

Derselbe wird in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt. Nach Markownikoff soll dazu Schwefelammonium erforderlich sein. Die Erscheinungen des Quecksilberbenzamid<sup>1)</sup> und des Quecksilberacetamids sind also völlig analog. Auch bei der trocknen Destillation bilden beide viel Säureamid zurück, ausserdem Wasser und Ammoniak, während Kohle und metallisches Quecksilber hinterbleiben. Das Quecksilberbenzamid bildet gleichzeitig Benzonnitril. —

### 183. A. Oppenheim und S. Pfaff: Beiträge zur Kenntniss der Terpene.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Indem wir die Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_{10}H_{16}$  (Terpene) aufzuklären versuchen dadurch, dass wir sie in Cymole  $C_{10}H_{14}$  verwandeln und die Natur der letzteren durch das Studium ihrer Oxydationsprodukte bestimmen, setzen wir eine Arbeit fort, welche von Einem von uns begonnen<sup>2)</sup>, seither mehrere andere Chemiker zu ähnlichen Versuchen angeregt hat. Zum Ausgangspunkt der unserigen wählten wir ätherische Oele von möglichst verschiedenem botanischen Herkommen, die uns durch ihre Bereitung und durch ihren Ursprung die möglichst grossen Garantien der Reinheit gaben. Wir berichten zunächst über 4 derselben, über Tereben, Borneen, Geranien und Eucalypten.

Das Tereben unterscheidet sich bekanntlich vom Terpentinöl durch seinen thymianartigen Geruch, sein verschiedenes Verhalten gegen Chlorwasserstoff und durch die Abwesenheit des optischen Drehungsvermögens. Als Kennzeichen seiner Reinheit diene uns die letztere Eigenschaft, zu deren Beobachtung Hr. Scheibler die Freundlichkeit hatte, uns ein vorzügliches Saccharimeter zur Verfügung zu stellen. Es zeigte sich, dass eine einmalige Behandlung des Terpentinöls mit  $\frac{1}{20}$  Theil Schwefelsäure nach der von Deville angegebenen Methode nicht völlig ausreichte. Eine zweite Behandlung wandelte es in völlig inactives Tereben vom Siedepunkt 161 bis 165<sup>0</sup> um. Die geringe Menge Cymol, die nach Riban gleichzeitig gebildet wird, suchten wir durch

<sup>1)</sup> Hier mögen noch einige von Hrn. v. Czarnomsky und Oppenheim erhaltene Hg-bestimmungen des Quecksilberbenzamid<sub>2</sub>  $Hg(C_7H_5ONH)_2$  angeführt werden, die dessen Natur ausser Zweifel setzen. Dieselben geschahen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff:

Theorie.	Gefunden.		
	I.	II.	III.
45.25	45.18	45.35	45.20.

<sup>2)</sup> Diese Ber. V, 628 und VI, 915.

Destillation zu trennen. Das Tereben verhält sich gegen Jod nicht so indifferent, wie Deville es angab<sup>1)</sup>. Es wird vielmehr beim Erwärmen unter Jodwasserstoffentwicklung dadurch allmählich in Cymol umgewandelt. Da sich ein Theil dabei verharzte, so wurde nur die Hälfte der berechneten Jodmenge, d. h. das gleiche Gewicht des Kohlenwasserstoffs, hinzugefügt, und diese Proportion diene auch für die Darstellung der übrigen Terpene.

Das so gewonnene Cymol des Tereben lieferte bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure unter den früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln Paratoluylsäure vom charakteristischen Schmelzpunkt 173—175°.

Das Borneen ward aus Borneocampher (bezogen von Herren Lampe, Kauffmann & Co. in Berlin) durch Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Der bei 173—178° siedende Kohlenwasserstoff ging durch Jod in Cymol über, welches mit Salpetersäure Paratoluylsäure von dem angegebenen Schmelzpunkte lieferte.

Das Geranien ward aus Geraniol, siedend zwischen 232 und 233°, durch Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Die Ausbeute war eine geringe, vermuthlich, weil sich gleichzeitig Phosphorsäureäther bilden, welche beim Erhitzen verkohlen. Auch dieser Kohlenwasserstoff, den wir nicht völlig rein zwischen den Siedepunkten 162 und 172° verwendeten, lieferte auf die angeführte Weise ein Cymol, dessen einziges flüchtiges Oxydationsprodukt mit Salpetersäure Paratoluylsäure ist.

Das Eucalypten wurde aus australischem Eucalyptusöl erhalten, welches wir durch freundliche Vermittlung von Hrn. Thoen & Co. in London direct vom Importeur erhielten. Die Species der sehr zahlreichen Familie *Eucalyptus*, aus welchen dieses Oel gewonnen wurde, sollen *Eucalyptus odorata* und *Enc. amygdalina* sein. Der Preis des Oels ist zu gering, und seine Anwendungen sind zu beschränkt, um den Gedanken an eine Verfälschung aufkommen zu lassen. Es siedete zwischen 159 und 250°. Die Hauptmenge ging zwischen 174 und 178° über. Sorgsame Fractionirung erlaubte das Oel in 7 Fractionen zu zerlegen, deren Analyse vorgenommen ward. Wir führen nur die der ersten, mittleren und letzten Fractionen an.

	159—165°	165—170°	174—175°	180—185°	232—242°
C	78.44	89.07	87.45	84.06	74.30
H	10.82	11.11	11.53	11.55	10.59.

Hiernach waren also die ersten Tropfen ebenso wie die letzten Portionen sauerstoffhaltig, während die Hauptmenge sich als sauerstofffrei erwies. Das Oel verharzt sehr leicht. Kali löst eine harz-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Phys. 75, 37.

artige Substanz daraus auf, welche durch Säuren gefällt wird und offenbar den Sauerstoff der hochsiedenden Portionen lieferte. Beim Behandeln mit freiem Kali erwärmte sich das Oel stark und färbte sich dunkel. Bei wiederholter Behandlung und nachherigem Zusatz von Wasser, Abheben und Trocknen des Oels und Fractionirung desselben zeigte sich, dass die Menge des vom Kali angreifbaren Oels immer geringer ward. Die bei weitem grössere Menge des so behandelten Oels siedete zwischen 172 und 175<sup>0</sup>.

Zwei Dampfdichten, in Terpentindampf genommen, ergaben die Zahlen 68.55 und 68.22; die Analyse ergab 88.62 C und 11.41 H, entsprechend der Formel eines Terpens  $C_{10}H_{16}$  (welche 88.2 C und 11.8 H und die Dampfdichte 68.0 verlangt).

Einen flüchtigen alkoholischen Körper, wie Cloëz <sup>1)</sup> ihn im Oele von *Eucalyptus globulus* gefunden hat, enthält das von uns untersuchte Oel also nicht, welches vielmehr mit demjenigen Eucalyptusöl identisch zu sein scheint, das kürzlich von Faust und Homeyer <sup>2)</sup> beschrieben worden ist. Ob unser Oel Cymol enthält, wie es die letztgenannten Chemiker gefunden haben, lassen wir dahin gestellt, da die von ihnen angewandte Untersuchungsmethode — Behandeln mit Schwefelsäure — die Möglichkeit nicht ausschliesst, dass sie das Cymol erst gebildet habe.

Unser Eucalypten lieferte bei 6-monatlichem Stehen mit Salpetersäure und Alkohol kein krystallisirtes Hydrat (Terpin), mit concentrirter Salzsäurelösung kein festes Chlorhydrat.

Jod führt es in Cymol über, welches mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure liefert.

Sonach geben denn die vier von uns untersuchten Terpene bei der Behandlung mit Jod sämmtlich Paramethylpropylbenzol, wie es das amerikanische Terpentinöl <sup>3)</sup> und das Citronenöl <sup>4)</sup> thun. Auch die von Wright untersuchten Terpene, das Hesperiden und das Terpen des Muscatnussöls, werden von ihm, da ihr Siedepunkt zwischen 175.5 und 177<sup>0</sup>.5 liegt und sie Terephtalsäure geben, für Hydride von Paramethylpropylbenzol angesehen. Es ist nun zwar, da einbasische Säure aus ihnen nicht dargestellt worden sind, nicht völlig nachgewiesen, dass sie nicht etwa Derivate des Paradiäthylbenzols sein können, dessen Siedepunkt 178—179<sup>0</sup> nahe mit dem obigen übereinstimmt; der Umstand jedoch, dass bisher aus Terpenen nur Paracy-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 372.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VII, 63.

<sup>3)</sup> Diese Ber. V, 628.

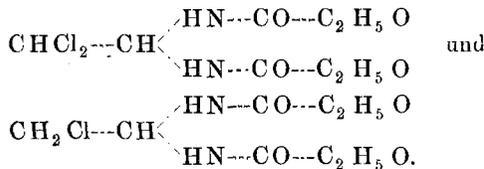
<sup>4)</sup> Diese Ber. VI, 915.

mole erhalten worden sind, ist wohl geeignet, den Verdacht hervorzu-  
rufen, dass selbst die mildeste wasserstoffziehende Reaction, die Ein-  
wirkung des Jods auf Terpene, die molekulare Anordnung derselben  
stört und eine Umlagerung veranlasst, die uns die ursprüngliche  
Structur der Terpene zu erkennen verhindert.

**184. C. Bischoff: Ueber die dem Stenhouse'schen Körper ver-  
wandten Verbindungen. Urethanabkömmlinge.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Untersuchung der Körper, die durch Einwirkung von  
Chlor auf Blausäure in alkoholischer Lösung entstehen, deren einer,  
von Stenhouse dargestellt, unter dem Namen des Stenhouse'schen  
Körpers bekannt ist, war ich (Ber. V, S. 80) zu einer Gruppe von  
Verbindungen gelangt, deren bisher nicht aufgeklärte Constitution ich  
dahin zu formuliren versuchte, dass dieselben als Urethanreste an ge-  
chlorte oder gebromte Aethylidengruppen gebunden aufzufassen seien.  
Spaltungsversuche nach verschiedenster Richtung hin unternommen,  
hatten zu diesem Resultate geführt, und es fielen somit dem Sten-  
house'schen Körper  $C_8 H_{14} Cl_2 N_2 O_4$ , wie dem Monochlorkörper  
 $C_8 H_{15} Cl N_2 O_4$  die Constitutionsformeln zu:



Die näheren Bedingungen, welche ihre Bildung veranlassten,  
waren dieselben, die zu gleichzeitiger Entstehung von gechlorten Ace-  
talen und Urethan nöthig waren, nämlich das Zusammentreffen von  
Cl, Alkohol und Wasser einerseits und von Chlorcyan, Alkohol und  
Wasser andererseits.

Angesichts der reichen Resultate, welche die Versuche von Baeyer  
über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen  
Kohlenwasserstoffen geliefert haben, lag der Gedanke nahe, auch bei  
dem von Stenhouse erhaltenen Körper und den analogen Verbin-  
dungen synthetische Versuche anzustellen, die auf Grund der Con-  
stitutionserklärung unternommen, einmal deren Richtigkeit, andererseits  
auch die damals vergeblich gesuchten analogen Verbindungen anderer  
Reihen ergeben mussten. Ich wurde um so mehr in der Aufnahme  
dieser Versuche bestärkt, als das Acetal des Formaldehyds<sup>1)</sup>, das

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, S. 221.