

weder im Thier- noch im Pflanzenreiche eine so riesige Verschiedenheit bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Leibessubstanz morphologisch nahe verwandter Organismen vorhanden ist, wie gerade bei den Spaltpilzen. Wie verschieden ist z. B. die Zusammensetzung der Essigmutter, die aus einer zähen Gallerte mit eingebetteten kurzen Stäbchen besteht, von der der Fäulnissbakterien. Nach den Analysen von Loew ¹⁾ enthält die Essigmutter 98.3 pCt. Wasser und 1.7 pCt. Trockensubstanz und in der Letzteren 3.37 pCt. Asche und nur 1.82 pCt. Stickstoff, woraus v. Nägeli für die Essigmutterzellen etwa 12.6 pCt. aschefreie Stickstoffsubstanz, 84 pCt. aschefreie Cellulose (Pilzschleim) und 3.4 pCt. Asche berechnet.

Bern im November 1884.

557. Carl Hell u. Ad. Ritter: Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Wurmsamenöl.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 11. November.)

Im Anschluss an unsere, im 13. Hefte dieser Berichte veröffentlichten Untersuchungen über die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Wurmsamenöl theilen wir in Folgendem die Resultate mit, welche wir bei der analogen Einwirkung des Brom- und Jodwasserstoffs auf Wurmsamenöl erhalten haben.

II. Einwirkung von Bromwasserstoff auf Wurmsamenöl.

In 100 g Wurmsamenöl wurde unter beständiger Abkühlung durch kaltes Wasser gasförmige Bromwasserstoffsäure, welche in bekannter Weise durch Einwirkung von Brom auf Phosphor und Wasser erhalten und durch Chlorcalcium getrocknet wurde, eingeleitet. Das Wurmsamenöl färbt sich in dem Maasse als es Bromwasserstoff aufnimmt dunkler und bald scheidet sich an den Gefäßwandungen eine weisse Krystallmasse ab, welche aber bei weiterer Bromwasserstoffzufuhr wieder verschwindet.

Unterbricht man die Bromwasserstoffentwicklung, wenn die Krystallbildung sich zeigt, so lässt sich durch rasches Absaugen in der

¹⁾ Vergl. C. v. Nägeli, Theorie der Gährung. München 1879.

Kälte eine weisse Krystallmasse erhalten, die sich an der Luft rasch gelb und braun färbt und dann zu einer braunen schmierigen Masse zerfliesst. Der Schmelzpunkt liegt, soweit es sich bei der Unbeständigkeit des Produktes ermitteln liess, zwischen 33—35°.

Eine Brombestimmung ergab 36.45 pCt. Br.

Die Formel $C_{10}H_{18}OHBr$ verlangt 34.04 pCt. Br.

Der kleine Ueberschuss an Brom erklärt sich leicht dadurch, dass es ausserordentlich schwierig ist, den Process im richtigen Moment zu unterbrechen und die weitergehende Einwirkung des Bromwasserstoffs vollständig zu verhindern.

Alle Eigenschaften der Verbindung deuten jedoch darauf hin, dass sich auch hier das dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt entsprechende Bromwasserstoffadditionsprodukt gebildet habe. Dasselbe ist nur viel leichter zersetzbar und wird sogar schon in einer Kältemischung durch überschüssigen Bromwasserstoff unter Wasserabspaltung weiter verändert.

Leitet man den Bromwasserstoff in das Wurmseedöl ohne von aussen abzukühlen, so tritt mässige Erwärmung ein und setzt man das damit gesättigte Oel der Winterkälte aus, so erstarrt es zu einer krystallinischen braunen Masse, welche im Aussehen, Geruch und Verhalten gegen Lösungsmittel die grösste Aehnlichkeit mit dem Cynendihydrochlorid besitzt.

Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde ebenfalls die Beobachtung gemacht, dass der Alkohol verändernd auf die Verbindung einwirkt. Die Zersetzung der Krystalle durch das Lösungsmittel erfolgt sogar schon bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur, so dass, wenn man überhaupt Krystalle erhalten will, noch grössere Vorsicht anzuwenden ist, als beim Dihydrochlorid. Namentlich muss man es auch vermeiden, die Krystalle längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung zu lassen, da die Einwirkung des Alkohols auf die Krystalle schon in der Kälte langsam vor sich geht. Durch diese Umstände wird die Ausbeute an reinem Cynendihydrobromid sehr bedeutend geschmälert.

In reinem Zustande bildet das Cynendihydrobromid schöne, weisse, seidenglänzende, blätterige Krystalle, die sich aber selbst im vollkommen trockenen Zustande mit der Zeit verändern. Besonders am Licht färben sie sich nach längerem Stehen allmählich gelb bis braun, und nach monatelangem Aufbewahren haben sie anscheinend eine vollständige Zersetzung erlitten.

Die reine, frisch umkrystallisirte Verbindung schmilzt unter Gelbfärbung bei 64° und erstarrt wieder krystallinisch beim Erkalten.

Eine Brombestimmung ergab 53.67 pCt. Br, während die Formel $C_{10}H_{18}Br_2$ 53.69 pCt. Br verlangt.

Beim Erhitzen findet unter Bromwasserstoffentwicklung Bildung von Cynen statt, und dieselbe Zersetzung erfährt es auch durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Alkalien.

Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Wurmsamenöl ist somit vollkommen analog der Einwirkung der Salzsäure.

Auch hier bildet sich zunächst ein Additionsprodukt, welches durch weiteren Bromwasserstoff und zwar noch leichter als das mit Salzsäure unter Wasserabspaltung in Cynendihydrobromid verwandelt wird.

III. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Wurmsamenöl.

Wird in Wurmsamenöl gasförmiger Jodwasserstoff unter Abkühlung eingeleitet, so lässt sich auch hier vorübergehend das Auftreten von hellgelben Krystallnadeln, mit denen sich die mit Wurmsamenöl benetzten Wände des Kolbens bekleiden, wahrnehmen. Dieselben sind aber so leicht zersetzlich und so wenig haltbar, dass es trotz wiederholter Bemühungen nicht gelang, sie in halbwegs reinem Zustande zu isoliren; dieselben verschwinden sehr rasch bei weiterer Einwirkung des Jodwasserstoffs. Es bildet sich ein braunrothes Oel, man beobachtet die Abscheidung von Wassertropfen und schliesslich erstarrt das Ganze beim Abkühlen zu einer braunschwarzen, harten Masse, welche an der Luft raucht, sich aber sonst an derselben einige Zeit unverändert erhält. Beim Zerreiben mit kaltem Alkohol färbt sich der Letztere tief braunroth und es hinterbleibt ein hellgelbes Pulver, das durch Waschen mit kaltem Alkohol vollends gereinigt werden kann. Durch rasches und vorsichtiges Auflösen in Alkohol gelingt es beim Erkalten die Verbindung in kurzen, weissen, verfilzten Nadeln krystallisirt zu erhalten, welche unter starker Bräunung zwischen 76 bis 77° schmelzen. Zwei Jodbestimmungen ergaben:

I.	II.	III. berechnet für $C_{10}H_{10}J_2$
64.31 pCt. J.	64.74 pCt. J.	64.79 pCt.

Die Verbindung ist somit das dem Cynendihydrochlorid bezw. Cynendihydrobromid entsprechende Cynendihydrojodid und die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Wurmsamenöl ist der der Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure vollständig analog.

Die schon bei dem Cynendihydrochlorid und Cynendihydrobromid beobachtete Zersetzung durch Alkohol zeigt das Cynendihydrojodid in noch viel bedeutenderem Maasse. Die bei dem Erkalten aus einer warmen alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle verschwinden vollständig, wenn dieselben mit der Mutterlauge ein bis zwei Tage stehen gelassen werden. Zur Vermeidung grösserer Verluste beim Umkrystalli-

siren ist daher ein rasches Abkühlen und Absaugen unbedingt erforderlich. Das Cynendihydrojodid lässt sich überhaupt nicht ohne Zersetzung aufbewahren. Bei mehrtägigem Stehen, besonders unter Einwirkung des Lichtes, findet eine vollkommene Zersetzung zu einem braunen, freies Jod haltenden Oele statt. Auch im zugeschmolzenen Rohr und mit schwarzem Papier unwickelt bleibt der Körper höchstens drei bis vier Tage unverändert, zersetzt sich aber nach dieser Zeit fast plötzlich zu diesem braunen öligen Produkt.

Mit Zinkstaub und Wasser am aufsteigenden Kühler mehrere Stunden erhitzt und dann abdestillirt, wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, welcher der Reihe nach über Chlorcalcium, Natronhydrat und metallischem Natrium und zur völligen Entwässerung mit Phosphorsäureanhydrid und nochmals über metallischem Natrium destillirt, den Siedepunkt 166 bis 167° zeigte. Derselbe bestand nach der mit ihm vorgenommenen Analyse aus Cynendihydrür, $C_{10}H_{18}$.

	Gefunden wurde:		Die Formel $C_{10}H_{18}$ verlangt:	
C	86.43	und 86.61	86.95	pCt.
H	13.41	» 13.38	13.04	»

Das Cynendihydrür ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, besitzt einen ätherischen, dem Cynen ähnlichen, aber weniger an Citronen erinnernden Geruch.

Eine nach Hofmann's Methode im Anilindampfe ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab $d = 5.0$, während sich für $C_{10}H_{18}$ $d = 4.8$ berechnet.

Das Cynendihydrür lässt sich auch durch Zersetzung des Cynendihydrochlorids mit Zinkstaub erhalten, doch geht die Bildung desselben mit dem Cynendihydrojodid ungleich rascher und vollständiger von Statten. Eine genauere Untersuchung dieses wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffs behalten wir uns für eine spätere Abhandlung vor.

Vergleichen wir die Eigenschaften der aus verschiedenen andern Terpenen oder deren Hydraten dargestellten Dihydrochloride, -bromide und -jodide, so finden wir manche auffallende Aehnlichkeiten, welche eine nahe Verwandtschaft des Cynens mit anderen Terpenen als wahrscheinlich erscheinen lassen.

Zunächst trifft dies für das Dihydrochlorid des bekanntesten von allen Terpenen, des Terpentins, zu, welches in verschiedener Weise theils durch Einwirkung von Salzsäure ¹⁾ oder Phosphortrichlorid ²⁾ auf Terpentinölhydrat, theils durch Behandeln des Terpins ³⁾ oder

¹⁾ List, Ann. Chem. Pharm. 67, 370.

²⁾ Oppenheim, Jahresb. für 1862, 459.

³⁾ Deville, Ann. Chem. Pharm. 71, 351.

Terpinols¹⁾ mit Salzsäuregas, theils durch längeres Zusammenstehen des Terpentins mit starker wässriger Salzsäure²⁾ oder durch Sättigen einer Lösung von Terpentinöl in Alkohol, Aether oder Essigsäure mit Salzsäuregas¹⁾ erhalten wurde und als, dünne Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 48—50° bildend, beschrieben wird. Auch die aus dem Terpentinöl durch Erhitzen oder durch Zersetzen von Terpentinölverbindungen zu erhaltenden isomeren Terpene, wie Isotermen³⁾, α und β -Isoterebenten⁴⁾ ⁵⁾ geben mit Salzsäure Dihydrochloride, welche im Schmelzpunkt dem aus dem Terpentinöl direkt zu erhaltenden entsprechen, und daher hinsichtlich ihrer Constitution nicht wesentlich von demselben abweichen werden. Ebenso zeigen die Dihydrochloride der Terpene aus verschiedenen Citrusarten im Aussehen und Schmelzpunkt grosse Aehnlichkeit⁶⁾. Bei 49.5° schmelzende Dihydrochloride bilden ferner das Pilocarpen⁷⁾, das aus dem Isopren des Kautschuks erhaltene Düsopren, sowie das Kautschen selbst⁸⁾. Von den Dihydrochloriden der Terpene des Templinöls⁹⁾, Cajeputöls¹⁰⁾, und Kümmelöls¹¹⁾ wird der Schmelzpunkt zu 55° angegeben; sie nähern sich somit auch dem Cynendihydrochlorid. Das Terpen aus *Laurus Camphora* soll ein bei 42° schmelzendes Dihydrochlorid geben¹²⁾, während das aus *Dryobalanops camphora* gewonnene Terpen ein Sesquiterpen C₁₅H₂₄ ist, dessen bei 125° schmelzendes Dihydrochlorid somit nicht mit verglichen werden kann. Das Dihydrochlorid des Sylvestrens krystallisirt in platten Nadeln vom Schmelzpunkt 72—73° und zeigt somit die grösste Abweichung¹³⁾. Von den krystallisirbaren Dihydrochloriden der Terpene aus Elemi¹⁴⁾, Gomart¹⁵⁾ und Licariöl¹⁶⁾ ist ein Schmelzpunkt nicht angegeben. Das Dihydrochlorid des Terpens aus Lavendelöl¹⁴⁾ ist noch nicht krystallisirt er-

1) Tilden, diese Berichte XII, 1131. — Jahresb. 1878, 639.

2) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. 84, 350.

3) Flawitzky, diese Berichte XII, 2354.

4) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) 39, 16.

5) Riban, ebendas. (5) 6, 215.

6) Lucca, Jahresber. 1857, 481; 1860, 479.

7) Hardy, Jahresber. 1875, 845.

8) Bouchardat, Bull. soc. chim. 24, 112.

9) Flückiger, Jahresber. 1855, 645.

10) Schmidl, Jahresber. 1860, 482.

11) Schweizer, Ann. Chem. Pharm. 40, 333.

12) Lallemand, Ann. Chem. Pharm. 114, 196.

13) Atterberg, diese Berichte X, 1206; XII, 1133.

14) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 71, 353.

15) Deville, Ann. Chem. Pharm. 71, 354.

16) Morin, Compt. rend. 94, 733.

halten worden, und das Gleiche ist auch bei dem Dihydrochlorid des Divalerylens ¹⁾ der Fall.

Verbindungen, welche dem Cynendihydrobromid und -jodid entsprechen, sind in viel geringerer Anzahl bekannt. Das von Oppenheim ²⁾ durch Bromphosphor aus Terpinhydrat erhaltene Terpendihydrobromid wird als eine in perlmutterglänzenden Blättchen oder Prismen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 42° beschrieben. Das gleichfalls isomere von Reboul und Truchot ³⁾ aus Decylen erhaltene Dibromdecylen ist eine ölige Verbindung.

Von Oppenheim ⁴⁾ ist auch noch durch Einwirkung von Jodphosphor und Jod auf Terpinhydrat ein festes Terpinidhydrojodid dargestellt worden, welches aus Aether in farblosen sechsseitigen, bei 48° schmelzenden Prismen krystallisirt, deren freiwillige Zersetzung nach einigen Tagen, gerade wie beim Cynendihydrojodid nicht verhindert werden kann. Als weitere bemerkenswerthe Thatsachen, welche für die Identität mehrerer der hier erwähnten Terpene zu sprechen scheinen, mögen noch die angeführt werden, dass fast sämmtliche aus den Dihydrochloriden abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe als nach Citronenöl riechend beschrieben werden, was auch beim Cynen der Fall ist, sowie, dass auch vereinzelt Angaben vorliegen, nach welchen die Dihydrochloride aus heisser alkoholischer Lösung sich nicht mehr in krystallisirter Form ausscheiden sollen, was wir ebenfalls beim Cynendihydrochlorid beobachten konnten.

Eine sichere Entscheidung darüber, in wie weit das eine oder andere der hier genannten Terpene identisch oder nur isomer mit dem aus dem Wurmsamenöl erhaltenen Cynen ist, lässt sich jedoch erst durch eine eingehende vergleichende Untersuchung feststellen.

Die Mittheilung weiterer Versuche, welche die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Wurmensamenöl und Cynen betreffen, werden wir in Bälde nachfolgen lassen.

Stuttgart, chemisches Laborat. der techn. Hochschule (organische Abtheilung), October 1884.

¹⁾ Boucharlat, Bull. sec. chim. 33, 24.

²⁾ Jahresber. 1862. 459.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 249.

⁴⁾ Loc. cit.
