

276. William A. Tilden: Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Terpene.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

In Mittheilungen, die der *Chemical Society of London* (Mai 1877, Februar 1878) gemacht sind, habe ich gezeigt, dass die natürlichen Terpene sich in drei Klassen eintheilen lassen, nach ihrem specifischen Gewicht, ihrem Siedepunkt und nach der Einwirkung, die gewisse charakteristische Reagentien, besonders Nitrosylchlorid, auf sie ausüben. In Bezug auf diese Classification, die ich im Auge habe, schien es wünschenswerth, die Zusammensetzung und die Eigenschaften derjenigen Verbindungen zu untersuchen, welche diese Kohlenwasserstoffe mit Salzsäure bilden. Einiges hierüber ist schon bekannt, die Bedingungen aber, unter welchen sie sich bilden, und ihre wahren Eigenschaften sind bis jetzt noch nicht völlig festgestellt.

Ich habe deshalb Hrn. G. Harrow veranlasst, Versuche über diesen Gegenstand in meinem Laboratorium auszuführen, und Folgendes sind die hierbei erzielten Resultate.

Wird trockne Salzsäure in abgekühltes amerikanisches oder französisches Terpentinöl (Siedepunkt 156°) geleitet, so wird das wohlbekannte Monohydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, (Schmpkt. 125° , Siedepkt. 210°) gewonnen, unter gleichzeitiger Bildung weiterer flüssiger Producte. Dieselben bestehen aus einer Mischung von Cymol, welches man immer im Terpentin vorfindet, zusammen mit Monohydrochlorid und Dihydrochlorid. Die Thatsache, dass die beiden Chloride, zusammengemischt, sich lösen und flüssig werden, wurde zuerst von Berthélot entdeckt, und wir sind im Stande, diese Beobachtung zu bestätigen. Es giebt bis jetzt keinen directen Beweis dafür, dass das Monohydrochlorid irgend eine flüssige Modification bilde.

Das feste Monohydrochlorid wird auch gewonnen, wenn man Terpentin mit Benzol oder Carbonbisulfid verdünnt, ehe es dem Einfluss des Gases unterworfen wird. Das Resultat ist anders, wenn das Terpentin mit Chlorwasserstoff in Gegenwart irgend einer Flüssigkeit, die Wasser enthält oder fähig ist, die Wasserelemente zu liefern, gesättigt wird. Wenn nämlich dasselbe Terpentinöl mit Alkohol, Aether oder Essigsäure verdünnt wird, so entsteht eine dunkel violettgefärbte Flüssigkeit, die, nachdem sie einige Zeit lang der Luft ausgesetzt ist, Dihydrochloridkrystalle, $C_{10}H_{18}Cl_2$, zurücklässt. Doch muss bemerkt werden, dass, wenn das Terpen einmal mit einem Molekül Chlorwasserstoff vereint ist, keine weitere Einwirkung des Gases, weder im trockenem Zustande, noch auch, wenn man die Substanz in irgend einer der genannten Flüssigkeiten auflöst, im Stande ist, es mit einem zweiten Molekül zu vereinigen, um Dihydro-

chlorid hervorzubringen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese beiden Chloride ganz verschiedener Constitution sind.

Das erwähnte Dihydrochlorid besitzt dieselben Eigenschaften, ob es nun von Terpentinöl mit rechtem oder linkem Rotationsvermögen bereitet ist. Seine Auflösung in Alkohol ist inactiv. Die Krystalle schmelzen bei 48° , ebenso in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas, und zersetzen sich leicht durch Wärme in 2HCl und einen optisch-inactiven Kohlenwasserstoff, Terpinylen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, welcher bei 176° siedet. Dieses Dihydrochlorid ist dasselbe, wie das Chlorid, das durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf krystallisiertes Terpinhydrat und Terpinol gewonnen wird. (Journ. Chem. Soc., London, June 1878.)

Wenn man statt auf Terpentinöl Chlorwasserstoff auf eins der Terpene einwirken lässt, die von höherem Siedepunkt sind, wird kein Monohydrochlorid gewonnen. So wurde z. B. das Terpen vom Orangenöl, das bei 176° siedet, mit Chlorwasserstoff gesättigt; die daraus erzielte Auflösung war farblos, und nachdem sie ein bis zwei Tage der Luft ausgesetzt war, fand es sich, dass sie durchaus kein Chlor enthält. Wenn aber dasselbe Terpen mit Aether vermischt und mit dem Gas behandelt ward, blieb nach der Verdunstung des Aethers eine feste Masse farbloser Krystalle zurück. Diese Krystalle bestanden aus demselben schon beschriebenen Dihydrochlorid, welches unter denselben Umständen aus Terpentin gewonnen wird.

Man bemerkt jedoch einige Unterschiede in dem Verhalten des Terpens des Orangeöls und dem der Terpentinöle, denn während das erstere einen fast theoretischen Betrag von krystallisiertem Dihydrochlorid ergibt, liefern die letzteren eine bedeutende Menge Flüssigkeit von dunkler Farbe. Diese Färbung charakterisirt die Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf Terpinol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, oder $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$, wie es kürzlich in einer Abhandlung (Chem. Soc., Lond. 3 April 1879) dargelegt wurde, und scheint die Bildung eines Mittelproductes anzuzeigen, welches wahrscheinlich in beiden Fällen dasselbe ist.

Um noch weiter die Identität der Dihydrochloride festzustellen, die auf diese Weise aus den beiden Arten von Terpenen gewonnen werden, wurde das Dichlorid, sowohl aus Orangen- wie aus Terpentinöl, durch Wasser gespalten. 50 g von jedem, in 500 ccm Wasser gekocht, wurden genau in demselben Grad und in derselben Weise zersetzt und ergaben eine Mischung von Kohlenwasserstoff (Terpinylen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) und Terpinol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Siedep. 210°). Das Terpinol wurde in jedem Falle durch seine Umwandlung in krystallisiertes Terpin durch Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser erkannt. Wendete man andere Terpene statt des Hesperidens (Orangenöls) an, so fand sich, dass alle, mit der einzigen Ausnahme des Sylvestrens (Atterberg, diese Berichte

X, 1202), dasselbe Dichlorid gaben. Folgendes sind die Terpene, mit denen nach dieser Richtung hin Versuche gemacht worden sind.

Ursprung des Terpens	Drehung	Siedepunkt
Australen aus amer. Terpentinöl	+	156°
Terebthen aus französ. Terpentinöl	—	156°
- aus <i>Juniperus communis</i>	—	156°
Citren aus Citronenöl (besonders in England		
aus Citronen destillirt	+	176°
Hesperiden aus Orangenöl	+	176°
Bergamen aus Bergamottöl	+	176°
Carven aus Kümmelöl	+	176°
Terpen aus Fichtennadelöl	—	174—176°
Terpen aus Harzessenz	0	174—176°.

Das aus Atterberg's Sylvestren gewonnene Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, schmilzt bei 72—73°, krystallisirt in einer andern Weise, und obgleich es sich durch Wasser zersetzt, giebt es ein Hydrat, das anscheinend kein gewöhnliches Terpinol ist.

Das in dieser Abhandlung beschriebene Terpen-Dihydrochlorid (Schmelzpunkt 48°) zersetzt sich durch einfache Anwendung von Wärme, und durch fortgesetztes Sieden in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler versehen ist, wird es vollkommen in Chlorwasserstoff und Köhlenwasserstoff, Terpinylen, zerlegt. Ein Theil des Kohlenwasserstoffes wird zu gleicher Zeit in viscöse Polymere verwandelt. Es lässt sich aber nicht wieder mit Chlorwasserstoff vereinigen, um von Neuem Dichlorid hervorzubringen.

So lassen sich also Terpene der beiden Klassen, die resp. zu 156° und 176° sieden und in ihren optischen Eigenschaften sehr verschiedenen von einander sind, durch diese Behandlung in ein und denselben inactiven Kohlenwasserstoff verwandeln.

Correspondenzen.

277. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 18, Heft 2 und 3) empfiehlt Hr. J. Köttsdörfer „zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette“ die Butter mit titrirter alkoholischer Kalilauge zu verseifen und den Ueberschuss der verwendeten Kalilauge mit Salzsäure zurückzutitriren. Als Indicator benutzt er das Phenolphthalein. Da die Butter grössere Mengen von Säuren mit niederem Moleculargewicht enthält, so erfordert sie zu ihrer Verseifung mehr KHO