

zu können, dieselbe stellt eine Flüssigkeit dar, welche über 200° unzersetzt siedet, stark basisch reagirt, sich begierig mit Kohlensäure der Luft verbindet und durch einen eigenthümlichen Geruch charakterisiert ist.

Göttingen, den 11. Januar 1887.

24. R. Leuckart: Ueber Carveol, Borneol und Menthol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Mittheilung von H. Goldschmidt¹⁾, dass denselben zur Zeit eine Untersuchung von Carvol bzw. Carvylamin beschäftige, veranlasst mich zu der Bemerkung, dass ich, im Anschluss an meine Versuche über Camphor, einige Beobachtungen über Carvol gemacht habe, welche ich im Begriffe bin, mit Herrn Lampe weiter zu verfolgen. Abgesehen von Carvylamin (vergl. meine Mittheilung in diesem Heft) habe ich zunächst den dem Carvol zugehörigen Alkohol dargestellt. Derselbe entsteht analog dem Borneol bei der Reduction von Carvol, mittels Natrium und Alkohol. Derselbe, mit dem Namen Carveol bezeichnet, ist durch einen specifischen, von dem des Carvols durchaus verschiedenen Geruch auszeichnet und siedet unzersetzt bei 218—220°. Die Alkoholnatur dieser bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich zähflüssigen Substanz lässt sich, namentlich dem Carvol gegenüber, durch ihre Reactionsfähigkeit mit Säurechloriden leicht feststellen. Der Essigäther, wie die Benzoylverbindung sind ebenfalls flüssige Körper. Ferner bildet Carveol beim kurzen Stehen in der Kälte mit Phenylcyanat ein aus Alkohol in schönen feinen Nadeln krystallisirendes Phenylurethan.

0.4410 g Substanz ergaben 19.5 ccm feuchten Stickstoff bei 7° und 755 mm Bar. entsprechend 0.0234 g = 5.33 pCt.

| Berechnet | Gefunden |
|--|-----------|
| N 5.17 | 5.33 pCt. |
| $C_{10}H_{15}OH + CONC_6H_5 = CO < \begin{matrix} NH C_6H_5 \\ OC_{10}H_{15} \end{matrix}$. | |

Dasselbe schmilzt bei 84°, ist in heissem Alkohol leicht löslich, schwer dagegen in Aether und Ligroin.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

Die Bildung derartiger Urethane scheint überhaupt geeignet, auch die Campherderivate auf einen eventuellen Gehalt an Hydroxylgruppen zu prüfen, da diese Körper soweit ich beobachtet habe, sich eventuell leicht bilden und durch eine besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind.

Borneol verbindet sich dementsprechend mit Carbanil fast momentan zu dem in Nadeln krystallisirenden Bornylphenylurethan, $\text{CO} \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_{18}$; dasselbe schmilzt bei 133° unzersetzt, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwierig nur in kaltem Ligroin und Alkohol.

Analog bildet sich durch Vereinigung von Menthol mit Phenylcyanat Menthylphenylurethan, $\text{CO} \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_{17}$, welches in prachtvoll seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 111° aus heissem Alkohol erhalten wird. Es verhält sich der Bornylverbindung völlig analog.

Gestattet so die Möglichkeit der Vereinigung von Carveol, Borneol und Menthol mit Phenylcyanat den sicheren Schluss auf die Anwesenheit der Hydroxylgruppe¹⁾ in diesen Verbindungen, so geben andererseits Carvol sowohl als Campher durch ihr Verhalten zu erkennen, dass sie sich wenigstens Phenylcyanat gegenüber nicht als hydroxylirte Verbindungen verhalten können²⁾. Selbst bei monatelangem Stehen einer Mischung beider Componenten findet keine Vereinigung statt, nur ganz allmählich scheidet sich eine feste hochschmelzende Substanz aus, welche sich als Diphenylbarnstoff erwies (Schmelzpunkt 236° und übrige charakteristische Reactionen). Derselbe hat sich durch Aufnahme von Wasser seitens des Phenylcyanates gebildet, eine Reaction, welche sich binnen Kurzem vollziehen lässt, wenn Carvol bzw. Campher mit Phenylcyanat stärker zusammen erhitzt werden. Es findet eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure hierbei statt, indem Phenylcyanat die Bestandtheile eines Moleküles Wasser aufnimmt.

Ebenso verläuft die Reaction, wenn Carveol nicht wie oben erwähnt bei gewöhnlicher, sondern höherer Temperatur mit Phenylcyanat zusammengebracht wird. Ebenowenig wie Campher vermag auch Monobromcampher ein Urethan zu bilden, während derselbe andererseits auch nicht befähigt ist, wie Goldschmidt bereits beobachtet hat und ich bestätigen kann,

¹⁾ Auch Campheroxion reagirt heftig mit Phenylcyanat. Die entstandene Verbindung stellt einen dicken Syrup dar, welcher bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

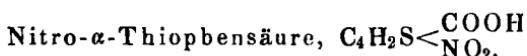
²⁾ Vergl. meine Mittheilung in diesem Heft.

mit Hydroxylamin in Reaction zu treten. Allerdings hat Balbiano¹⁾ ein eigenthümlich constituirtes Phenylhydrazinderivat dargestellt. In dieser Richtung gedenke ich namentlich auch die Campholensäure zu prüfen, während ich mir anderseits auch eine ausführliche Untersuchung des Carveols durch diese kurze Mittheilung vorbehalten haben möchte.

Göttingen, den 12. Januar 1887.

**25. Melchior Römer: Ueber die Nitrirung der
 α -Thiophensäure.**

(Eingegangen am 14. Januar.)



Trägt man α -Thiophensäure in kleinen Portionen in concentrirte Salpetersäure ein, die auf etwa 50° erwärmt ist, so tritt unter schwacher Rothfärbung sofortige Lösung ein. Zur Vollendung der Nitrirung hält man die Lösung 5—10 Minuten lang in schwachem Sieden. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit giesst man diese in kaltes Wasser, wodurch sich ein Theil der Nitrosäure in Form von Oeltröpfchen abscheidet, die man sammt dem in Wasser gelösten Reste durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether gewinnt.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die rohe Nitrosäure als ein braunrothes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird dasselbe mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Wassers gekocht, die Lösung erkalten gelassen und dann vom ungelösten Oele abfiltrirt. Nach längerer Zeit erhält man dann lange farblose oder schwach gelblich gefärbte Nadeln, denen sich bald kurze, farblose Nadelbüschel beigesellen. Tritt dies ein, so filtrirt man die ausgeschiedenen Krystalle schnell ab und benutzt die Mutterlauge dazu, einen neuen Theil des zum ersten Male nicht gelösten Oeles umzukrystallisiren. Diese Nadelmodification der Nitrothiophensäure schmilzt bei 145—146° und ihre Analyse ergab:

0.1234 g Substanz gaben bei 16° und 746 mm Barometerstand 9 ccm Stickstoff.

¹⁾ Diese Berichte XIX, Ref. 553.