämpfe zu bemerken war. Schliesslich destillirte man das ganze Produkt im Dampfströme ab. Auf diese Weise erhielt ich aus 2 l Terpentinöl 1200 ccm einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche vollständig optisch inactiv war; der Rückstand hat die Eigenschaften des Colophens, enthält aber ziemlich viel Jod.

Das Produkt wurde systematisch fractionirt. Es ging sehr wenig unterhalb 150° und oberhalb 185° über; was zwischen diesen Graden siedete, häufte sich hauptsächlich bei $155-160^{\circ}$, bei gegen 170° und bei $175-180^{\circ}$ an. Beim Fractioniren des unterhalb 150° Siedenden wurde eine ganz kleine Menge einer schweren, in Wasser untersinkenden Flüssigkeit erhalten, welche, als sie für sich destillirt wurde, bei 40° zu sieden anfang, grösstentheils aber gegen 50° überdestillirte, und sich vollständig unterhalb 75° verflüchtigte; sie hatte ganz den Geruch des Jodäthyls.

¹⁾ Diese Berichte XI, 151. Es braucht kaum darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass der letzte Satz dieses Berichts ungenau ist. Wir haben seitdem unsere Versuche fortgesetzt und die Resultate in einer Abhandlung niedergelegt, welche bald in dem Journal der hiesigen chemischen Gesellschaft abgedruckt wird.

²⁾ Diese Berichte VI, 487.

³⁾ In der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 19. Juni d. J.

Die von 150° an gesammelten Destillate wurden alle mit Schwefelsäure behandelt. Es zeigte sich, dass sie nur theilweise darin auflöslich waren, aber in sehr verschiedenem Grade; aus sämtlichen Destillaten erhielt ich schliesslich gegen 300 ccm einer Flüssigkeit, welche genau dieselben Eigenschaften zeigte, wie der aus Campher dargestellte Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, also fast geruchlos war und sich gegen Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure vollständig neutral verhielt. Aber es ist dies scheinbar kein homogenes Produkt, sondern besteht aus zwei Kohlenwasserstoffen, von denen der eine gegen 160°, der andere gegen 170° siedet. Man erinnert sich, dass Baeyer durch Erhitzen des Terpentinsöls mit Phosphoniumjodid einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{20}$, welcher bei 160° siedet, erhalten hat¹⁾, wogegen Berthelot durch Einwirkung sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure bei hohen Temperaturen, ein bei 170° siedendes Produkt derselben Zusammensetzung dargestellt haben will; unter den Bedingungen, welche ich inne gehalten habe, scheinen sich diese beiden Kohlenwasserstoffe gleichzeitig zu bilden. Ueber die Entstehungsbedingungen, sowie über die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe behalte ich mir weitere Mittheilungen vor; sehr wahrscheinlich sind sie beide nicht primär aus dem Terpentinsöl gebildet, und habe ich schon Versuche mit den damit isomeren Kohlenwasserstoffen, welche die Entscheidung dieser Frage im Sinne haben, beinahe zu Ende geführt; wahrscheinlich ist es gerade die Gegenwart des Jods, welche das Baeyer'sche Verfahren unmöglich macht, eine nothwendige Bedingung zur Bildung des höher siedenden Hydrürs.

Als die schwefelsaure Lösung, welche beim Behandeln der bis 160° siedenden Destillate erhalten war, mit Wasser versetzt wurde, schied sich ein dickflüssiges Oel ab, welches im Dampfstrom nicht destillirbar war und alle Eigenschaften des Rohcolophens besass; daraus geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass Campher gebildet ist. Die ganze Säuremenge, welche zur Behandlung der unterhalb 168° siedenden Fractionen benutzt worden war, wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und die Lösung zur Trockne verdampft; ich erhielt aber nur gegen 10 g Kalksalz, und als dieses durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt wurde, resultirte eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs, welcher leicht als Cymol zu erkennen war.

Die Sulfosäure, welche sich aus den Destillaten 168—177° darstellen liess, wurde erst gegen 170° von Salzsäure zersetzt; der Kohlenwasserstoff, welcher abgeschieden wurde, besass alle Eigenschaften des reinen Cymols; er lieferte eine Sulfosäure, deren Barytsalz sofort in den für den cymolsulfosauren Baryt charakteristischen Blättchen krystallisirte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 276.

Die zur Behandlung der oberhalb 177° siedenden Destillate benutzte Säure lieferte ein äusserst leicht lösliches Kalksalz und als dieses auf gegen 170° mit Salzsäure erhitzt wurde, zersetzte es sich. Es wurde nur wenig Cymol erhalten; das Hauptprodukt war eine feste, schwarze, zerbrechliche Masse. Ein solches Verhalten zeigt kein einziger von den bekannten, der Benzolreihe angehörigen Kohlenwasserstoffen; aber ein eben solches Verhalten habe ich bei der Untersuchung des gegen 180° siedenden Theils des Rohcolophens bemerkt, und bin ich daher geneigt zu glauben, dass das sogenannte Terpilen auch bei der Einwirkung des Jods auf Terpentinöl gebildet wird ¹⁾.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass ausser Cymol kein anderer Kohlenwasserstoff der Benzolreihe gebildet wird. Ein ganz anderes Resultat wurde von Preis und Raymann erhalten ²⁾, aber bei ihren Versuchen wurde das Terpentinöl mit der halben Gewichtsmenge Jod in geschlossenen Röhren während 12 bis 14 Stunden auf $230-250^{\circ}$ erhitzt, und es sind wohl die von ihnen untersuchten Produkte grösstentheils, wenn nicht ausschliesslich aus dem Cymol entstanden. Es wäre aber denkbar, dass sie auch theilweise aus den oben erwähnten Hydrüren hervorgegangen sind, und ich behalte mir vor, diese Möglichkeit einer Prüfung zu unterziehen.

447. Henry E. Armstrong: Ueber die Bildung des Cymols und des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{20}$ durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Terpene.

(Eingegangen am 20. August.)

Als ich vor mehreren Monaten Hrn. Hugo Müller mittheilte, dass ich mit der Untersuchung des Terebens beschäftigt sei, hatte derselbe die Güte, mir ein Produkt zu übergeben, welches er aus einer grossen Menge amerikanischen Terpentinöls durch Behandlung mit Schwefelsäure selbst dargestellt hatte. Nachdem es durch Destillation im Dampfstrom vom Colophen befreit war, betrug seine Menge ungefähr 1500 g. Ich habe es zuerst sorgfältig fractionirt, sodann jede Fraction mit Schwefelsäure behandelt.

Es stellte sich heraus, dass überhaupt kein Tereben, d. h. Camphen, vorhanden sei; durch zu lange fortgesetzte Behandlung mit der Säure war es wohl vollständig polymerisirt worden. Das Meiste be-

¹⁾ Es wäre möglich, dass auch Cymolbihydrür (Cynen) gebildet wird; dessen Siedepunkt soll aber nach Gräbe unterhalb 175° liegen (diese Berichte V, 680). Ich bin damit beschäftigt diesen Kohlenwasserstoff darzustellen, um das Verhalten seiner Sulfosäure kennen zu lernen.

²⁾ Diese Berichte XII, 219.