

Mittheilungen.

250. O. Wallach: Ueber Terpene und Campher¹⁾.

(Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 23. Februar.)

Meine Herren!

Die nähere Erforschung der durch ihr Vorkommen in den ätherischen Oelen seit lange bekannten Verbindungen hat den Chemikern mancherlei Schwierigkeiten bereitet. Man unterschied bekanntlich von jeher in den ätherischen Oelen sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Bestandtheile. Die ersteren erwiesen sich vielfach als Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, und man hat sie Terpene genannt. Unter den letzteren fand man häufig Körper der Formel $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$, welche zu den Terpenen in augenfälliger Beziehung stehen und welche man mit dem zusammenfassenden Namen der »Campher« bezeichnen kann.

Namentlich die Terpene wurden bezüglich ihrer Constitution als ziemlich räthselhafte und für die Untersuchung schwierige Körper betrachtet, denn wohlcharakterisirte Verbindungen hatten früher nur in sehr spärlicher Zahl aus denselben erhalten werden können und namentlich zeigten sie sich chemischen und physikalischen Einflüssen gegenüber als höchst veränderliche Substanzen. Daher fehlt es denn wohl auch, wenn man von einigen sehr werthvollen Arbeiten, unter denen z. B. die von Berthelot, Riban, Tilden, Gladstone, Armstrong, Flavitzky u. A. hervorzuheben sind, absieht, an einigermaassen zusammenhängenden und planmässigen Untersuchungen aus früherer Zeit.

Und in der That, wenn man einen Blick in die ältere Litteratur der Terpene warf, erschien es auch nicht gerade verlockend, sich mit dem Gegenstand zu beschäftigen. Es lag eine kaum übersehbare Fülle von Einzelbeobachtungen vor. In den Handbüchern wurde eine sehr grosse Anzahl von Terpenen aufgeführt, die man je nach ihrer Herkunft mit einem besondern Namen belegte und die man zum mindesten bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften für wirklich different von

¹⁾ Der Vortrag ist in Einzelheiten, zu deren Erörterung die gebotene Zeit nicht hinreichte, vervollständigt worden. Ausserdem wurde, um das Auffinden der ausführlicheren Mittheilungen zu erleichtern, für die neueren Arbeiten der Litteraturnachweis hinzugefügt.

einander hielt. Dass einige der Forscher, welche eingehendere Untersuchungen auf diesem Arbeitsfeld ausgeführt hatten, sich correctere und bestimmtere Vorstellungen über den Zusammenhang der Terpene gebildet haben, als aus der Litteratur ersichtlich ist, mag wohl sein. Wirkliche Klarheit war aber jedenfalls in keinem Punkt erreicht. Wollte man solche in das weit verzweigte und verworrene Gebiet hineinbringen, so war Folgendes anzustreben:

Erstens: Es mussten für alle wirklich von einander verschiedenen Terpene so scharfe und bestimmte **Merkmale der Eigenschaften** festgestellt werden, dass eine Erkennung und Unterscheidung der chemischen Individuen unschwer möglich wurde.

Zweitens mussten auf Grundlage einer solchen genauen Charakteristik das **Verhalten** und die **gegenseitigen Beziehungen** der einzelnen Kohlenwasserstoffe, namentlich in Rücksicht auf ihre Eigenschaft in einander übergehen zu können, ermittelt werden.

Erst nach Erfüllung dieser beiden Vorbedingungen konnte dann

Drittens eine nähere Erforschung der einzelnen Verbindungen hinsichtlich ihrer **Constitution** wirklichen Erfolg versprechen.

Der erste und zweite Theil der angegebenen Aufgabe kann heute, wenigstens der Hauptsache nach, als gelöst bezeichnet werden. Was den dritten und interessantesten Theil betrifft, so sind namentlich in letzter Zeit nicht unerhebliche Fortschritte gemacht worden. Namentlich darf man, wie ich glaube, die so lange strittige Frage nach der Constitution des gewöhnlichen Terpentins jetzt als gelöst ansehen. Auch sind neue Thatsachen aufgefunden worden, welche sich als geeignet erweisen möchten, neues Licht auf die Natur des Camphers zu werfen, ohne dass diese und andere auf die Aufklärung der Constitution hinzielende Arbeiten bisher zu einem Abschluss gekommen sind.

Wenn ich nun, meine Herren, Ihrer Aufforderung sehr gern entsprechend, an die schwierige Aufgabe herantreten soll, in einer kurzen Zeitspanne darzulegen, was in den letzten Jahren in den eben erwähnten Richtungen auf dem ausgedehnten und theilweise höchst verwickelten Gebiet erreicht worden ist, so muss ich von vorn herein darauf verzichten, Ihnen die Thatsachen so vorzuführen, wie sie sich historisch entwickelt haben. Ebenso muss ich darauf verzichten, in einzelnen Punkten auf die ungemein ausgedehnte ältere Litteratur zurückzugreifen und die Verdienste anderer Forscher um den Gegenstand des Näheren zu erörtern und zu würdigen. Der eigentliche Zweck, einen kurzen Ueberblick über den augenblicklichen Stand der Terpenfrage zu geben, würde sonst gewiss nicht erreicht werden können. Ich muss mich daher mit einer Aufführung der wichtigsten erreichten Resultate begnügen und hoffe, dass einige zu dem Zweck angefertigte Tabellen die Uebersicht über das ungemein ausgedehnte Beobachtungsmaterial einigermaassen erleichtern werden.

Die terpenartigen Kohlenwasserstoffe kann man zunächst ihrer empirischen Formel nach in drei Klassen theilen¹⁾:

Hemiterpene oder Pentene, C_5H_8 ,
Eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$,
Polyterpene $(C_5H_8)_x$.

Die eigentlichen Terpene, $C_{10}H_{16}$, haben die Eigenschaft, bei höherer Temperatur zum Theil zu zerfallen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Valerylenreihe C_5H_8 (Penten), deren bekanntester Repräsentant das Isopren ist. Das Isopren kann durch Polymerisation wieder übergeführt werden in $C_{10}H_{16}$ ²⁾. Ebenso findet aber auch eine weitere³⁾ Polymerisation statt in: $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ u. s. f.

In solche Polyterpene gehen auch die gewöhnlichen Terpene z. B. bei höherer Temperatur über. Von den Polyterpenen, zu denen u. A. auch das Colophen und der Kautschuk gehört, kommen besonders häufig die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ in ätherischen Oelen vor⁴⁾.

Hier soll nur von den eigentlichen Terpenen, $C_{10}H_{16}$, die Rede sein. Sie bilden die Grundlage meiner Besprechung. Angaben über einige wichtige sauerstoffhaltige Verbindungen (Campher), welche zu den Terpenen in naher Beziehung stehen, werden an geeigneter Stelle eingeflochten werden.

Die Zahl der eigentlichen Terpene hat sich bei näherer Untersuchung als viel weniger gross erwiesen, als man früher glaubte. Von bis jetzt näher bekannten Terpenen sind als durch Verhalten und Constitution sicher von einander verschieden aufzuführen⁵⁾:

1. Pinen, 2. Camphen, 3. Fenchon, 4. Limonen, 5. Dipenten, 6. Sylvestren, 7. Phellandren, 8. Terpinen, 9. Terpinolen.

Ueber das Vorkommen, die Bildungsweise, die physikalischen und die chemischen Eigenthümlichkeiten dieser Verbindungen ist nun zunächst eine Orientirung nothwendig.

Das **Pinen** bildet den Grundbestandtheil der gewöhnlichen Terpeninölsorten, findet sich überhaupt in dem ätherischen Oel der meisten Nadelhölzer als wesentlicher Bestandtheil und kommt ausserdem in grösserer oder kleinerer Menge in geradezu zahllosen anderen ätherischen Oelen vor.

Das **Camphen** ist wichtig wegen seiner nahen Beziehung zum Campher. Es kann aus diesem, durch das Borneol hindurch⁶⁾, oder als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 300.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 295.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 88.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 78; 252, 150.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 300.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 233, 240.

Umwandlungsproduct des Pinen¹⁾ gewonnen werden. Ob Camphen auch natürlich vorkommt, ist noch nicht sicher festgestellt.

Das **Fenchen** ist erst jüngst aufgefunden. Es steht in chemischer Beziehung dem Camphen sehr nahe und kann auch ganz entsprechend aus einer dem Campher isomeren Verbindung, dem Fenchon, dargestellt werden²⁾.

Das **Limonen** gehört zu den verbreitetsten Terpenen. Es findet sich im ätherischen Oel der Aurantien, am reichlichsten in Pomeranzenschalenöl, aber auch im Citronenöl und im Bergamottöl. Ebenso finden sich bedeutende Mengen Limonen u. a. im Kümmelöl, im Dillöl, im Origeronöl³⁾ und es ist ferner ein nie fehlender Bestandtheil der Fichtennadelöle⁴⁾.

Das **Dipenten** steht in sehr naher, gleich zu erläuternder Beziehung zum Limonen. Limonen und Pinen lassen sich sowohl durch Temperaturerhöhung⁵⁾, als auch unter dem Einfluss von Säuren⁶⁾ in Dipenten umwandeln. Der Kohlenwasserstoff ist aber auch in der Natur verbreitet. In grösserer Menge ist er im Elemiöl⁷⁾ aufgefunden, ferner im Campheröl⁸⁾, sowie im russischen und im schwedischen Terpentinöl⁹⁾. Neben Isopren entsteht Dipenten besonders reichlich bei der trockenen Destillation von Kautschuk¹⁰⁾ und bei Umformungen einiger sauerstoffhaltiger Terpenderivate, z. B. des Cineol¹¹⁾, Terpinhydrat¹²⁾ und Terpeneol¹³⁾ u. s. f.

Das **Sylvestren** kennt man bisher nur durch sein Vorkommen im schwedischen und russischen Terpentinöl¹⁴⁾.

Das **Phellandren**, bis vor Kurzem nur im Bitterfenchelöl und im Wasserfenchelöl gefunden, scheint ziemlich verbreitet zu sein und ist jetzt auch durch sein reichliches Vorkommen u. a. im Elemiöl und im australischen Eucalyptusöl bekannt¹⁵⁾.

1) Ann. Chem. Pharm. 239, 7.

2) Ann. Chem. Pharm. 263, 149.

3) Ann. Chem. Pharm. 227, 289 ff., 301.

4) Ann. Chem. Pharm. 246, 221.

5) Ann. Chem. Pharm. 227, 297.

6) Ann. Chem. Pharm. 227, 283; 239, 11.

7) Ann. Chem. Pharm. 252, 102.

8) Ann. Chem. Pharm. 227, 296.

9) Ann. Chem. Pharm. 227, 282.

10) Ann. Chem. Pharm. 227, 294.

11) Ann. Chem. Pharm. 225, 309.

12) Ann. Chem. Pharm. 230, 257.

13) Ann. Chem. Pharm. 230, 265.

14) Ann. Chem. Pharm. 230, 240.

15) Ann. Chem. Pharm. 239, 40; 246, 232, 283; 252, 102.

Das **Terpinen** hat besondere Bedeutung als Umwandlungsproduct anderer Terpene¹⁾. Im Cardamomenöl ist es natürlich vorkommend aufgefunden²⁾.

Vom **Terpinolen** ist noch sehr wenig bekannt. Seine Bildung ist bei Reactionen beobachtet worden, bei denen auch leicht Terpinen entsteht³⁾.

Die Terpene existiren vielfach in **physikalisch von einander verschiedenen Modificationen**.

So ist das Pinen des amerikanischen Terpentins, (früher **Australen** genannt), rechtsdrehend, das Pinen des französischen Terpentins, (früher **Terebenten** genannt), linksdrehend.

Das **Limonen** der Aurantien und des Kümmelöls ist rechtsdrehend, das der Fichtennadelöle ist linksdrehend. Das **Phellandren** im Fenchelöl und im Elemiöl dreht rechts, das im australischen **Eucalyptusöl** links u. s. w.

Die meisten activen Terpene lassen sich leicht inactiviren.

Es gelingt das unter dem Einfluss chemischer Agentien, namentlich von Mineralsäuren und durch Erhitzen der Substanzen auf höhere Temperatur⁴⁾. Inactive Modificationen erhält man selbstverständlich auch, wenn man genau gleiche Theile sich entsprechender rechts- und links-drehender Verbindungen vermischt. Die activen Terpene geben in der Regel auch active Derivate, von denen dasselbe gilt, was eben von den Muttersubstanzen gesagt worden ist⁵⁾. Die Terpenderivate drehen aber nicht immer in demselben Sinne, wie die Muttersubstanzen. Nicht selten findet — aus vorläufig nicht genügend durchsichtigen Gründen — eine Umkehr der Drehungsrichtung statt. Basische Verbindungen drehen z. B. häufig umgekehrt, wie die zugehörigen Salze.

Wesentliche Unterschiede machen sich innerhalb der verschiedenen Terpenreihen bemerklich, wenn man das Verhalten, und die sonstigen physikalischen Eigenschaften optisch inactiver Verbindungen mit den Eigenschaften der entsprechenden optisch activen vergleicht.

Die inactiven Pinen-, Camphen-, Phellandren-Verbindungen sind, abgesehen vom optischen Verhalten, gar nicht zu unterscheiden von den entsprechenden activen. Ganz anders liegt es beim **Limonen**⁶⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **230**, 260; **239**, 34.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **238**, 107.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. **230**, 262; **239**, 23; **227**, 283.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **227**, 282, 289.

⁵⁾ Ueber das Rotationsvermögen einiger Terpenderivate. Ann. Chem. Pharm. **252**, 141.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. **246**, 225, 230; **252**, 106.

Stellt man durch geeignete Mischung zweier entsprechender, aber in entgegengesetztem Sinn drehender Limonen-Verbindungen eine inactive Substanz dar, so erweist sich diese auch in ihrem gesammten sonstigen Verhalten als ganz verschieden von den Componenten. Die Verbindungen, welche man aus activem Limonen einerseits, aus inactivirtem andererseits herstellen kann, haben so wenig Aehnlichkeit, dass man früher das inactive Limonen für einen ganz eigenartigen Kohlenwasserstoff gehalten und mit dem Namen Dipenten belegt hat.

Es hat sich aber herausgestellt, dass das Dipenten zum Rechts- und Links-Limonen in ganz genau demselben Verhältniss steht, wie die Traubensäure zur Rechts- und Links-Weinsäure ¹⁾. Wie man nun in diesem, seit lange bekannten Fall physikalischer Isomerie die in ihren Eigenschaften so abweichende inactive Verbindung mit einem anderen Namen belegt, wie die activen Componenten, so wird man auch zweckmässig für die aus Rechts- und Links-Limonen-Bestandtheilen zusammengesetzten inactiven Körper den besonderen Namen Dipenten-Verbindungen heibehalten, um so mehr, als sich gezeigt hat, dass es verschiedene Arten inactiver Limonenverbindungen giebt, worauf nachher eingegangen werden soll.

Während die meisten activen Terpene durch verschiedene Einflüsse leicht inactivirt werden können, behalten einzelne in ganz auffallend beständiger Weise die einmal vorhandene Activität bei, so dass es zweifelhaft erscheinen kann, ob diese Körper in inactiver Modification überhaupt existenzfähig sind. Unter den eigentlichen Terpenen ist als stets active Substanz zu nennen das rechtsdrehende Sylvestren ²⁾. Beiläufig sei bei der Gelegenheit aber auch des nicht invertirbaren, linksdrehenden Sesquiterpens, $C_{15}H_{24}$, gedacht ³⁾.

Einige Terpene — das Fenchen, Terpinen und Terpinolen — kennt man bis jetzt nur in inactiven Modificationen. Darüber, ob sie überhaupt in activen Formen existiren können, lässt sich vorläufig nichts Sicheres aussagen.

Hinsichtlich sonstiger physikalischer Eigenschaften ist namentlich auf Unterschiede aufmerksam zu machen, welche im Siedepunkt, specifischen Gewicht und Brechungsvermögen bei einzelnen Terpenen hervortreten ⁴⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 228; 252, 107.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 28; 252, 155; 246, 233.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 152.

⁴⁾ Beiläufig seien hier auch die etwas abweichenden Farbreactionen erwähnt, welche die einzelnen Terpene in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure zeigen. Vergl. Ann. Chem. Pharm. 238, 87; 239, 4, 27, 45.

Nur das Camphen besitzt einen festen Aggregatzustand (Schmp. 50°), Pinen, Camphen, Fenchon sieden um 160° und zeichnen sich durch ein hohes specifisches Gewicht aus (ca. 0.86).

Limonen, Dipenten, Sylvestren sieden um 175° und ihr spec. Gewicht von ca. 0.846 bei 20° bleibt hinter dem spec. Gewicht der erstgenannten Gruppe entsprechend zurück, wie der Siedepunkt höherliegt.

Die physikalischen Constanten der anderen Terpene sind bis jetzt nicht mit genügender Sicherheit festgelegt, da sie ganz frei von Fremdkörpern noch nicht erhalten werden konnten.

Wir verdanken dann wesentlich Brühl den Nachweis, dass bei isomeren Verbindungen das moleculare Brechungsvermögen in gesetzmässiger Abhängigkeit steht von der Art der vorhandenen Atomverkettung. Auch innerhalb der Gruppe der Terpene hat das seine Gültigkeit. Diejenigen Terpene, in welchen auf Grund des chemischen Verhaltens eine Aethylenbindung und diejenigen, in welchen zwei Aethylenbindungen anzunehmen sind, zeigen je untereinander ein übereinstimmendes moleculares Brechungsvermögen.

Ein Blick auf die eben aufgeführten physikalischen Eigenschaften der Terpene genügt schon, um erkennen zu lassen, dass ganz verschiedene Gruppen innerhalb derselben unterschieden werden müssen. Zu einer wirklichen Charakteristik kann aber selbstverständlich das blosse Beachten der physikalischen Merkmale nicht dienen. Eine scharfe Unterscheidung der einzelnen Terpene wird erst durch ein Studium ihres chemischen Verhaltens erreicht. Erst dabei zeigt sich, dass z. B. Sylvestren und Rechts-Limonen, welche sich bezüglich ihres gesammten physikalischen Verhaltens zum Verwechseln ähneln, grundverschiedene Verbindungen sind, und auf dieses verschiedene chemische Verhalten, welches eine genaue Charakteristik der einzelnen Terpene ermöglicht hat, möchte ich jetzt die Aufmerksamkeit lenken.

Die Terpene sind ungesättigte Verbindungen.

Schon in ihrer Bindungsfähigkeit Halogenwasserstoffsäuren gegenüber lassen die Terpene eine Verschiedenheit hervortreten. Es soll das zuerst besprochen werden, wenn auch für die Unterscheidung der einzelnen Kohlenwasserstoffe gerade dies Verhalten nur von bedingtem Werth gewesen ist.

Leitet man in ganz trockenes Pinen unter Abkühlung ganz trockenes Salzsäuregas ein, so wird 1 Mol. ClH addirt, und es entsteht eine völlig gesättigte, feste, gegen 125° schmelzende, bei $207-208^{\circ}$ siedende Verbindung von campherähnlichem Geruch, welche man schon seit sehr langer Zeit kennt und früher als künst-

lichen Camphers bezeichnet hat¹⁾. Feuchte Salzsäure vermag das Pinen tiefgreifend zu verändern.

Camphen nimmt gleichfalls nur 1 Mol. ClH auf²⁾. Das Camphenhydrochlorid ähnelt äusserlich dem Pinenhydrochlorid³⁾. Beide Verbindungen unterscheiden sich aber wesentlich durch die Festigkeit, mit der sie ihren Halogenwasserstoff binden. Camphenhydrochlorid spaltet leicht wieder Salzsäure ab und es wird Camphen regeneriert. Pinenhydrochlorid verliert sehr schwer Salzsäure. Dann wird aber nicht Pinen rückgebildet, sondern es entsteht Camphen⁴⁾.

Dieses verschiedene Verhalten lässt darauf schliessen, dass in dem Camphenhydrochlorid die als Salzsäure austretenden Atome Cl und H in Orthostellung zu einander stehen, während aus dem Pinenhydrochlorid der Austritt von Chlor mit einem entfernter stehenden Wasserstoffatom erfolgt.

Fenchenhydrochlorid ist flüssig und hat, wie die beiden vorhergehenden genannten Verbindungen, die Formel $C_{10}H_{16} \cdot HCl$.

Wenn man Limonen in absolut trockenem Zustand mit ganz trockener Salzsäure in Berührung bringt, wird auch nie mehr wie 1 Mol. ClH von dem Terpen aufgenommen. Es entsteht eine unter vermindertem Druck unzersetzt siedende (bei 11 mm bei 97—98°) active Flüssigkeit der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, die nun aber anderen Agentien gegenüber sich wie eine ungesättigte Verbindung verhält⁵⁾. Sie entfärbt z. B. Brom und nimmt feuchte Salzsäure sehr leicht auf, inactivirt sich jedoch dabei und liefert das inactive, d. h. Dipentendihydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$. Letztere Verbindung entsteht auch aus dem Limonen mit grosser Leichtigkeit direct, wenn man den Kohlenwasserstoff in feuchten Lösungsmitteln (gewöhnlichem Aether, Eisessig)⁶⁾ mit Salzsäure behandelt.

Dipenten verhält sich dem Limonen ganz analog. Mit trockener Salzsäure entsteht daraus ein ungesättigtes, flüssiges Monochlorhydrat, mit feuchter Salzsäure das gesättigte, bei 50° schmelzende und bei 11 mm bei ca. 115° siedende Dipentendichlorhydrat, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ ⁷⁾.

Sylvestren hat dem Limonen analoge Eigenschaften. Das gesättigte Bichlorhydrat bleibt aber optisch activ, krystallisirt besonders gut monosymmetrisch⁸⁾ und schmilzt bei 72°⁹⁾.

1) Ann. Chem. Pharm. 227, 287; 239, 5.

2) Ann. Chem. Pharm. 252, 140.

3) Ann. Chem. Pharm. 230, 231, 233; 245, 209.

4) Ann. Chem. Pharm. 239, 6, 7.

5) Ann. Chem. Pharm. 245, 248, 250, 258.

6) Ann. Chem. Pharm. 239, 3, 10.

7) Ann. Chem. Pharm. 239, 12.

8) Ann. Chem. Pharm. 239, 31.

9) Ann. Chem. Pharm. 230, 242; 239, 26.

Die Chlorhydrate der anderen Terpene haben sich bisher nicht scharf charakterisiren lassen.

Sowohl aus den ungesättigten, wie aus den gesättigten Hydrochloriden des Limonen, Dipenten und Sylvestren lassen sich durch Salzsäure entziehende Mittel (am besten Anilin oder Natriumacetat) die Terpene wieder regeneriren ¹⁾.

Dass sich den Hydrochloriden analoge Hydrobromide u. s. w. haben darstellen lassen ²⁾ bedarf als selbstverständlich kaum der Erwähnung.

Für die Unterscheidung der Terpene haben eine viel wichtigere Rolle die **Bromadditionsproducte** gespielt.

Pinen addirt nur 1 Mol. Brom und giebt ein gesättigtes, bei 169 bis 170° schmelzendes Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$ ³⁾.

Für das **Camphen** ist ein Additionsproduct zu Brom nicht bekannt ⁴⁾, wohl aber für **Fenchon**, dasselbe ist flüssig und hat auch die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_2$ ⁵⁾.

Limonen, **Dipenten**, **Sylvestren**, **Terpinolen** addiren 4 Atome Brom. Die entstehenden Tetrabromide, welche am besten durch Bromiren einer Lösung der Kohlenwasserstoffe in nicht ganz absolutem Eisessig hergestellt und dann aus Essigäther umkrystallisirt werden ⁶⁾, haben folgende Eigenschaften:

Limonenbromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. = 104—105°, rhombisch-hemiëdrisch ⁷⁾.

Dipentenbromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. = 124—125°, rhombisch ⁸⁾.

Sylvestrenbromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. 135°, monosymmetrisch ⁹⁾.

Terpinolenbromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. = 116° unter Zersetzung, monosymmetrisch ¹⁰⁾.

Die eben besprochenen Thatsachen zeigen schon, dass man zwei grosse Terpengruppen zu unterscheiden hat. Die Glieder der einen Gruppe enthalten eine Aethylenverbindung und geben in Folge dessen durch Addition von 1 Mol. Halogen oder Halogenwasserstoffsäure gesättigte Verbindungen, die Glieder der zweiten Gruppe enthalten zwei Aethylenbindungen; bei der Aufnahme von 1 Mol. Halogen oder

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 286, 297; 230, 243; 239, 4; 245, 196, 250.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 7, 12, 28.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 7.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 235.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 263, 151.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 3; 264, 14.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 278; 246, 224.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 279.

⁹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 32.

¹⁰⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 283; 230, 263.

Halogenwasserstoffsäure bleiben die Verbindungen noch ungesättigt und erst bei der Addition von 2 Mol. Halogen oder Halogenwasserstoffsäure kommt man zu gesättigten Körpern.

Besonders förderlich für den Zweck, die einzelnen Terpene genau von einander unterscheiden und sie charakterisiren zu können, ist, abgesehen von den schon erörterten Verhältnissen, ein Studium derjenigen Verbindungen geworden, welche die Terpene mit Oxyden des Stickstoffs oder deren Derivaten einzugehen vermögen.

Die erste Beobachtung nach dieser Richtung verdanken wir Cahours, der beim Zusammenbringen von Fenchelöl mit Stickoxyd und Luft das Entstehen einer Verbindung beobachtete, die später als Phellandrennitrit, $C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$, erkannt worden ist¹⁾. Phellandren kann man nun auch besonders leicht nachweisen, wenn man den mit Ligroin verdünnten Kohlenwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Natriumnitrit schichtet und unter allmählichem Zusatz von Essigsäure umschüttelt. Bei Gegenwart von Phellandren durchsetzt sich sehr schnell die Flüssigkeit mit sehr voluminösen Krystallen des Nitrits. Die Verbindung ist zwar sehr charakteristisch, aber namentlich in unreinem Zustand ziemlich zersetzlich. Das reine Phellandrennitrit schmilzt bei 102°²⁾.

Unter denselben Bedingungen, nur viel langsamer, verbindet sich das Terpinen mit salpetriger Säure³⁾.

Das Terpinennitrosit, $C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$, ist ein sehr beständiger Körper, der namentlich aus Essigäther leicht in zollgrossen, durchsichtigen, bei 155° schmelzenden, monosymmetrischen Prismen krystallisirt⁴⁾.

Die Auffindung dieser schönen Verbindung ist von besonderer Bedeutung gewesen, weil sie es ermöglicht, das inactive Terpinen neben anderen inactiven Terpenen, namentlich neben Dipenten, zu erkennen, während früher diese beiden Kohlenwasserstoffe meist wechselt oder gar nicht auseinander gehalten worden sind.

Die anderen Terpene geben zwar keine krystallisirten Verbindungen mit N_2O_3 , zum Theil aber sehr wichtige Verbindungen mit Salpetrigsäurechlorid, dem sogen. Nitrosylchlorid, $NOCl$.

Die Fähigkeit der Terpene, sich mit diesem Chlorid zu verbinden, hat zuerst Tilden beobachtet. Er hat zwei Repräsentanten dieser Körperklasse, die Pinen- und die nicht einheitliche Limonenverbindung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 106; 239, 40.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 42; 246, 234, 282; 252, 102.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 107; 239, 35.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 315.

in allerdings verhältnissmässig nur kleiner Menge unter Händen gehabt ¹⁾).

Recht fruchtbar ist die Reaction erst geworden, seit sich gezeigt hat, dass man zu ihrer Einleitung nicht fertig gebildetes Nitrosylchlorid zu nehmen braucht. Die Additionsproducte entstehen sehr leicht und glatt, wenn man zu einer Lösung der Terpene in Eisessig oder in Alkohol ein Alkylnitrit, also Amylnitrit ²⁾, oder in vielen Fällen noch besser Aethylnitrit ³⁾, fügt und zu der stark abgekühlten Flüssigkeit Salzsäure setzt. Das nach der Gleichung:

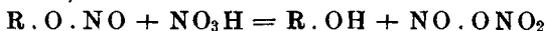


gebildete Nitrosylchlorid addirt sich im Entstehungszustand unter Lösung einer Aethylenbindung an die Kohlenwasserstoffe, indem an ein Kohlenstoffatom die Nitrosogruppe NO, an das andere das Chloratom herantritt. Der Vorgang verläuft ganz analog, wie bei der Addition von NOCl an das Amylen ⁴⁾ und auch ganz analog demjenigen, bei welchem durch Addition von N₂O₃ oder N₂O₄ an ungesättigte Verbindungen Nitrosate oder Nitrosite entstehen ⁵⁾. Die gleich zu besprechenden Umsetzungen beweisen, dass z. B. das Pinennitrosochlorid dem Terpinennitrosit ähnlich gebaut ist, wie eine Nebeneinanderstellung der Formeln zeigt:



In dem einen Fall ist nur das Chlor durch das Salpetrigsäureradical vertreten. Diese Betrachtung führte weiter zu einer wichtigen Verallgemeinerung der eben erörterten Reaction.

Vermischt man ein Terpen unter den angegebenen Bedingungen statt mit einem Alkylnitrit und Salzsäure, mit einem Alkylnitrit und Salpetersäure, so bildet sich unter Addition des nach der Gleichung



entstandenen NO.ONO₂ an das Terpen ein dem Nitrosochlorid

ganz analoges Nitrosat, $C_{10}H_{16} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{<} \\ \text{ONO}_2 \end{array}$.

Die Nitrosate ⁶⁾ sind in vielen Fällen löslicher als die Nitrosochloride oder nicht krystallinisch, in einigen für die Abscheidung bestimmter Verbindungen aber besonders brauchbar.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die ungesättigten Hydrochloride der Terpene mit 2 Aethylenbindungen ebenso leicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 245.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 245, 251, 255; 252, 109; 253, 241.

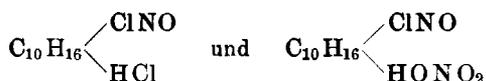
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 251.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 246.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 288; 248, 161.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 290; 245, 243, 258, 270.

Nitrosochloride, namentlich aber Nitrosate bilden, wie die zugehörigen Kohlenwasserstoffe, so dass man die flüssigen Limonen- und Dipentenhydrochloride durch geeignetes Zusammenbringen mit Alkylnitrit und Salzsäure oder Salpetersäure in Form krystallinischer, sehr schwer löslicher Nitrosochloride oder Nitrosate¹⁾ der Formel:

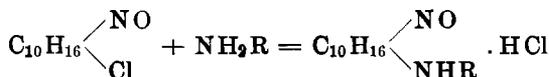


sehr leicht abscheiden kann.

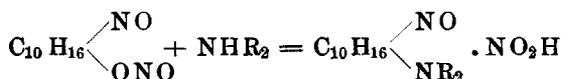
Unter den Nitrosochloriden, Hydrochlornitrosochloriden und Hydrochlornitrosaten, welche auf diese Weise in der Pinen-, Limonen-, Dipenten- und Sylvestren-Reihe gewonnen wurden, zeichnen sich namentlich einige der Limonen-Reihe (die α -Nitrosochloride) durch eminentes Krystallisationsvermögen aus²⁾ und alle lassen sich in beliebiger Menge herstellen. Die Verbindungen sind aber nicht alle sehr beständig und zersetzen sich sämtlich bei erhöhter Temperatur. Daher sind die Schmelzpunktsbestimmungen für die einzelnen Verbindungen nur von relativem Werth, zumal dieselben bei den verschiedenen Isomeren meist nahe bei einander liegen³⁾.

Von besonderer Wichtigkeit wurde für die Charakterisirung der einzelnen Terpene ferner die Entdeckung, dass die Nitrosochloride sowohl, wie die Nitrosate, Nitrosite und Hydrochlornitrosate ungemein reaktionsfähige Körper sind und zumal mit organischen Basen sehr leicht sich umsetzen unter Bildung von Nitrolaminen⁴⁾.

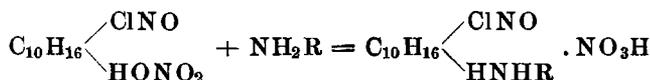
Die Entstehung von Nitrolaminen vollzieht sich z. B. nach der Gleichung:



oder



oder



Solcher Nitrolaminbasen kann man nunmehr in der Pinen-, Limonen-, Dipenten-, Sylvestren- und Terpinen-Reihe geradezu

1) Ann. Chem. Pharm. 241, 324; 245, 248, 260.

2) Ann. Chem. Pharm. 252, 111.

3) Ann. Chem. Pharm. 245, 261.

4) Ann. Chem. Pharm. 241, 290, 316, 326; 245, 253, 262, 271; 252, 113 ff., 125 ff., 130, 135, 136.

zahllose darstellen. Sie zeichnen sich meist durch eminente Krystallisationsfähigkeit, Beständigkeit und einen scharf bestimmbarren Schmelzpunkt aus. Für die Zwecke der Charakterisirung konnten sie daher die allerwesentlichsten Dienste leisten, wie schon ein Blick auf die kleine Tabelle zeigt, in der die Schmelzpunkte nur einiger mit Hülfe von Benzylamin und von Piperidin bereiteter Basen aufgeführt sind. Uebrigens treten in der Limonen- und Dipentenreihe die Nitrolamine immer in mehreren verschiedenen Modificationen auf¹⁾, von denen nachher noch die Rede sein soll.

	Pinen	Limonen	Dipenten	Sylvestren	Terpinen
Nitrol-Benzylamin, $C_{10}H_{16} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{<NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	122°	93° (α)	109° (α)	71°	137°
Nitrol-Piperidid, $C_{10}H_{16} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{<NC}_5\text{H}_{10} \end{matrix}$	113—119°	94° (α) 110° (β)	154° (α) 152° (β)	—	153°

Noch eine weitere Reaction der Nitrosochloride verdient als charakteristisch und wichtig gleich hier erwähnt zu werden. Salzsäure abspaltende Agentien führen die Nitrosochloride $C_{10}H_{16}NOCl$ nämlich in »Nitrosoverbindungen«, $C_{10}H_{15}NO$, über²⁾. Die Darstellung dieser schön krystallisirenden Körper kann auch zur Erkennung einzelner Terpene (Pinen, Limonen, Dipenten) sehr wohl benutzt werden. Namentlich hat aber ihr Verhalten einiges Licht auf die Constitution der Terpene geworfen (s. u.).

Blicken wir zurück, auf das, was bezüglich der Charakterisirung der Terpene erreicht und in der Uebersichtstabelle (s. Seite 1538), in kurzen Andeutungen allerdings nur, vor Augen geführt ist, so wird man zugeben müssen, dass für die wichtigsten Terpene nicht weniger sichere und scharfe Merkmale der Eigenschaften sich angeben lassen, wie für irgend welche andere Verbindungen. Die Zahl ausgezeichnet krystallisirender Terpenderivate ist sogar eine so bedeutende, dass ihnen in dieser Hinsicht nicht von vielen anderen Verbindungsgruppen der Rang streitig zu machen sein dürfte.

Bei der — ja wohl sicher im Lauf der Zeit noch zu erwartenden — Entdeckung neuer Terpene, wird man diese zwischen die bekannten Typen jetzt leicht einreihen, aber auch erwarten können, dass Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ erst dann mit neuem Namen in die Wissenschaft eingeführt werden, wenn sie in entsprechender Weise

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 106.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 252, 256, 268; 246, 226.

Uebersichts - Tabelle.

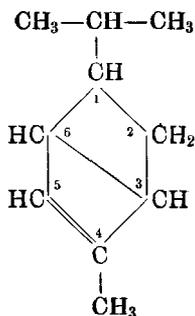
Pinen	Camphen	Fenchon	Limonen	Dipenten	Sylvestren	Phellandron	Terpinen	Terpinolen
155—156°	160—161° fest, Schmp. 50°	158—160°	175—176°		175°	ca. 170°	ca. 180°	ca. 185°
0.858	0.850 bei 50°	0.864	0.846		0.848	—	—	—
$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$ [gesättigt]	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$ fest	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$ flüssig [unge ättigt]	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$			
Schmp. 125°								
—	—	—	—	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} HCl \\ \diagdown \\ HCl \end{smallmatrix}$ 50°	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} HCl \\ \diagdown \\ HCl \end{smallmatrix}$ 72°	—	—	—
$C_{10}H_{16}Br_2$ 170°	—	$C_{10}H_{16}Br_2$ flüssig	$C_{10}H_{16}Br_4$ 101°	$C_{10}H_{16}Br_4$ 124°	$C_{16}H_{16}Br_4$ 135°	—	—	$C_{10}H_{16}Br_4$ 116°
$C_{10}H_{16} \cdot NOCl$ —	—	—	$C_{10}H_{16} \cdot NOCl$	$C_{10}H_{16} \cdot NOCl$	$C_{10}H_{16} \cdot NOCl$	$C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$ 102°	$C_{10}H_{16}NO \cdot NO_2$ 155°	—
$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$ 122°	—	—	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$ 93° (α)	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$ 109° (α)	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$ 71°	—	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$ 137°	—
$C_{10}H_{15}NO$ 132°	—	—	$C_{10}H_{15}NO$ 72°	$C_{10}H_{15}NO$ 93°	—	—	—	—

scharf definiert und von den bekannten Terpenen sicher unterschieden werden können¹⁾.

Viel Zeit und Mühe ist erforderlich gewesen, um die erste der Eingangs bezeichneten Aufgaben soweit zu lösen, wie eben dargelegt worden ist. Ohne solche bestimmten Handhaben für die Erkennung der Terpene, würde es aber unmöglich geblieben sein, an den zweiten und eigentlich schwierigsten Theil der Arbeit heranzutreten, welche bezweckt, einen Einblick in die innerhalb der Terpenreihe stattfindenden Uebergänge (s. S. 1540) und die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Verbindungen zu gewinnen.

Wollte ich auf dieses schwierige Kapital detaillirt eingehen, so würde dazu wohl mehr als die gesammte, mir zu Gebote stehende Zeit erforderlich sein. Ich möchte deshalb mit Vermeidung von allzu viel Einzelheiten, die zum Theil in der vorliegenden tabellarischen Uebersicht einen Ausdruck gefunden haben²⁾, hier nur in allgemeinen Zügen die Art und die Ursache der beobachteten Uebergänge und Verschiebungen wesentlich an einem Beispiel besprechen.

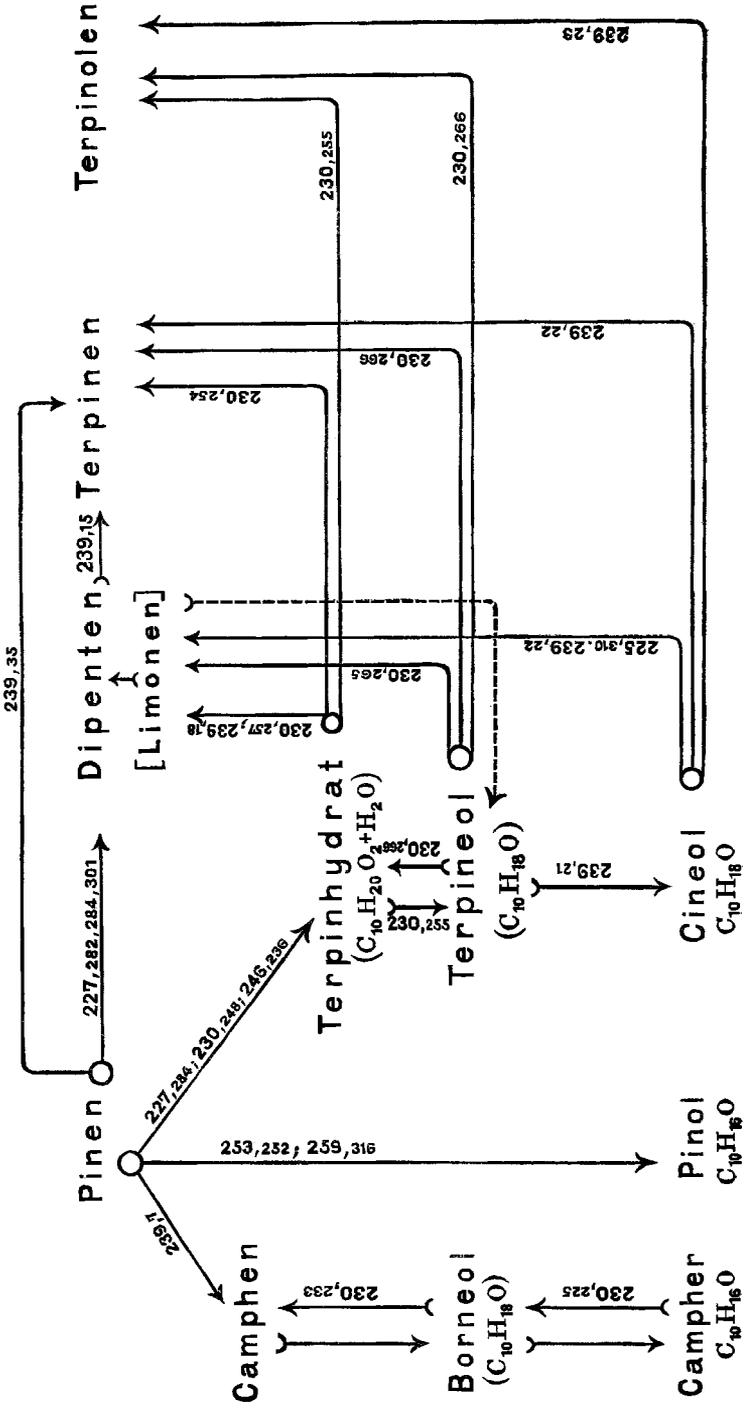
Am geneigtesten, sich in andere Terpene zu verwandeln, zeigt sich das Pinen. Der Grund dafür kann lediglich in der dem Pinen eigenthümlichen Atomverkettung gesucht werden und man gelangt zu einer ganz befriedigenden Erklärung für alle vorliegenden Beobachtungen, wenn man in dem Pinen eine ringförmige Anordnung von 6 Kohlenstoffatomen annimmt, welche ausserdem einmal eine Aethylenbindung und eine Diagonalbindung aufweist, wie es die beistehende, nachher näher zu begründende Formel zum Ausdruck bringt:



¹⁾ Sehr wünschenswerth wäre es, wenn unter Benutzung der neuesten Beobachtungen eine sorgfältige erneute Untersuchung der zugänglichsten ätherischen Oele durchgeführt würde. Auch die von mir im Beginn meiner Arbeiten gemachten Untersuchungen über die Bestandtheile einiger ätherischer Oele sind — was auch der jeweilige Zweck damals nicht verlangte — keineswegs erschöpfend und bedürfen jetzt einer Wiederholung.

²⁾ In die Tabelle sind die (sämmtlich auf die Annalen der Chemie bezüglichen) Litteraturangaben so eingetragen worden, dass Einzelheiten leicht nachzuschlagen sind.

Uebergänge in der Terpenreihe.



Ohne die Annahme einer Diagonalbindung lassen sich einige bei den Terpenen beobachtete Erscheinungen überhaupt nicht erklären. Die Zulässigkeit einer solchen Annahme kann aber nicht mehr bezweifelt werden. v. Baeyer hat im Verlauf seiner so wichtigen Arbeiten über die hydrirten Phtalsäuren und Terephtalsäuren mit Zuverlässigkeit gezeigt, dass in Para-Stellung zu einander stehende Bestandtheile zusammen austreten können¹⁾, d. h. also, dass jedenfalls vorübergehend eine Diagonalbindung existirt. Im Anthracen nimmt man seit lange eine ähnliche Art der Bindung an. Das erst schon erwähnte Verhalten des Pinenchlorhydrats bei der Salzsäure-Abspaltung kann gleichfalls als ein directer Beweis für das Eintreten einer Para-Bindung angesehen werden. Wenn bei der Salzsäure-Abspaltung aus dem Pinenchlorhydrat Chlor und Wasserstoff, welche in der ortho-Stellung sich befinden, austreten würden, so ist gar nicht einzusehen, warum durch Salzsäure-Aufnahme der entstandene Kohlenwasserstoff nicht wieder in Pinenchlorhydrat zurückgehen sollte. Namentlich bliebe es aber unverständlich, warum Pinenchlorhydrat so sehr viel schwerer Salzsäure verliert als die isomeren Verbindungen, also Camphen-, Limonen-, Dipenten- Monochlorhydrat.

Giebt man nun die Existenz einer Diagonalbindung im Pinen zu, so werden die Umlagerungen, welche das Terpen in andere Isomere erleidet, sofort verständlich, denn man wird annehmen dürfen, dass unter günstigen Bedingungen eine Para-Bindung zu einer Aethylenbindung werden kann.

Schon beim Erhitzen auf höhere Temperatur verwandelt sich das, nur eine Aethylenbindung enthaltende Pinen in Dipenten, welches deren zwei besitzt. Diese Thatsache lässt sich so erklären, dass die in dem angenommenen Symbol zwischen C_6 und C_3 befindliche Diagonalbindung sich zu einer Bindung zwischen C_1 und C_3 ; oder C_3 und C_2 verschiebt²⁾, weil die Aethylenbindung in diesem Fall eine stabilere ist, als die Para-Bindung.

Eine Para-Bindung muss aber auch als auflösbar betrachtet werden. v. Baeyer kommt durch seine Versuche gleichfalls zu diesem Schluss. Eine Lösung der Para-Bindung wird beim Pinen voräsichtlich meist mit einer Bindungsverschiebung verknüpft sein, in ähnlichem Sinne, wie es eben erörtert wurde. Nun beobachtet man, dass Pinen in Berührung mit verdünnten Säuren in Körper übergeht, welche unzweifelhaft als Derivate des Dipenten angesprochen werden müssen und aus Dipenten direct herstellbar sind³⁾. Zu diesen Ver-

1) Ann. Chem. Pharm. 251, 263, 267; 258, 4, 17, 147, 148.

2) Vergl. die Betrachtungen, Ann. Chem. Pharm. 239, 50 und 227, 298.

3) Ann. Chem. Pharm. 239, 5.

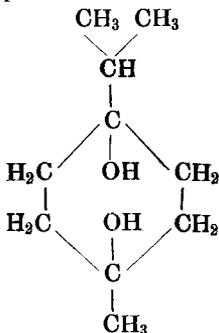
bindungen gehört z. B. das Dipentenbichlorhydrat vom Schmp. 50° und das Terpinhydrat.

Pinen giebt mit feuchter Salzsäure behandelt¹⁾ nicht Pinenchlorhydrat, sondern Dipentenchlorhydrat = $C_{10}H_{16} + 2 HCl$, mit verdünnter Salpetersäure in Berührung Terpin = $C_{10}H_{16} + 2H_2O$ ²⁾. Bei Gegenwart von Wasser wird eben augenscheinlich nicht nur die Aethylenbindung im Pinen gelöst, sondern, unter gleichzeitiger Bindungsverschiebung, auch die Para-Bindung und nun können 2 HCl oder 2 H₂O addirt werden unter Entstehung von Derivaten eines Terpens mit zwei Aethylenbindungen.

Trockene Agentien scheinen dagegen zunächst nur die Aethylenbindung im Pinen lösen zu können, unter Erhaltung der Diagonalbindung. So entsteht Pinenchlorhydrat, der sogen. künstliche Campher, aus dem sich, wahrscheinlich unter vorübergehender Herstellung einer zweiten Diagonalbindung, Salzsäure abspalten und Camphen gewinnen lässt. Entsprechend wirkt concentrirte Schwefelsäure.

Pinen giebt in Berührung mit feuchten Säuren jedoch nicht blos Dipenten oder Dipentenderivate, sondern es ist auch u. A. das Auftreten von Terpinen, Terpinolen, Terpeneol und Cineol zu beobachten. Diese Körper entstehen aber nur durch eine secundäre Reaction aus Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, bzw. dem Terpinhydrat, $C_{10}H_{20}O_2 + 1 H_2O$, also einer dem Dipenten nahestehenden Verbindung. Ein sehr genaues Studium des Verhaltens von Terpinhydrat gegen Säuren³⁾ hat diese Verhältnisse vollkommen geklärt.

Giebt man dem Terpin etwa die Formel:



so ist ohne weiteres ersichtlich, dass durch Austritt von ein Mol. Wasser und Herstellung einer Aethylenbindung ein ungesättigter Alkohol, das Terpeneol, entstehen kann. Durch Austritt von 1 Mol. Wasser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 5.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 284.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 247 ff; 239, 18.

aus den beiden Hydroxyl-Gruppen muss eine gesättigte ätherartige Verbindung entstehen: das Cineol. Beide Hydroxylgruppen können auch als Wasser wieder austreten, dann kann Dipenten sich bilden, ebensogut aber auch isomere, andere Kohlenwasserstoffe, da der Wasseraustritt ja in verschiedenem Sinne möglich ist¹⁾.

Solche, aus meinen Untersuchungen über das Verhalten des Terpinhydrats sich unmittelbar ergebende Schlussfolgerungen sind z. T. seiner Zeit auch von Brühl entwickelt worden²⁾. Es würde viel zu weit führen, derartige Speculationen hier weiter zu verfolgen, zumal man über die Constitution der in Betracht kommenden Verbindungen noch streiten kann.

Meine Absicht war, dem Verständniss näher zu rücken, wie man sich in einfachster Weise die in der Terpenreihe beobachteten Umwandlungen und Uebergänge erklären kann.

Auf einige Punkte möchte ich indess doch noch besonders die Aufmerksamkeit lenken.

Bindungsverschiebungen beobachtet man nicht nur beim Pinen, als Folge des Vorhandenseins einer Diagonalbindung, sondern auch bei den Terpenen mit zwei Aethylenbindungen. In den meisten Fällen wird dabei die Bildung intermediärer Zwischenproducte (wie Terpeneol, Terpinhydrat) eine Rolle spielen.

Diese Verschiebbarkeit der Aethylenbindungen, welche sich aus dem Ring auch in die Seitenkette scheint verlegen zu können, ist für die Terpene besonders charakteristisch, weist ihnen aber durchaus keine besondere Stellung unter den organischen Verbindungen an. v. Baeyer's Arbeiten über die hydrirten Dicarbonsäuren des Benzols haben auch bei diesen ganz entsprechende Verhältnisse aufgedeckt³⁾ und neuerdings hat Fittig nachgewiesen, dass bei ungesättigten Säuren die Verschiebung der Doppelbindung von der $\beta\gamma$ - in die $\alpha\beta$ -Stellung eine ganz allgemein eintretende Reaction ist⁴⁾. An einfachen Analogien für die bei den Terpenen zu beobachtenden Verhältnisse der Bindungsverschiebung fehlt es also durchaus nicht.

Verschiebbarkeit der Bindung setzt Beweglichkeit der Wasserstoffatome voraus. Bei den Terpenen erstreckt sich diese Beweglichkeit bis zu gewissem Grade auch auf die Seitenketten, und dies Moment verdient einige Beachtung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 259, 268; 239, 21, 23.

²⁾ Diese Berichte XXI, 145, 457. Siehe dazu Annal. der Chemie 245, 191, 207.

³⁾ Annal. der Chemie 251, 257.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 82.

Beim Erhitzen von Pinen für sich und mit Jod sind u. A. *m*-Xylol, Mesitylen, selbst Durol beobachtet worden. Diese Kohlenwasserstoffe entstehen durch secundäre Reactionen, indem aus dem Terpen sich Wasserstoff abspaltet, gleichzeitig aber auch Seitenketten sich loslösen und an andern Stellen des Moleküls sich wieder einschieben. Diese verhältnissmässig leichte Abtrennbarkeit von Seitenketten im Terpenmolekül hat auch eine neuere Beobachtung wieder erwiesen. Beim Erwärmen von Limonentetrbromid mit Anilin entsteht neben anderen Körpern Cymol und Methyl- oder Propylbenzol¹⁾.

Bezüglich der in der Terpenreihe möglichen Bindungs- und Atomverschiebungen werden erneute Untersuchungen gewiss noch viel neues und interessantes Material zu Tage fördern können, nachdem die Verhältnisse nun einigermaßen durchsichtig geworden sind. Schon jetzt treten nahe Beziehungen hervor zwischen verschiedenen von den Pflanzen producirten, in den ätherischen Oelen vorkommenden Körpern, die früher völlig unbekannt waren. Das gleichzeitige Vorkommen z. B. von Pinen und Limonen in den Nadeln der Coniferen erscheint ebenso verständlich, wie die grosse Verbreitung des Cineol in terpenführenden Pflanzen u. s. f.²⁾.

Namentlich aber ist die Verwirrung gehoben, die früher bezüglich einiger Angaben bestand und die es erschwerte, sich ein Bild über die Art der Atombindung in den Terpenen zu machen. Man wird, um ein Beispiel anzuführen, nicht mehr zweifelhaft sein können, dass das Pinen nur eine Aethylenbindung enthält, obgleich die Bildung eines Bichlorhydrats aus demselben beobachtet ist und neuerdings erst wieder behauptet wurde, dass es 4 Atome Brom aufzunehmen vermöge. Man weiss eben jetzt, dass die Bindungen in dem Pinen-Molekül sich in einem labilen Gleichgewichtszustand befinden und namentlich bei Gegenwart von Wasser und Säuren sehr leicht Umwandlungen in isomere Kohlenwasserstoffe eintreten können.

Nach diesen kurzen Angaben über das, was den zweiten Theil der eingangs gestellten Aufgabe der Lösung näher gebracht hat, möchte ich nun bezüglich der wichtigeren Terpene diejenigen That-sachen anführen, welche geeignet sind, Licht auf ihre Constitution zu werfen. Ich beginne mit dem:

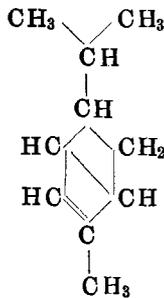
Pinen.

Alle bezüglich des Verhaltens des Pinen bekannten That-sachen lassen sich sehr wohl mit derjenigen Formel in Einklang setzen, auf welche ich eben schon Bezug genommen habe und welche sich nur bezüglich der Stelle, an welcher die Aethylenbindung angenommen ist, von der Formel unterscheidet, welche ich schon im Beginne

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 24.

²⁾ Näheres siehe Annal. Chem. Pharm. 246, 237.

meiner Arbeiten als die wahrscheinlichste für das Pinen angenommen habe ¹⁾. Diese Formel

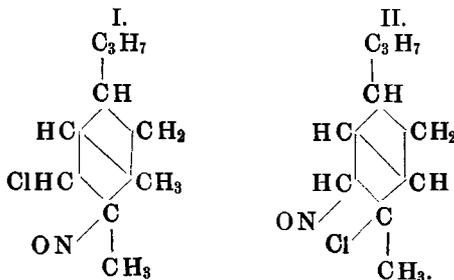


nimmt, wie gesagt, im Pinen eine ringförmige Bindung von 6 Kohlenstoffatomen an, ausserdem sind zwei Kohlenstoffatome durch eine Aethylenbindung, zwei durch eine Diagonalbindung mit einander verknüpft.

Wie sich mit Hülfe dieser Formel die wichtigsten Umwandlungen des Pinen, also die in Dipenten, Terpeneol, Terpinhydrat, Cineol erklären lassen, ist soeben erörtert worden. Ebenso ist sie geeignet, die Möglichkeit einer Aufspaltung des Moleküls in Isopren zur Anschauung zu bringen ²⁾.

Dass nun im Pinen nicht mehr wie eine Aethylenbindung enthalten sein kann, folgt aus der gesättigten Natur des bei 125° schmelzenden Hydrochlorids ³⁾, des bei 90° schmelzenden Hydrobromids ⁴⁾ und des bei 160°—170° schmelzenden Bibromids ⁵⁾. Die für Pinen beobachtete Molecularrefraction bestätigt ebenfalls die Richtigkeit dieses aus dem chemischen Verhalten zu ziehenden Schlusses ⁶⁾.

Auch das Pinennitrosochlorid ⁷⁾, C₁₀H₁₆NOCl, ist eine gesättigte Verbindung. Zwei Formeln erscheinen für dasselbe, mit Zugrundelegung der angenommenen Pinenformel, möglich:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 49.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 48.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 287; 239, 5.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 7.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 7.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 139; 258, 345.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 251; 253, 251; 258, 345.

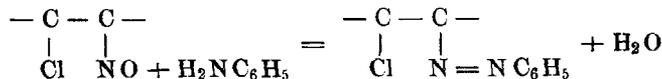
Die gleich näher zu besprechenden Thatsachen schliessen aber die zweite Formel aus.

Das Pinennitrosochlorid konnte bisher nur in einer inactiven Modification erhalten werden, dementsprechend sind auch alle aus ihm erhaltenen Derivate inactiv¹⁾. Gegenüber seinen aus anderen Terpenen darstellbaren Isomeren zeichnet sich das reine Pinennitrosochlorid durch grosse Beständigkeit aus. Man kann es Jahre lang aufheben, ohne dass es eine andere Veränderung als schwache Rothfärbung erleidet.

Eigenthümlich, jedoch gut erklärlich, ist das verschiedene Verhalten, welches das Chlorid gegen Fettbasen einerseits, gegen aromatische Basen andererseits hervortreten lässt.

Mit Körpern, welche den Charakter von Fettbasen haben, setzt sich das Nitrosochlorid glatt zu Nitrolaminen²⁾ um, unter denen das bei 119°—120° schmelzende Piperidid und das bei 122—123° schmelzende Benzylamid sich durch ausserordentliches Krystallisationsvermögen auszeichnen³⁾. Mit aromatischen Basen ist der Reactionsverlauf ein ganz anderer. Es entstehen nicht durch Austausch von Chlor gegen ein basisches Radical Nitrolamine, sondern es wird unter Bildung von Amidoazoverbindungen inactives Pinen regenerirt⁴⁾.

Dieser abweichende Vorgang wird dadurch bedingt, dass das Pinennitrosochlorid die Gruppe NO und nicht, wie andere analog gebildete Verbindungen, die Gruppe NOH enthält. Die direct an Kohlenstoff gebundene Gruppe N=O tauscht nun ihren Sauerstoff sehr leicht gegen den Wasserstoff aromatischer Amidogruppen aus. Mit Anilin z. B. tritt eine Umsetzung ein, im Sinne der Gleichung



d. h. es entsteht ein Diazorest, der mit dem benachbarten Chloratom sofort als Diazobenzolchlorid austritt und mit überschüssig vorhandenem Anilin Amidoazobenzol liefert. Die an den beiden Kohlenstoffatomen freigewordenen Affinitäten schliessen sich dann wieder zu einer Aethylenbindung und es wird Pinen regenerirt. — Diese Reaction giebt einerseits die Möglichkeit, chemisch reines, inactives Pinen darzustellen, andererseits kann sie als Vorlesungsversuch benutzt werden, um sonst nur umständlich darzustellende Amidoazoverbindungen schnell zu bereiten. So erhält man z. B. durch Erwärmen einer alko-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 252; 252, 133.

²⁾ In einigen Fällen wirken Fettbasen allerdings einfach salzsäureentziehend.

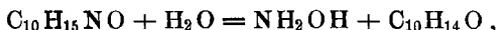
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 253; 252, 130.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 132; 258, 344.

holischen Lösung von Naphtylamin mit Pinennitrosochlorid in wenigen Augenblicken Amidoazonaphtalin.

Ganz anders, wie mit organischen Basen, verläuft die Umsetzung des Pinennitrosochlorid mit unorganischen. Alkoholisches Kali z. B. spaltet leicht Salzsäure aus dem Molekül ab und es entsteht Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$ ¹⁾.

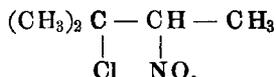
Das Verhalten des schön krystallisirten bei 132° schmelzenden Nitrosopinen weicht von dem Verhalten der isomeren, analog gebildeten Nitrosoverbindungen der Terpenreihe wesentlich ab²⁾. Während z. B. Nitrosolimonen, $C_{10}H_{15}NO$, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Hydroxylamin abspaltet und eine Verbindung $C_{10}H_{14}O$ (Carvol) entsteht, nach der Gleichung:



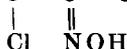
wird Nitrosopinen von Säuren gar nicht angegriffen. Man kann es selbst mit concentrirter Schwefelsäure schwach erwärmen und beim Verdünnen mit Wasser fällt die Nitrosoverbindung unverändert wieder aus.

Diese Verschiedenheit beruht nun darauf, dass die isomeren Nitrosoverbindungen die Gruppe $=NOH$ an ein Kohlenstoffatom direct gebunden enthalten, das Nitrosopinen dagegen $-N=O$. Auch davon kann man sich leicht Rechenschaft ablegen, woher dieser Unterschied der Constitution, bei doch absolut analoger Bildungsweise zweier Körper kommt.

In allen bisher beobachteten Fällen, in denen die Gruppe NO an ein Kohlenstoffatom tritt, welches schon Wasserstoff trägt, lagert sie sich um in $=NOH$. Das kann man sehr genau verfolgen beim Trimethyläthylen $(CH_3)_2C=CHCH_3$. Auch dieser Kohlenwasserstoff addirt $NOCl$, es sollte entstehen



Das Nitrosochlorid verhält sich aber bei fast allen Reactionen wie eine Verbindung $(CH_3)_2 C - C - CH_3$



und die Gruppe $=NOH$ lässt sich ebenso leicht gegen Sauerstoff austauschen, wie beim Nitrosolimonen³⁾.

Wenn nun im Pinennitrosochlorid von vorn herein die Gruppe $-NO$ an Kohlenstoff getreten ist, der kein Wasserstoffatom mehr trägt, so ist eine Umlagerung in $=NOH$ auch nicht möglich. Weil

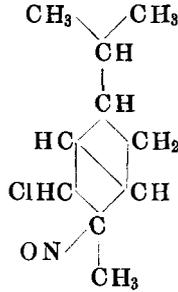
1) Ann. Chem. Pharm. 245, 252, 254; 252, 133; 258, 345.

2) Ann. Chem. Pharm. 258, 345.

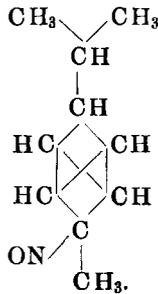
3) Ann. Chem. Pharm. 241, 295; 245, 246; 248, 161; 262, 325.

dem so ist, sehen wir sowohl das abweichende Verhalten des Pinennitrosochlorid gegen aromatische Basen, als auch das abweichende Verhalten des Nitrosopinen überhaupt hervortreten. Alle Thatsachen werden erklärlich bei Annahme der besprochenen Formel I für Pinennitrosochlorid, sie bleiben unerklärt bei Annahme von Formel II.

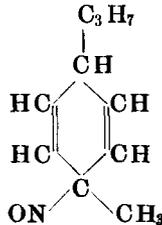
Ist Formel I



für Pinennitrosochlorid richtig, so kann daraus durch Salzsäureabspaltung nur dann Nitrosopinen sich bilden, wenn Chlor mit Wasserstoff aus der *p*-Stellung austritt. Es entsteht die Verbindung:



Ob nun im Nitrosopinen zwei Diagonalbindungen enthalten sind, oder ob man annehmen muss, dass im Augenblick des Entstehens dieser Verbindung eine Bindungsverschiebung eintritt, etwa zu



das ist eine Frage, die hier nicht discutirt werden soll ¹⁾.

¹⁾ Vergl. auch die Betrachtungen von Zincke, Ann. Chem. Pharm. 261, 203.

Jedenfalls sieht man, welche Formel auch angenommen wird, dass die Vertheilung der Wasserstoffatome im Nitrosopinen eine sehr symmetrische ist, woraus sich seine überraschende Beständigkeit im Vergleich mit anderen Terpendervaten vielleicht mit erklärt. Die weiter zu besprechenden Reactionen der Verbindung werden am besten an der Hand der Formel verfolgt, welche diagonale Bindungen aufweist, ohne dass damit gesagt sein soll, dass nicht auch die zweite Formel für die Erklärung der folgenden Thatsachen Dienste leisten kann.

Das Nitrosopinen lässt sich mit Hülfe von Zink und Essigsäure leicht reduciren ¹⁾ und es entsteht so eine Base $C_{10}H_{15}NH_2$, das Pinyllamin, deren Bildung ein weiterer Beweis für das Vorhandensein der Gruppe — NO im Nitrosopinen abgiebt.

Das Pinyllamin ist flüssig, siedet bei 207—208^o, giebt ausgezeichnet krystallisirte Salze, namentlich auch Condensationsproducte mit Aldehyden und sonstige Derivate, die bei dieser Gelegenheit nicht näher beschrieben werden können.

Für diese Betrachtungen ist nur ein Verhalten des Pinyllamins von ganz wesentlichem Interesse.

Erwärmt man nämlich das Chlorhydrat der Base über seinen Schmelzpunkt, so tritt Zersetzung ein, indem sich Salmiak und ein Kohlenwasserstoff bildet und zwar verläuft die Reaction so glatt, wie man es für derartige Reactionen nur erwarten kann.

Um den Kohlenwasserstoff herzustellen, sind mehrere 100 g des Chlorhydrats der Base zersetzt und ein Kohlenwasserstoff abgeschieden worden vom Siedepunkt 176—180^o, spec. Gew. = 0.861 bei 20^o, $n_D = 1.49032$. Ebenso wie diese physikalischen Eigenschaften, weisen die Analysen darauf hin, dass hier Cymol vorlag und zur Gewissheit wurde das dadurch, dass der Kohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Terephtalsäure und die bei 176^o schmelzende Oxypropylbenzoësäure, $C_8H_4 \begin{matrix} C(OH)(CH_3)_2 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ gab.

Die Cymol-Bildung aus dem Pinyllamin erfolgt also im Sinne der Gleichung:



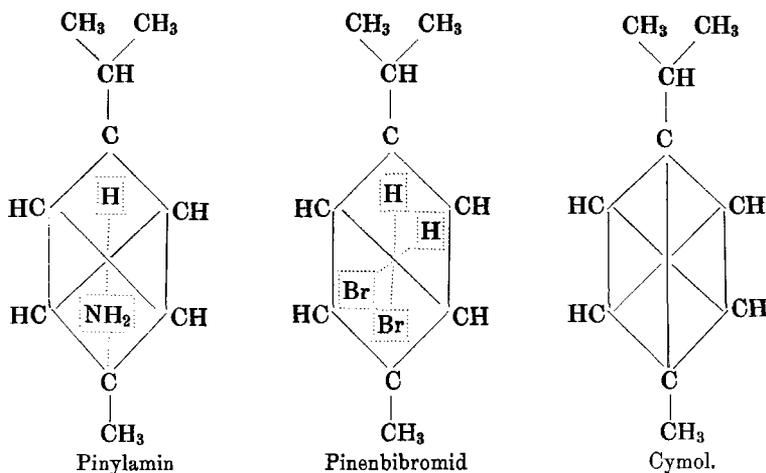
sie erklärt sich mit der angenommenen Strukturformel glatt, wenn Amid mit Wasserstoff in der *p*-Stellung austritt.

Dies wichtige Resultat hat gleichzeitig ganz neuerdings noch eine willkommene Ergänzung in einer anderen Beobachtung gefunden. Erhitzt man nämlich das neu entdeckte Pinenbibromid, so entsteht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 346.

scheinbar als einziges Product gleichfalls *p*-Isopropylmethylbenzol¹⁾, wie mit voller Schärfe nachgewiesen worden ist²⁾.

Dass gerade die beiden zuletzt besprochenen Thatsachen sich mit der angenommenen Pinenformel vortrefflich erklären lassen, zeigt ein Blick auf die aus ihr hergeleiteten Formelbilder für Pinyllamin und Pinenbibromid. Die bei der Cymol-Bildung austretenden Bestandtheile sind eingerahmt:



Ich bitte Sie, Ihre Aufmerksamkeit aber noch auf eine ganz andere Gruppe von Reactionen zu lenken, deren Verlauf ebenso zu Gunsten der aufgestellten Pinenformel spricht:

Bei Verarbeitung der Nebenproducte, welche sich bei der Darstellung von Pinenitroschlorid bilden, ist ein Körper aufgefunden worden, der augenscheinlich einem durch freie Salpetrigsäure eingeleiteten Oxydationsprocess seine Entstehung verdankt. Diese, Pinol genannte Substanz, hat die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, ist also um ein Sauerstoffatom reicher als Pinen, als dessen erstes Oxydationsproduct sie erscheint³⁾.

Im Pinol ist die Aethylenbindung des Pinen noch erhalten geblieben. Es ergibt sich das aus dem Additionsvermögen der Verbindung zu Brom, Nitrosylchlorid, Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Aus den so erhaltenen Derivaten lassen sich durch Umsetzungen wieder zahlreiche andere bereiten, wie z. B. aus dem Bibromid ein

¹⁾ Man vergleiche damit die Beobachtungen von v. Baeyer u. Herb; Ann. Chem. Pharm. 258, 24.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 11.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 249 und 259, 309.

Glycol, aus dem Nitrosochlorid Nitrolamine, aus dem Hydrochlorid und Hydrobromid ein Alkohol u. s. w. Die Eigenschaften der wichtigsten dieser Verbindungen¹⁾ giebt beistehende tabellarische Uebersicht wieder.

$C_{10}H_{16}O$, Pinol, flüssig, Sdp. 183°—184°

$C_{10}H_{16}OBr_2$, Bibromid, Schmp. 94°, rhombisch

$C_{10}H_{16}O(OH)_2$, Pinol-Glycol, Schmp. 125°

$C_{10}H_{16}O < \begin{matrix} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{matrix}$, Glycol-Acetat, Schmp. 97°—98

$C_{10}H_{16}O < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, Glycol-Aethyläther, Schmp. 52°—53°

$C_{10}H_{16}O \cdot NOCl$ Pinol-Nitrosochlorid, Schmp. 103°

$C_{10}H_{16}O \cdot NO \cdot NC_5H_9$, Nitrol-Piperidid, Schmp. 159°

$C_{10}H_{16}O \cdot NO \cdot NHCH_2C_6H_5$, » -Benzylamid, » 133°—134°

$C_{10}H_{16}O \cdot NO \cdot NHC_6H_5$, » -Anilid, » 174°—175°

$C_{10}H_{16}O \cdot NO \cdot NHC_{10}H_7$, » - β -Naphthylamid, » 194°—195°

$C_{10}H_{16}O \cdot ClH$ Pinolchlorhydrat, flüssig

$C_{10}H_{16}O \cdot HOH$ Pinolhydrat (Alkohol), Schmp. 131°.

Von diesen Substanzen bietet nächst dem Pinol selbst das grösste Interesse das Pinolhydrat. Diese Verbindung liefert in Berührung mit verdünnten Säuren, dem Terpeneol und Terpinhydrat vergleichbar, unter Wasserabspaltung wieder Pinol. Besonders wichtig ist aber nicht nur ihre künstliche Bildung aus dem Chlor- oder Bromhydrat, sondern der Umstand, dass sie identisch ist mit dem lange bekannten krystallinischen Körper, der entsteht, wenn feuchtes Terpentinöl in einer Sauerstoffatmosphäre dem Sonnenlicht ausgesetzt wird²⁾. Dadurch ist die einfache Beziehung des Pinols zum Pinen in doppelter Weise sicher gestellt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht Pinol ganz glatt in Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ über³⁾, Pinolhydrat⁴⁾ und Pinolglycol dagegen in die um 1 Kohlenstoffatom reichere Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$, d. h. es entstehen die beiden Säuren, welche man früher schon durch directe Oxydation von Pinen erhalten hat. Und zwar bildet sich aus dem eine Aethylenbindung enthaltenden Pinol die kohlenstoffärmere Säure, aus den beiden Verbindungen, welche aus dem Pinol durch Auflösung der Aethylenbindung entstanden sind, die um ein Kohlenstoffatom reichere Säure. Durch die Addition von 1 Mol. Wasser wird also schon 1 Atom Kohlenstoff vor der Oxydation geschützt.

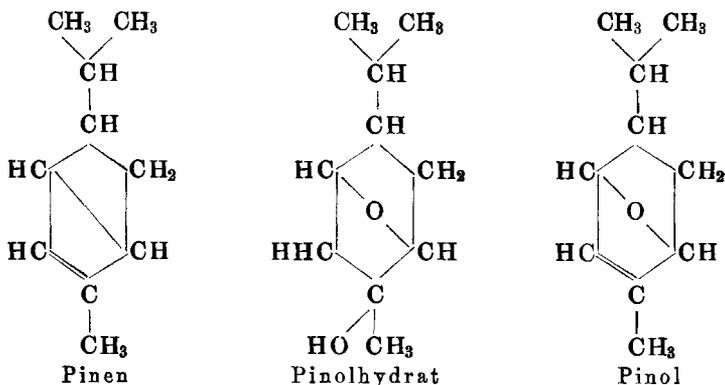
1) Ann. Chem. Pharm. 253, 249 und 259, 309.

2) Ann. Chem. Pharm. 259, 316.

3) Ann. Chem. Pharm. 253, 258 und 259, 317.

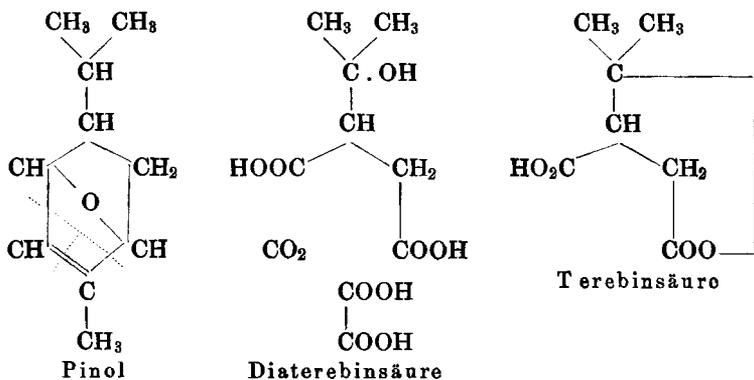
4) Ann. Chem. Pharm. 259, 319.

Die Entstehung des Pinol selbst muss man sich wohl so denken, dass bei sehr gemässiger Oxydation Pinen zunächst unter Lösung der Aethylenbindung Wasser addirt. Dadurch wird diese Stelle vor weiteren Angriffen der Oxydation geschützt. Nun erfolgt eine Lösung der Diagonalbindung, unter Einschubung eines Atoms Sauerstoff und Bildung von Pinolhydrat.



In saueren Flüssigkeiten giebt das Hydrat dann alsbald wieder Wasser ab und es entsteht Pinol. Dabei ist allerdings nicht zu vergessen, dass die Lösung der Diagonalbindung im Pinen mit einer Bindungsverschiebung Hand in Hand gehen könnte, die Stellung des Sauerstoffatoms im Pinol also noch nicht zweifellos feststeht.

Immerhin ist es wichtig zu zeigen, dass der Uebergang von Pinen in Terebinsäure mit der angenommenen Pinen-Formel sich in elegantester Weise erklärt, wenn man die Bildung eines Zwischenproductes von der Formel, wie sie dem Pinol provisorisch gegeben ist, annimmt. Es wird das durch einen Blick auf die entsprechenden Symbole sofort klar:



Somit lassen sich alle gut verbürgten und wichtigen, über das Verhalten des Pinen bekannten Thatsachen, welche auf der vorliegenden Uebersichtstabelle S. 1554 aufgezeichnet sind, in völlig befriedigender Weise mit der von mir vertheidigten Pinenformel erklären. Dieselbe trägt auch der Thatsache Rechnung, dass das Pinen eine active Verbindung ist, denn sie enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Sie erklärt namentlich auch, weshalb das Pinen zwar in Cymol übergeführt werden kann, weshalb aber alle Bemühungen vergeblich waren, durch einfache Hydrirung des Cymols zum Pinen zu gelangen. Das Pinen ist eben »kein gewöhnliches Hydrocymol«, wie ich mich früher ausgedrückt habe¹⁾. Noch weniger wie das Pinen aus Cymol, wird man je Pinyllamin aus Amidocymol erhalten können, denn im Pinyllamin steht eine Methyl- und eine Amid-Gruppe an demselben Kohlenstoffatom, was in einem Benzolderivat ja nie der Fall sein kann. Trotzdem hat das Pinyllamin die Formel eines Bihydroamidocymols und geht mit Leichtigkeit in Cymol über. Das Terpentingöl und seine Derivate sind eben Hydroverbindungen der Benzolreihe von ganz eigenenthümlichem Charakter. Das findet in der jetzigen Formel vollständig Wiedergabe und deshalb wird man sie als Ausdruck für die Constitution des Terpentingöls solange benutzen dürfen, bis Jemand eine Formel findet, die allen Thatsachen besser Rechnung trägt. Eine bloss negative Kritik verdient, nachdem das thatsächliche Material einen so grossen Umfang erreicht hat, keine Berücksichtigung mehr. Vollständig befriedigende Symbole lassen sich eben bekanntlich bisher auch für Verbindungen wie das Benzol und Naphtalin nicht aufstellen.

Ich wende mich nun zum

Camphen und Fenchen.

Die Frage nach der Constitution des Camphens hängt auf das Engste zusammen mit der Frage nach der Constitution des Camphers. Campher lässt sich ganz glatt in Camphen überführen. Man reducirt zu dem Zweck Campher zu Borneol²⁾ und gelangt von diesem durch Wasserentziehung³⁾ direct zum Camphen oder dadurch, dass man das Borneol erst in Bornylchlorid verwandelt und diesem mit Anilin Salzsäure entzieht⁴⁾.

Das Verhalten des Camphers ist bisher am besten erklärbar mit Zugrundelegung der Bredt'schen Formel. Die eben erörterten

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 48.

²⁾ Ann. d. Chem. 230, 225.

³⁾ Ann. d. Chem. 230, 240.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 230, 233.

Pinen, C₁₀H₁₆.

Sdp. = 155—156°; spec. Gew. = 0.858; n_D = 1.4655.

C₁₀H₁₇Cl, sogen. » künstlicher Campher«
Sdp. = 207—208°; Schmp. = 125°

C₁₀H₁₇Br,
Schmp. = 90°. C₁₀H₁₆ · Br₂,
krystallisirt, Schmp. 169—170°

C₁₀H₁₆ · NOCl)
Pinennitroschlorid, Schmp. = 103°

C₁₀H₁₅NO, Schmp. = 132°

C₁₀H₁₆ < $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{N} \\ \text{C}_5\text{H}_{10} \end{matrix}$

C₁₀H₁₆ < $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{NH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

C₁₀H₁₅NH₂,

Pinylamin, Sdp. = 207—208°.

C₁₀H₁₆, Camphen,

, Schmp. = 119°

Schmp. = 122°

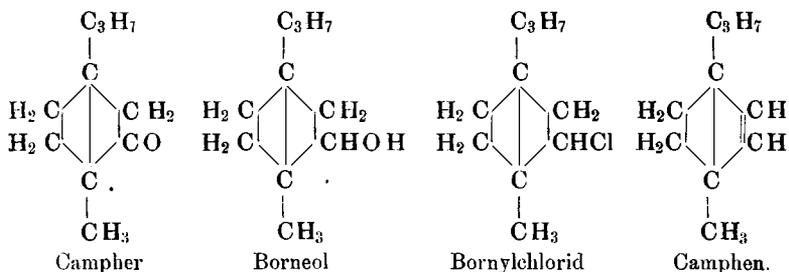
Nitrolamine.

C₁₀H₁₄

p-Isopropylmethylbenzol.

- Umwandlungen des Pinen
- a) durch erb. Temperatur: Dipenten, Polyterpene, Isopren (C₆H₈).
 - b) » Säuren: Terpeneol (C₁₀H₁₈O), Terpinhydrat (C₁₀H₂₀O₂ + H₂O), Cineol (C₁₀H₁₈O). Dipenten, Terpinen, Camphen.
 - c) » Oxidation: Pinol (C₁₀H₁₆O), Pinolhydrat (C₁₀H₁₈O₂). Terebinsäure (C₇H₁₀O₄), Terpenylsäure (C₈H₁₂O₄).

Vorgänge stellen sich mit Zuhilfenahme dieser Formel folgendermassen dar:



Das Verhalten des Camphens lässt sich mit der gewonnenen Vorstellung von der Constitution desselben wohl vereinigen. Etwas weniger glatt, wie die Bildung aus dem Campher, ist allerdings die Entstehung des Camphens aus dem Pinenchlorhydrat mit jener Formel in Einklang zu bringen. Unmöglich erscheint der Vorgang aber nicht ¹⁾. Da bei demselben jedenfalls Umlagerungen oder Bindungsverschiebungen im Spiele sind, wird man die Structur des Camphens viel sicherer mit Kenntniss der Constitution des Camphers als mit Kenntniss der Constitution des Pinen erschliessen können. Thatsachen, welche auf die Natur des Camphers mehr Licht werfen, sind daher auch von diesem Gesichtspunkt aus besonders willkommen.

Bis vor Kurzem musste der Campher als ein Körper sui generis gelten. Man konnte keine Verbindung von ganz analogem Verhalten. In den isomeren Verbindungen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, wie z. B. im Pinol und Pulegon sind sicher völlig andere Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome unter einander anzunehmen.

Durch die alle wissenschaftlichen Bestrebungen immer in der uneigennützigsten und dankenswerthesten Weise fördernden Chemiker der Firma Schimmel & Co. wurde ich nun unlängst auf eine in manchen Fenchelölen enthaltene, flüssige campherähnliche Verbindung aufmerksam gemacht, deren nähere Untersuchung für die hier in Betracht kommenden Fragen von grösstem Interesse geworden ist.

Diese Verbindung, die fortan als Fenchon bezeichnet werden soll, ist nicht nur mit Campher isomer, sondern theilt mit ihm auch fast alle für Campher speciell charakteristischen Reactionen.

Ich will hier nur die wichtigsten hervorheben.

Fenchon giebt ein prachtvoll krystallisirendes Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_{16} = \text{NOH}$, das dem Campheroxim in seinem sehr merkwürdigen Verhalten gegen

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 51.

verdünnte Säuren vollständig gleicht. Es geht in Berührung mit diesen nämlich in eine nitrilartige Verbindung $C_9H_{15}CN$ über, welche in ein Isoamid, $C_9H_{15}CONH_2$, in eine Base $C_9H_{15}CH_2NH_2$, eine Säure $C_9H_{15}COOH$ verwandelt werden kann, Verbindungen, die theilweise den aus dem Campheroxim erhältlichen zum Verwechseln ähnlich, aber mit ihnen isomer sind.

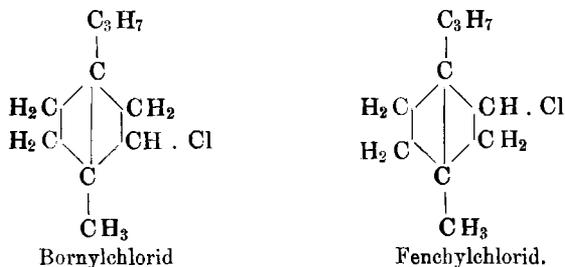
Campher lässt sich nach den schönen Versuchen Leuckart's durch Erhitzen mit Ammoniumformiat in die Formylverbindung einer Base $C_{10}H_{17}NH_2$, das Bornylamin, verwandeln. Mit Hilfe derselben Reaction kommt man, vom Fenchon ausgehend, quantitativ zu einer isomeren Base, dem Fenchylamin, die prachtvoll krystallisirende Derivate liefert.

Campher giebt bei der Reduction Borneol, dieses lässt sich, wie eben erörtert wurde, in Bornylchlorid und Camphen überführen¹⁾.

Fenchon geht bei entsprechender Behandlung ganz ebenso glatt in Fenchylalkohol, Fenchylchlorid und Fenchon, $C_{10}H_{16}$, über.

Ein Blick auf eine tabellarische Zusammenstellung (auf Seite 1557) der Verbindungen der Fenchon- und der Campher-Reihe lässt die Analogie im chemischen Verhalten der Ausgangsmaterialien einerseits, die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Substanzen andererseits am besten hervortreten²⁾.

Die so grosse Aehnlichkeit im ganzen Charakter der Substanzen konnte zu der Ansicht verleiten, sie seien stellungsisomer in dem Sinne, dass im Campher das Sauerstoffatom in der Ortho-, im Fenchon in der Meta-Stellung zum Methyl sich befinde. Das Entsprechende würde für die Chloratome im Bornylchlorid und Fenchylchlorid gelten. Betrachtet man nun die resultirenden Formeln, so hätte man:



Denkt man sich aus diesen Verbindungen 1 Mol. ClH abgespalten, so kommt man — wie eine kurze Ueberlegung sofort zeigt — immer zu identischen Kohlenwasserstoffen, sei es, dass man den zur Salz-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 231.

²⁾ Näheres über Fenchon und seine Derivate. Ann. Chem. Pharm. 259, 324. 263, 129.

	Fenchon - Reihe	Caupher - Reihe
$C_{10}H_{16}O$	Fenchon { Spec. Gew. = 0.9465 (bei 19°) Schmp. = + 6° Sdp. = 192°	Campher { Schmp. = 175° Sdp. = 204°
$C_{10}H_{16}H.OH$	Alkohol { Spec. Gew. = 0.933 (bei 50°) Schmp. = 40° Sdp. = 201°	Borneol { Schmp. = 206° Sdp. = 212°
$C_{10}H_{16}H.Cl$	Fenchylchlorid. Flüssig; Sdp. = 84° (bei 11 mm)	Bornylchlorid. Fest.
$C_{10}H_{16}$	Fenchon { Flüssig; spec. Gew. = 0.864 (bei 20°) Sdp. = 158 — 160°	Camphen { Fest; Schmp. 50°; spec. Gew. = 0.85 (bei 50°) Sdp. = 160°
$C_{10}H_{16}.H.NH_2$	Fenchylamin { Flüssig Sdp. = 195°	Bornylamin { Schmp. = 159° Sdp. = 199 — 200°
$C_{10}H_{17}NH.CO H$	Formylfenchylamin. Schmp. 87°	Formylbornylamin. Schmp. 60 — 61°
$C_{10}H_{17}NHCOCH_3$	Acetylfenchylamin. Schmp. 92°	Acetylbornylamin. Schmp. 141°
$C_{10}H_{17}NH.CO C_6H_5$	Benzoylfenchylamin. Schmp. 89.5°	Benzoylbornylamin. Schmp. 131°
$C_{10}H_{16}NOH$	Oxim { Schmp. über 150°	Oxim. Schmp. 118°
$C_9H_{15}CN$	Sdp. ca. 240°	216 — 217°
$C_9H_{15}CH_2NH_2$	Sdp. 217 — 218°	194 — 196°
$C_9H_{15}CONH_2$	Sdp. ca. 240° (?)	124 — 125°
$C_9H_{15}COOH$	Schmp. 113 — 114°	254 — 255°
C_9H_{16}	Sdp. 257 — 260°	130 — 140°

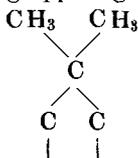
säurebildung nöthigen Wasserstoff von einem in der Ortho-, oder einem in der Para-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom fortnimmt.

Nun ähnelt das Fenchon dem Camphen wohl im allgemeinen Charakter, namentlich der Geruch, das hohe spec. Gewicht, das moleculare Brechungsvermögen, der Siedepunkt stimmen bei beiden überein, aber es sind doch nur isomere Körper. Camphen ist das einzig bekannte feste Terpen, Fenchon ist flüchtig.

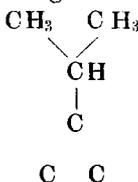
Somit sieht man sich genöthigt, entweder die Bredt'sche Campherformel und mit ihr die entsprechende Camphenformel fallen zu lassen, oder eine andere Erklärung für die zwischen Fenchon und Campher bestehende Isomerie zu suchen. Eine solche Erklärung könnte man darin finden, dass die gegenseitige Bindung der 6 ringförmig mit einander verknüpften Kohlenstoffatome im Fenchon zwar dieselbe sei wie im Campher, die Vertheilung der Seitenketten aber eine andere.

Letzteres scheint in der That der Fall zu sein. Fenchon giebt nämlich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht Campher-säure, $C_{10}H_{16}O_4$, sondern Dimethylmalonsäure $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$ und Essigsäure.

Die Bildung von Dimethylmalonsäure setzt im Fenchon unbedingt das Vorhandensein der Atomgruppierung



voraus, während man im Campher wohl jedenfalls eine Isopropylgruppe und damit die Gruppierung



wird annehmen müssen.

Leider haben weitere Arbeiten über die Constitution des Fenchons ihren Abschluss noch nicht erreicht. Doch lässt sich hoffen, dass sie zu Resultaten führen, welche nicht nur eine Formel für Fenchon und Fenchon aufzustellen, sondern auch Schlüsse auf die Constitution von Campher und Camphen zu ziehen erlauben werden.

Limonen und Dipenten.

Dass die beiden genannten Kohlenwasserstoffe, auf welche ich nunmehr die Aufmerksamkeit lenken möchte, als structuridentisch auf-

zufassen sind, bedarf wohl nicht einer nochmaligen Auseinandersetzung. Das Dipenten ist eben die »Traubensäure-Modification« des in einer rechts- und links drehenden Form existirenden Limonen¹⁾. Die Beobachtungen, welche über das Verhalten der Limonen- und der Dipenten-Verbindungen gemacht sind, lassen sich demnach in gleicher Weise für Schlüsse auf die Constitution verwerthen.

Hinsichtlich ihres physikalischen Verhaltens weichen Limonen- und Dipenten-Verbindungen stets erheblich von einander ab. Die Dipenten-Verbindungen sind selbstverständlich immer inactiv. Häufig besitzen sie einen höheren Schmelzpunkt, als die activen Componenten, es ist das aber durchaus nicht immer der Fall. Folgende Zusammenstellung lässt das deutlich hervortreten:

	Reihe des	
	Limonen	Dipenten
Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$	105°	124°
Nitrol-Piperidid } α	94°	154°
} β	110°	152°
Nitrol-Anilid } α	113°	126°
} β	153°	149°
Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$	72°	93°
Hydrochlor-Carvoxim, $C_{10}H_{14}<\overset{H}{\underset{Cl}{C}}>NOH$	135°	125°

Ebensowenig, wie bezüglich der Schmelzpunkte, lässt sich hinsichtlich der Löslichkeits- und der Krystallisationsverhältnisse bei den Dipenten- und Limonen-Derivaten eine ausnahmslose Regelmässigkeit constatiren. Was die Krystallisationsfähigkeit anbelangt, so ist allerdings eine Erscheinung so häufig zu beobachten, dass sie besondere Erwähnung verdient. Wenn die activen Verbindungen scharf ausgebildete, gute Krystalle aufweisen, kann man ziemlich sicher darauf rechnen, dass es schwer sein wird, die durch Vermischen gleicher Theile der + und — Limonen-Verbindung erzielte inactive Dipenten-Verbindung in gut messbaren Krystallen herzustellen und umgekehrt, wenn die activen Verbindungen mangelhaft krystallisiren, krystallisirt die inactive häufig vortrefflich. Eines besonderen Hinweises bedarf es auf die ungemein complicirten *Isomerieverhältnisse*, welche innerhalb dieser Terpen-Typen sich vorfinden²⁾.

Schon beim Bromiren des Limonen beobachtet man das Auftreten eines flüssigen und eines krystallisirten Tetrabromids.

Besonders verwickelt gestalten sich aber die Isomerien, welche bei der Bildung und der Umsetzung der Nitrosochloride zu Nitrolaminen in die Erscheinung treten. Indess ist es gelungen, diese Ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 221, 225; 252, 123.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 106.

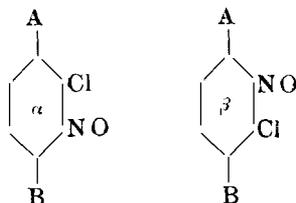
hältnisse vollkommen durchsichtig zu machen, und ich will sie an einem Beispiel näher erläutern.

Limonen verbindet sich unter den schon erörterten Bedingungen sehr leicht mit Nitrosylchlorid. Das früher für einheitlich gehaltene Product hat sich aber als ein Gemenge von 2 Isomeren herausgestellt, die als α - und β -Nitrosochlorid unterschieden werden ¹⁾. Da sowohl aus Rechts- wie aus Links-Limonen Verbindungen von entsprechenden Eigenschaften erzeugt werden können, giebt es demnach 4 verschiedene active Limonennitrosochloride.

Die α -Limonennitrosochloride sind in Aether sehr leicht löslich und zeigen ein ganz hervorragendes Krystallisationsvermögen. Die allerdings auch bei niederer Lufttemperatur leider nur wenige Wochen haltbaren Krystalle gehören zu den am schönsten krystallisirenden Substanzen der Terpengruppe. Die β -Limonennitrosochloride sind in kaltem Aether ganz ungemein schwer löslich, lassen sich überhaupt nur in krystallinischer Form erhalten und ähneln dem Pinennitrosochlorid, namentlich auch rücksichtlich ihrer verhältnissmässigen Beständigkeit. Die β -Nitrosochloride lassen sich in reinem Zustand Monate lang unverändert aufbewahren.

Sowohl α - als auch β -Nitrosochloride sind in demselben Sinne activ, wie die Muttersubstanz, nur drehen die β -Verbindungen etwas schwächer als die α -Verbindungen ²⁾.

Da die Nitrosochloride durch Auflösung einer Aethylenbindung und Anlagerung der Bestandtheile NO und Cl an die beiden vorher doppelt gebundenen C-Atome entstehen, liegt die Annahme nahe, die Verschiedenheit des α - und β -Nitrosochlorids sei darauf zurückzuführen, dass jene Anlagerung verschiedenartig, etwa im Sinne der Formelbilder



erfolgen könne.

Diese Annahme ist aber völlig unzulässig, denn α - und β -Nitrosochlorid geben durchgehends völlig identische Derivate ³⁾, wenn man sie mit anderen Körpern in Umsetzung bringt. Sie müssen also als structuridentische Verbindungen aufgefasst werden. Möglicherweise stehen sie im Verhältniss der Polymerie.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 109.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 112.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 113.

Bildet man aus einem der Nitrosochloride ein Nitrolamin, so beobachtet man weiter eine sehr merkwürdige Thatsache.

Indem z. B. in dem so ausserordentlich schön krystallisirenden und ganz unzweifelhaft völlig einheitlichen α -Nitrosochlorid bei der Umsetzung mit Aminen, wie man wenigstens zunächst annehmen muss, das Chlor gegen das Radical NHR ausgetauscht wird, entsteht nicht nur eine Base, sondern es werden gleichzeitig zwei isomere Nitrolamine gebildet von ganz auffallend verschiedenem physikalischen Verhalten. Das Rotationsvermögen des einen Amins entspricht dem der Muttersubstanz, das andere dreht im entgegengesetzten Sinn. Die beiden Basen zeigen auch einen verschiedenen Schmelzpunkt und vermögen sich, trotz ihres entgegengesetzten optischen Verhaltens, nicht zu neutralisiren, d. h. zu einem neuen chemischen Individuum zu vereinigen.

Da man sowohl vom Rechts- als auch vom Links-Limonen ausgehend ein α -Nitrosochlorid bereiten kann, jedes derselben aber je zwei optisch verschiedene Nitrolamine liefert, giebt es demnach immer je vier Nitrolamine der Limonen-Reihe, von denen je zwei denselben Schmelzpunkt, aber entgegengesetzte Rotationsrichtung aufweisen.

Wenn man nun Lösungen der gleich schmelzenden, aber verschiedenen drehenden Nitrolamine, von denen, nach dem Gesagten, das eine eine Rechts-, das andere eine Links-Limonenderivat ist, mit einander vermischt, so krystallisirt eine inactive Dipenten-Verbindung von anderen Eigenschaften aus. Solcher Dipenten-Verbindungen kann man also immer je zwei erhalten, und sie werden als α - und β -Dipenten-Verbindungen unterschieden.

Man kommt, wie schon hervorgehoben wurde, zu identischen Substanzen, sei es dass man vom α - oder β -Nitrosochlorid ausgeht. In beiden Fällen erhält man dieselben sechs isomeren Nitrolamine (4 active, der Limonen-Reihe angehörige und 2 inactive, der Dipenten-Reihe angehörige ¹⁾). Welche Art von Amin man für die Umsetzung anwendet, ist auch gleich, man trifft immer auf analoge Verhältnisse.

Vollkommen durchgeführt für die Rechts- und Links-Limonenreihe sind diese Beobachtungen unter Anwendung von Anilin, Piperidin und zum Theil Benzylamin. Am klarsten wird man sich die complicirte Sachlage, deren Entwirrung mit sehr bedeutenden experimentellen Schwierigkeiten verknüpft war, machen, wenn man einen Blick auf die beistehende Tabelle (s. auf Seite 1562) wirft, in der die Verhältnisse, wie sie sich z. B. bei den Anilin-Derivaten gestalten, schematisch verdeutlicht sind.

Eine einwurfsfreie Erklärung für diese Beobachtungen zu geben, ist bisher schwierig, besonders, wenn man genöthigt ist, die α - und β -Nitrolamine als structuridentisch zu betrachten. Die Erklärung,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 123.

Isomeren in der Limonen-Reihe.

Links-Limonen,
 $C_{10}H_{16}$, $[\alpha_D = -106^\circ]$

α - $C_{10}H_{16}NOCl$ β - $C_{10}H_{16}NOCl$
 $[\alpha_D = -314^\circ]$ $[\alpha_D = -242^\circ]$

Anilid, Schmp. 113° β -Anilid, Schmp. 153°
 $[\alpha_D = -102^\circ]$ $[\alpha_D = +87^\circ]$

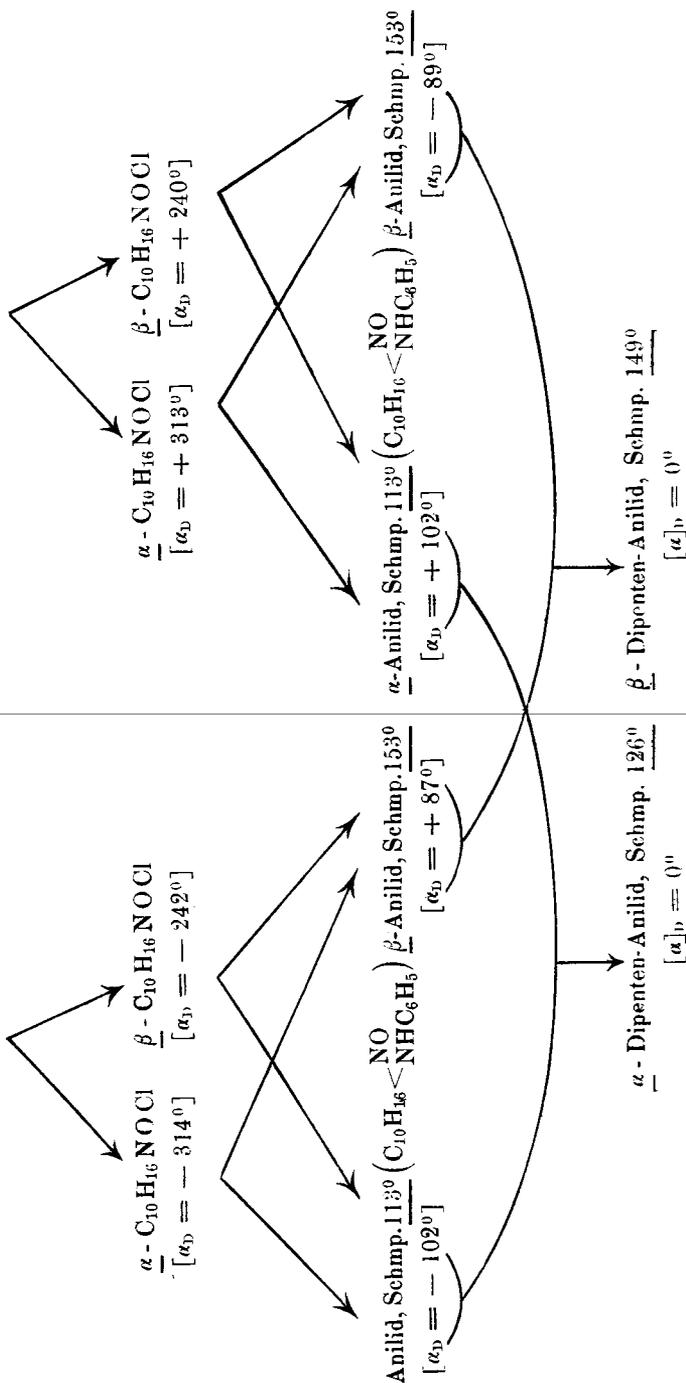
α -Dipenten-Anilid, Schmp. 126°
 $[\alpha]_D = 0''$

Rechts-Limonen,
 $C_{10}H_{16}$, $[\alpha_D = +106.8^\circ]$

α - $C_{10}H_{16}NOCl$ β - $C_{10}H_{16}NOCl$
 $[\alpha_D = +313^\circ]$ $[\alpha_D = +240^\circ]$

α -Anilid, Schmp. 113° β -Anilid, Schmp. 153°
 $[\alpha_D = +102^\circ]$ $[\alpha_D = -89^\circ]$

β -Dipenten-Anilid, Schmp. 149°
 $[\alpha]_D = 0''$



welche E. Fischer giebt, der neuerdings ähnliche Erscheinungen innerhalb der Zuckergruppe beobachtet hat¹⁾, lässt sich nämlich dann auf die besprochenen Verhältnisse nicht wohl anwenden. E. Fischer nimmt an, dass bei der Reaction, welche das Auftreten zweier optisch verschiedenen Derivate aus derselben Muttersubstanz einleitet, ein Kohlenstoffatom zu einem asymmetrischen wird.

Nun lässt sich für die α -Nitrolamine experimentell nachweisen, dass sie aus den Nitrosochloriden durch directen Austausch von Chlor gegen NHR entstehen. Wenn sich die β -Nitrolamine analog bilden, so wird eben die schon für die Nitrosochloride anzunehmende Asymmetrie der Kohlenstoffatome bei dem Uebergang von Nitrosochlorid in die Nitrolamine in keiner Weise verschoben. Anders liegt die Sache, wenn sich bei näherer Untersuchung herausstellen sollte, dass die β -Nitrolamine ihre Entstehung nicht einem directen Austausch von Chlor gegen Aminrest verdanken, sondern einer secundären, von einer Atomverschiebung begleiteten Reaction.

Wie dem aber auch sei: ein näheres Studium dieser eigenartigen, in solcher Vollständigkeit zum ersten Mal an dem Beispiel der Nitrolamine bekannt gewordenen Verhältnisse, dürfte für die Ausbildung unserer Vorstellungen von der Ursache der optischen Verschiedenheit chemisch identischer Substanzen sehr förderlich werden.

Auch sonstige Reactionen des Limonen, welche für die Beurtheilung der Constitution des Kohlenwasserstoffs von Wichtigkeit sind, bieten der Erklärung mancherlei Schwierigkeiten.

Dass zwei Aethylenbindungen in dem Kohlenwasserstoff enthalten sind, kann wegen der leichten Bildung der Tetrabromide und der Existenz von Halogenwasserstoffderivaten, welche 2 Moleküle der betreffenden Säure enthalten, nicht bezweifelt werden.

Dass der Kohlenwasserstoff in trockenem Zustand nicht mehr wie 1 Molekül Salzsäure aufnimmt, dass also die beiden Aethylenbindungen nicht gleichwerthig sind, oder die eine scheinbar leicht in eine Diagonalbindung sich verwandelt, kann auffallen. Eine derartige Erscheinung entbehrt aber nicht der Analogie. Das von v. Baeyer studirte Verhalten der Bihydroterephthalsäure gegen Brom kann damit in Parallele gestellt werden²⁾.

Ausserdem zeigt sich ja, dass die Monohydrochloride $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ der Limonen- und Dipentenreihe doch ungesättigte Verbindungen sind, welche Brom³⁾, sowie die Gruppen $NOCl$ und Untersalpetrigsäure leicht addiren³⁾, ebenso wie die Nitrosochloride $C_{10}H_{16}NOCl$ ⁴⁾ und

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3684.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 153; 258, 13, 21, 194.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 260.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 257.

die aus diesen gewonnenen Nitrolamine ihre Additionsfähigkeit gegenüber den Halogenwasserstoffsäuren keineswegs eingebüsst haben.

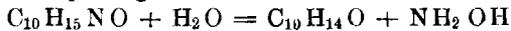
Man kann zahlreiche Hydrochlor-Nitrolamine der Limonen- und Dipentenreihe bereiten ¹⁾, sowohl durch Salzsäure-Addition aus Nitrolaminen, als auch durch Umsetzung der aus den Hydrochloriden $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ gewonnenen Substanzen $C_{10}H_{16}HCl \cdot NOCl$ und $C_{10}H_{16}HCl \cdot N_2O_4$. Die Existenz zweier Aethylenbindungen im Limonen ist also nicht wohl zu bestreiten.

Ungenügend erklärt bleibt in diesem Kapitel nur eine Thatsache, nämlich die, weshalb es sich bisher als unmöglich erwiesen hat, active Verbindungen der Formel $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$ u. s. w. zu bereiten, während doch die Tetrabromide und alle sonstigen Derivate sich eben so gut in der Limonen- wie in der Dipentenreihe gewinnen lassen. —

Von besonderem Werth für die Constitutionsbestimmung des Limonen erscheint die Beobachtung von Goldschmidt ²⁾, dass Carvoxim identisch ist mit Nitrosolimonen.

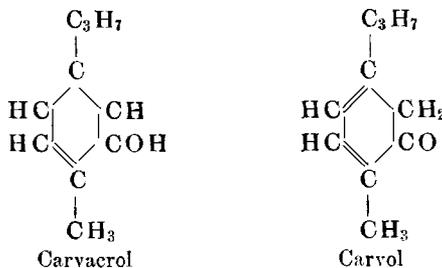
Nitrosolimonen $C_{10}H_{15}NO$ entsteht durch Salzsäure-Entziehung aus Limonen- α - oder β -Nitrosochlorid. Dabei findet aber ein Wechsel der Rotationsrichtung statt. Aus Rechts-Limonen entsteht Links-Carvoxim und aus Links-Limonen entsteht Rechts-Carvoxim ³⁾.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren liefert das Carvoxim unter Hydroxylamin-Abspaltung Carvol



und Carvol geht bei geeigneter Behandlung mit Hydroxylamin wieder in Carvoxim = Nitrosolimonen über.

Bekanntlich lässt sich weiter Carvol durch Atomverschiebung in Carvacrol verwandeln und diesen Beziehungen tragen die Formeln



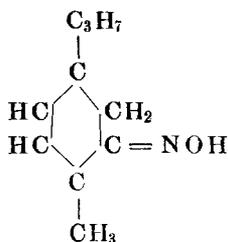
genügend Rechnung ⁴⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 262. ²⁾ Diese Berichte XX, 492.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 257; 246, 227; 252, 149.

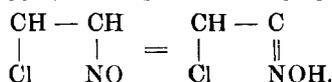
⁴⁾ Carvol lässt sich, beiläufig, durch Reduction in einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ überführen (Leuckart, Lampe), aus dem durch Wasserentziehung auch ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ entsteht, der noch näher zu untersuchen ist.

Für Nitrosolimonen (Carvoxim) würde sich danach die Constitution ergeben:



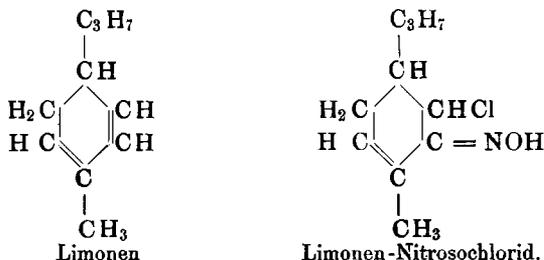
Das allgemeine Verhalten des Nitrosolimonen würde nun mit dieser Formel auch nicht im Widerspruch stehen. Schwierigkeiten treten aber wieder ein, sobald man sich über die Entstehung des Nitrosolimonen aus dem Limonennitrosochlorid Rechenschaft zu geben versucht. Dieser Uebergang ist ein sehr glatter. Er erfolgt, wie ich beiläufig erwähnen will, weil es für die eben erörterten Isomerie-Verhältnisse von Bedeutung ist, auch aus den Nitrolaminen. α -Limonen-Nitrol-Anilid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NONH}\text{C}_6\text{H}_5$, giebt z. B. beim Erhitzen für sich auch Nitrosolimonen und Anilin.

Das Limonennitrosochlorid muss daher entweder schon die Gruppe NOH enthalten, oder diese Gruppe sehr leicht bilden können. Letzteres ist nur möglich, wenn die NO-Gruppe bei der Bildung des Nitrosochlorid sich an ein C-Atom angelagert hat, das noch Wasserstoff trägt. Es muss also im Limonen eine Gruppierung $\text{CH} = \text{CH}$ enthalten sein, welche bei der Addition von NOCl übergeht in



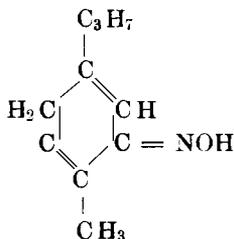
Die letztere Gruppierung darf um so unbedenklicher im Limonennitrosochlorid, zum mindesten als leicht entstehende Pseudof orm, angenommen werden, da es gelingt, das Nitrosochlorid direct zu benzoyliren¹⁾.

Gerade wegen seiner Beziehungen zum Carvol gab man bisher nun dem Limonen die Formel eines Bihydrocymol. Von diesen sind mehrere denkbar. Schliesst man diejenigen, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, aus, so wird die wahrscheinlichste Limonen- und Nitrosochlorid-Formel:



¹⁾ Noch nicht veröffentlichte Beobachtung.

Sobald aber eine Verbindung der für das Nitrosochlorid hier angenommenen Formel Salzsäure in gewöhnlicher Weise abspalten würde, entstände:

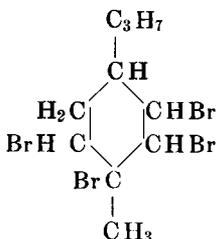


d. h. eine Verbindung von anderer Atomgruppierung, als vorhin für Nitrosolimonen erschlossen wurde und man muss zur Annahme einer Bindungsumlagerung greifen, um die Thatsachen in Uebereinstimmung zu setzen.

Bei der Annahme anderer Hydrocymolformeln für das Limonen werden die Schwierigkeiten der Erklärung, wie man leicht finden wird, eher noch grösser.

Da Bindungsverschiebungen in der Terpen-Reihe häufig eintretende Erscheinungen sind¹⁾, würde die Nothwendigkeit, hier eine Umlagerung anzunehmen, kaum schwere Bedenken gegen die nach einer Richtung so gut gestützte Hydrocymol-Formel des Limonens zu erregen im Stande sein, wenn nicht noch andere Thatsachen solche Bedenken vergrösserten.

Legt man für das Limonen die erst gegebene Hydrocymolformel zu Grunde, so wäre die Constitution des Limonentetrabromids anzunehmen als:

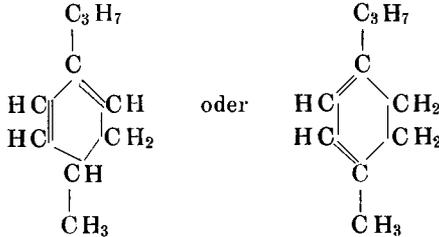


Von einer solchen Verbindung muss man aber erwarten, dass sie bei Bromwasserstoff-Entziehung Bromcymol geben wird.

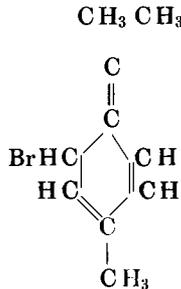
Thatsächlich entsteht auch beim Kochen von Limonentetrabromid mit alkoholischem Kali eine Verbindung von der Formel des Bromcymols

¹⁾ Man könnte auch hier an die vorübergehende Entstehung von Para-Bindungen denken, s. o.

$C_{10}H_{13}Br$, dieselbe ist aber nicht Bromcymol, sondern eine mit diesem isomere, active, ungesättigte Verbindung, die durch Addition von Bromwasserstoff sich inactivirt und Dipententetrabromid liefert¹⁾. Wenn man für das Limonen irgend eine der sonst möglichen Hydrocymol-Formeln annimmt²⁾, z. B.



erklären sich die eben besprochenen Verhältnisse auch nur unter der Annahme, dass Brom, wenn es an ein Kohlenstoffatom getreten ist, welches die Propylgruppe trägt, eine besondere Neigung besitzt, mit Wasserstoff aus der Seitenkette auszutreten. Unter dieser Voraussetzung könnte man für das Monobromid $C_{10}H_{13}Br$ etwa die Formel



als möglich annehmen.

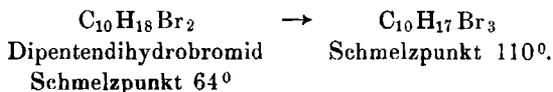
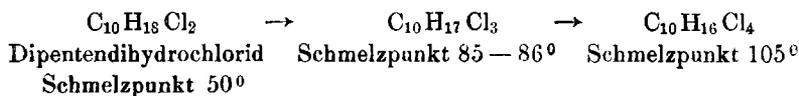
Bei den Bedenken, welche gegen die Berechtigung der Auffassung des Limonen als eines gewöhnlichen Hydrocymols sich nach dem eben Besprochenen gewiss regen können, ist es wohl gerechtfertigt, noch kurz einige neue Beobachtungen zu erwähnen, welche in der Dipentenreihe gemacht worden sind und welche für die Beurtheilung der hier vorliegenden Structurverhältnisse jedenfalls Bedeutung erlangen werden.

Es hat sich herausgestellt, dass man das bei 50° schmelzende Dipentenbichydrochlorid und das bei 64° schmelzende Dihydrobromid

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 18.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 52: diese Berichte XX, 492.

weiter halogenisiren kann. Auf diese Weise sind folgende Verbindungen bis jetzt erhalten worden¹⁾:



Die höher halogenisirten Terpenderivate sind sehr gut charakterisirte Verbindungen, von denen namentlich das bei 110° schmelzende Tribromid sich leicht gewinnen lässt.

Wird dies Tribromid nun mit alkoholischem Kali gekocht, so spaltet es glatt 3 Moleküle Bromwasserstoff ab und nach der Gleichung:



entsteht ein mit dem Cymol isomerer, bei 182° siedender, ungesättigter Kohlenwasserstoff, der Brom unter Bildung eines charakteristischen, bei 154° schmelzenden Tetrabromids, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_4$, addirt²⁾.

Auf nahe Beziehungen der Terpene dieser Gruppe zum Cymol weisen also auch die letzterörterten Reactionen nicht hin.

Die Besprechung der Dipenten-Verbindungen darf ich nicht abbrechen, ohne die Beziehungen einiger sauerstoffhaltiger Substanzen zu erörtern, von denen flüchtig schon die Rede gewesen ist, als wichtiger Bindeglieder, welche das Pinen mit dem Limonen und Dipenten verknüpfen. Ich meine das Terpeneol, Terpin und Cineol.

Für das Terpin, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, welches mit 1 Molekül Wasser in Form des prachtvoll krystallisirten Terpinhydrats³⁾ eine der wenigen, seit sehr langer Zeit bekannten, wohlcharakterisirten Terpenverbindungen vorstellt, ist erst schon eine Formel angegeben worden, welche sein Verhalten, seine Beziehung zum Terpeneol⁴⁾ und seinen Uebergang in verschiedene isomere Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe zu erklären vermag. Jetzt möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass Terpeneol und Terpinhydrat auch in nächster Beziehung stehen zum Limonen- und Dipentenmonochlorhydrat und zum Dipentendichlorhydrat. Es sind die zu diesen Chloriden zugehörigen Alkohole⁵⁾ und, wenigstens das Terpinhydrat, entsteht auch immer, wenn

1) Ann. Chem. Pharm. 264, 24, 32.

2) Ann. Chem. Pharm. 264, 28.

3) Ann. Chem. Pharm. 230, 247; 239, 17, 20.

4) Ann. Chem. Pharm. 230, 253, 264; 239, 20.

5) Ann. Chem. Pharm. 230, 268.

das Bihydrochlorid oder -bromid des Dipenten längere Zeit mit Wasser oder verdünntem Alkohol in Berührung bleibt. Die Hydroxylgruppen des Terpin müssen daher wohl an derselben Stelle stehend angenommen werden, als die der genannten Halogenverbindungen.

Näher darauf einzugehen, mit Zugrundelegung welcher Limonenformel man diesen Thatsachen am besten gerecht werden kann, möchte ich, da es zu weit führen würde, unterlassen und nur bemerken, dass diejenige Hydrocymol-Formel, welche am geeignetsten erscheint, die Beziehungen von Dipentenbihydrochlorid zum Terpinhydrat und das Verhalten des letzteren zu erklären, andererseits gerade am wenigsten glatt den Uebergang von Limonen in Carvol zu interpretiren erlaubt.

Es lässt sich eben im Augenblick noch keine Formel für das Limonen vertheidigen, die alle in der beistehenden Tabelle (siehe auf Seite 1570) zusammengestellten Thatsachen in ähnlich befriedigender Weise zu erklären vermag, wie es mit der erst gegebenen Pinenformel für das Pinen möglich geworden ist. Um so lieber möchte ich noch etwas ausführlicher auf eine Verbindung eingehen, die zum Dipenten in naber Beziehung steht und über die ein reiches Beobachtungsmaterial vorliegt, das sowohl unsere Erkenntniss der Constitution der Verbindungen dieser Gruppe, als auch unsere Kenntniss der Beziehungen der Terpene zu anderen Substanzen überhaupt wesentlich zu fördern geeignet ist. Ich meine das

Cineol ¹⁾.

Das Cineol gehört zu denjenigen Substanzen, welche am allerverbreitetsten in Terpen führenden, ätherischen Oelen vorkommen. Als wesentlicher Bestandtheil ist es z. B. im Ol. Cinae, Ol. Eucalypt. globul., Ol. Cajeputi vorhanden; nachgewiesen ist es u. a. aber auch im australischen Eucalyptusöl, Rosmarinöl, Lorbeeröl, Salbeiöl, Spicköl, Myrthenöl, Campheröl, Lavendelöl u. s. f.

Cineol, [Eucalyptol, Cajeputol], $C_{10}H_{18}O$.

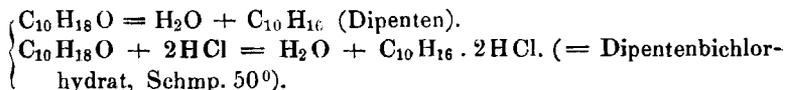
Siedepunkt = 176°.

Spec.-Gewicht = 0.9267.

$n_D = 1.45839$.

Cineol giebt charakteristische lose Additionsproducte mit:

$Br_2, J_2, HCl, HBr.$

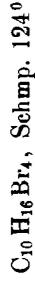
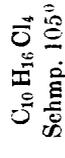
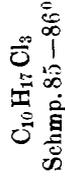
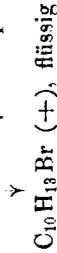
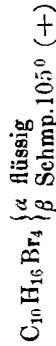
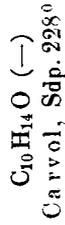


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 291: 230, 227; 239, 21; 245, 195, 246, 265, 280; 252, 98, 104.

Rechts- Limonen - Derivate.



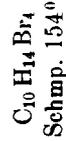
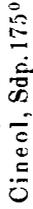
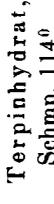
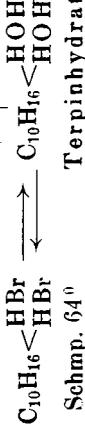
flüssig, ungesättigt,
Sdp. 97° bei 11 mm,
giebt mit HCl:

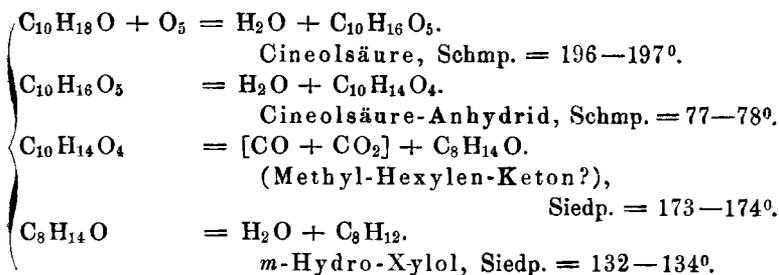


Dipenten - Derivate.



Terpineol, Sdp. 218°





Diese Häufigkeit des Vorkommens wird erklärlich, wenn man sich der erst schon erwähnten Thatsache erinnert, dass Cineol auch aus Terpinhydrat und Terpeneol sich bilden kann¹⁾ und dass Pinen unter Wasseraufnahme leicht in die letzteren Verbindungen übergeht.

Die genaue Kenntniss der Eigenschaften des Cineols, welche in einer kleinen Tabelle s. S. 1575 übersichtlich zusammengestellt sind, ist für die Klärung mancher in der Terpengruppe herrschenden Verwirrung von Bedeutung geworden.

Das Cineol hat denselben Siedepunkt wie Limonen, Dipenten und Sylvestren, aber ein erheblich höheres specifisches Gewicht und auch einen anderen Brechungsexponenten. Wenn das Cineol nun in kleiner Menge dem Limonen oder dem Pinen beigemischt ist, erscheinen die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe verschoben und so sind diejenigen grossen Irrthümern unterlegen, welche meinten, eine genaue Beachtung der physikalischen Eigenschaften allein genüge, um die Terpene zu classificiren. Terpene, wie z. B. das »Lauren«²⁾ haben wieder aus der Reihe der Terpene gestrichen werden können, weil sie sich als mit Cineol verunreinigte andere Terpene erwiesen.

Was den Nachweis des Cineols anlangt, so ist er ungemein scharf zu führen, wenn man seine Fähigkeit benutzt, Brom³⁾, und namentlich Bromwasserstoffsäure⁴⁾ zu addiren.

Hinsichtlich der chemischen Reactionen des Cineols muss in erster Linie seiner nahen Beziehung zum Dipenten gedacht werden. Durch Einwirkung Wasser entziehender Agentien kann Cineol direct in Dipenten⁵⁾ verwandelt werden, ebenso gut lassen sich aber auch quantitativ Dipentenderivate (Dipentenbhydro — chlorid, — bromid, — jodid⁶⁾, — tetrabromid⁷⁾ daraus herstellen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 18, 21; 246, 265.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 98.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 303; 230, 227.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 280; 225, 300.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 310.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 297.

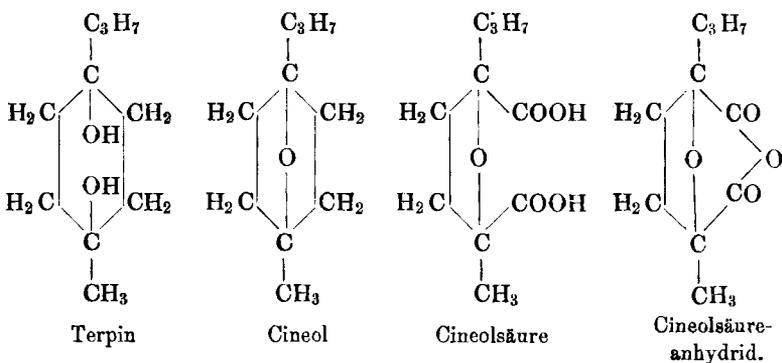
⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 306.

Das grösste Interesse beansprucht das Verhalten des Cineols bei der Oxydation.

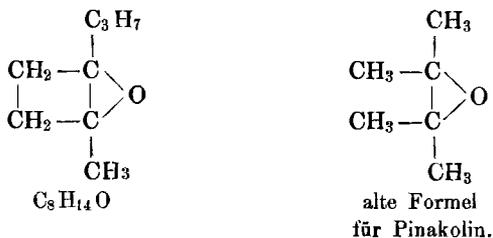
Durch Behandlung mit Kaliumpermanganat geht das Cineol in eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt, die Cineolsäure, $C_{10}H_{16}O_5$ über¹⁾ und diese lässt sich leicht in ein Anhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ verwandeln²⁾. Das Cineolsäureanhydrid wiederum verliert beim trockenen Destilliren glatt 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Kohlenoxyd unter Bildung einer Verbindung $C_8H_{14}O$ ³⁾. Dieser Verbindung lässt sich leicht Wasser entziehen und man bekommt dann Bihydro-*m*-Xylol⁴⁾.

Diese merkwürdigen Umwandlungen werden verständlich, wenn man dem Cineol eine Formel giebt, welche es als Anhydrid-artige Verbindung und zwar als ein Anhydrid des Terpins erscheinen lassen, falls man für dieses die erst angenommene Constitution zu Grunde legt.

Der Uebergang vom Terpin in Cineolsäureanhydrid würde sich zunächst folgendermassen schematisch darstellen lassen.



Wenn nun eine Verbindung von der Formel, die hier dem Cineolsäureanhydrid zugeschrieben worden ist, Kohlensäure und Kohlenoxyd verliert, so muss eine Substanz vorübergehend entstehen, deren Bau dem früher für das sogen. Pinakolin angenommenen, völlig analog ist:



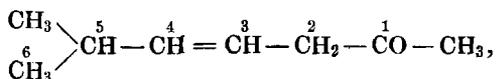
1) Ann. Chem. Pharm. 246, 265.

2) Ann. Chem. Pharm. 258, 320.

3) Ann. Chem. Pharm. 258, 324.

4) Ann. Chem. Pharm. 258, 326.

Pinakolin lagert sich aber bekanntlich im Augenblick der Entstehung zu einem Methylbutylketon um. Falls die Verbindung $C_8H_{14}O$ eine entsprechende Umlagerung erfährt, muss ein ungesättigtes Keton entstehen, voraussichtlich ein Methylhexylenketon



das durch Ringschliessung — indem das C-Atom 1 seinen Sauerstoff und das C-Atom 6 2H verliert, — nun ein Bihydrometaxylol bilden kann.

Die eben besprochenen Umwandlungen gehen ungemein leicht und glatt vor sich. Die gegebene Interpretation¹⁾ für ihren Verlauf mag im Einzelnen als noch nicht sicher bewiesen gelten: in der Hauptsache wird sie sich von der Wahrheit kaum weit entfernen.

Einige Punkte sind es, die bei näherer Betrachtung als besonders lehrreich aus den beobachteten Vorgängen sich abheben. Der glatte Uebergang von Cineol in ein *m*-Xylolderivat zeigt zunächst, wie wenig zulässig es ist, auch bei scheinbar einfach verlaufenden Reactionen aus der Constitution des Endproductes ohne Weiteres Schlüsse auf die Stellung der Gruppen im Ausgangskörper zu ziehen. Es wäre ganz verfehlt, wenn man wegen der Bildung von Metaxylol aus Cineol annehmen wollte, schon das Cineol enthielte zwei Methyl-Gruppen in Meta-Stellung. Das ist gewiss nicht der Fall, so wenig wie es für Pinen zutrifft, das sich ja doch auch, durch das Terpinhydrat und Cineol hindurch, nunmehr in Metaxylol umwandeln lässt.

Jedoch nicht nur nach dieser einen Seite hin sind die beobachteten Umformungen so lehrreich. Der eben beschriebene Reactionsverlauf zeigt auch, wie völlig gesättigte Verbindungen, die in allernächster Beziehung zu den Terpenen stehen und, wie diese, eine ringförmige Anordnung von Atomen enthalten müssen, bei einfachen Vorgängen die ringförmige Anordnung zu einer kettenförmigen auflösen, dass die so entstandenen Fettverbindungen aber wieder zu neuer Ringschliessung disponirt sind.

Die Bildung eines hydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffs aus einer Verbindung, die als Keton der Fettreihe aufgefasst werden muss, war die erste Beobachtung dieser Art und natürlich geeignet, unmittelbar die Frage anzuregen, ob ähnliche Vorgänge nicht auch bei der Entstehung natürlich vorkommender, hydrirter aromatischer Verbindungen eine Rolle spielen möchten.

¹⁾ Vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 258, 337.

Fast gleichzeitig hat aber auch schon durch interessante Untersuchungen von Poleck¹⁾ und von Semmler²⁾ diese Frage in bejahendem Sinne eine Beantwortung gefunden. Die Genannten haben in den ätherischen Oelen Aldehyd-artige aliphatische Verbindungen aufgefunden, die durch Wasserabspaltung in Terpene leicht scheinen übergehen zu können.

So schliesst sich immer mehr der Ring unserer Kenntnisse über den Zusammenhang der in den ätherischen Oelen vorkommenden Substanzen. — Die allgemeinen Gesichtspunkte, die bei der Bearbeitung des gesammten Kapitels berücksichtigt werden müssen, sind jetzt völlig scharf herausgestellt. Sache des Fleisses wird es sein, nun auch in allen Einzelheiten Klarheit zu schaffen.

Ueber das Sylvestren sind die Untersuchungen, welche Anhalt über seine Constitution geben könnten, noch nicht genügend vorgeführt, da es nicht leicht und namentlich auch sehr mühsam und zeitraubend ist, genügende Mengen reinen Sylvestrens zu gewinnen, das allein aus dem bei 72° schmelzenden Hydrochlorid durch Regeneration herstellbar ist. Das Sylvestren besitzt aber ein besonderes Interesse, schon wegen seines Vorkommens. Es ist bisher nur im sogenannten schwedischen (und russischen) Terpentinöl neben Pinen gefunden. Nun werden in Schweden dieselben Pinosarten auf Terpentinöl verarbeitet wie in Amerika. Im amerikanischen Terpentinöl ist aber kein Sylvestren sondern nur Pinen. Allerdings wird das schwedische Oel zum Theil durch Ausschwelen gewonnen. Weil bei höherer Temperatur Pinen, soviel man weiss, sich nicht in Sylvestren verwandeln lässt, kann indess diese Art der Gewinnung allein schwerlich für die Sylvestrenbildung bestimmend sein. Da in Schweden meist nur Wurzeln und oberirdische Stammreste, welche nach dem Fällen der Fichten stehen bleiben, zur Verarbeitung kommen, war zu untersuchen, ob die Wurzeln von *Pinus sylvestris* vielleicht ein anderes Terpen enthielten als der Stamm und die Nadeln.

In den Nadeln findet sich ja Limonen, im Stamm nicht. So konnte in den Wurzeln Sylvestren vorhanden sein. Wahrscheinlich war das allerdings von vornherein nicht, da — aus botanischen Gründen — in den Wurzeln überhaupt nicht auf die Anwesenheit von erheblichen Mengen Oel zu rechnen war. Untersuchung von Oel, das aus Wurzeln von *Pinus sylvestris* durch Gefälligkeit der Firma Schimmel & Co. dargestellt war, auf Sylvestren, hat denn auch ein negatives Resultat ergeben.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3554.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1089, 2965, 3556.

So bleibt nur die Annahme übrig, dass Veränderungen, welche der nach dem Abholzen nicht gleich absterbende Stammrest, namentlich durch die sogenannte »Verkienung« erleidet, für die Entstehung von Sylvestren die Ursache bilden. Entsteht doch auch durch Veränderungen, welche in diesen Pflanzentheilen vor sich gehen, der Fichtelit und das Reten, deren Zusammenhang mit den Terpenen bereits ausser Zweifel gestellt ist.¹⁾ Nähere Untersuchungen über diesen Punkt stehen aber noch aus.

In seinem physikalischen und chemischen Verhalten steht das jedenfalls 2 Aethylenbindungen enthaltende Sylvestren am nächsten dem Rechts-Limonen, von dem es sich aber namentlich durch die Unfähigkeit, inactivirt werden zu können, unterscheidet. Vielleicht ist es von Interesse, einen Blick auf die physikalischen Eigenschaften der Sylvestrenverbindungen²⁾, soweit sie näher untersucht sind, namentlich auch in Rücksicht auf ihr optisches Verhalten, zu werfen.

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$	
$C_{10}H_{16}$	flüssig; [Sdp. 176°]	+ 66.32°	spec. Gew. = 0.848 $n_D = 1.47573$
$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$	72°	+ 18.99°	monosymmetrisch
$C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$	72°	+ 17.89°	monosymmetrisch
$C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$	65—67°	—	—
$C_{10}H_{16} \cdot Br_4$	135°	+ 73.74°	monosymmetrisch
$C_{10}H_{16} \cdot NOCl$	106—107°	—	—
$C_{10}H_{16} \begin{matrix} NO \\ \diagdown \\ NHCH_2C_6H_5 \end{matrix}$	71—72°	+ 185.6°	—

Auch von der Constitution der anderen Terpene ist noch nichts Sicheres auszusagen.

Das **Terpinolen**³⁾ enthält, wie die Entstehung eines Tetrabromides beweist, auch zwei Aethylenbindungen und unterscheidet sich vom Dipenten vielleicht nur durch die relative Stellung, in der diese Bindungen sich befinden.

Eine ganz abweichende Constitution muss man für das **Terpinen** und das **Phellandren** annehmen. Beide verbinden sich zwar mit N_2O_3 , das Verhalten der beiden Verbindungen $C_{10}H_{16}N_2O_3$ ist aber ein ganz verschiedenes⁴⁾.

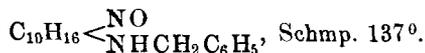
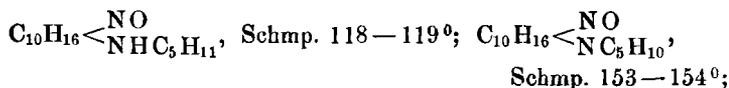
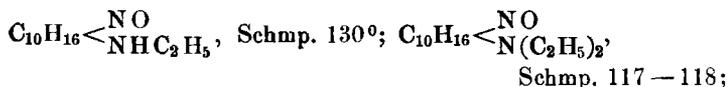
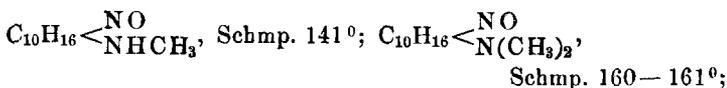
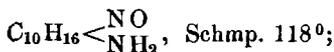
1) Diese Berichte 22, 498, 635, 3361.

2) Ann. 230, 240, 239, 24, 245, 197, 272, 252, 135, 149.

3) Ann. Chem. Pharm. 227, 283; 239, 22.

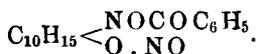
4) Ann. Chem. Pharm. 241, 323.

Das Terpinennitrosit setzt sich unter Austritt des Salpetersäurerestes (ONO), wie schon hervorgehoben worden ist, sehr leicht mit Fettbasen und selbst mit Ammoniak um und giebt sehr gut charakterisirte Nitrolamine ¹⁾, von denen die folgenden dargestellt sind:

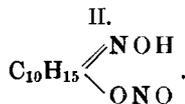
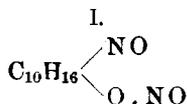


Mit aromatischen Basen verläuft die Umsetzung nicht glatt, weil die bei der Reaction frei werdende salpetrige Säure störend wirkt.

Die Terpinennitrolamine sowohl, als auch das Terpinennitrosit, verhalten sich bei einigen Reactionen so, als wenn sie eine NO-Gruppe enthielten. Ketobasen, wie bei den analogen Amylenverbindungen ²⁾, lassen sich aus den Nitrolaminen nicht herstellen und das Terpinennitrosit selbst ist in Alkalien ganz unlöslich und verändert sich ebenso wenig beim Kochen mit concentrirter Salzsäure. Bei anderen Reactionen verhalten sich dieselben Verbindungen aber wieder, als enthielten sie eine Isonitroso-Gruppe = NOH. Terpinennitroläthylamin z. B. löst sich in Natronlauge und aus Terpinennitrosit lässt sich eine prachtvoll krystallisirte, bei 77—78° schmelzende Benzoylverbindung ³⁾ gewinnen, aus der sich durch Zerlegung mit concentrirter Schwefelsäure wieder Terpinennitrosit herstellen lässt, die also die Formel besitzen muss:



Man hat demnach die Wahl, ob man sich der Formel I oder II für das Terpinennitrosit bedienen will



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 315; 252, 134.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 300.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 274.

Man wird es, wie das Limonennitrosochlorid, zu den tautomeren Verbindungen zählen dürfen.

Das Phellandrennitrit zeigt ganz andere Eigenschaften. Im Gegensatz zu dem ungemein widerstandsfähigen Terpinennitrosit, ist es eine ziemlich unbeständige Verbindung und vermag keine Nitrolamine zu bilden¹⁾, dagegen lässt es sich, wie Pesci gezeigt hat²⁾, zu einem Diamin reduciren, so dass man ihm die Constitution $C_{10}H_{16} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{N} \end{matrix} \text{O}_2$ wird zuschreiben können.

Ueber die Art der Isomerie, welche das sehr verschiedene Verhalten von Terpinen und Phellandren untereinander und gegenüber den anderen Terpengruppen bedingt, kann man bisher nur unbestimmte Vermuthungen äussern.

Für das Terpinen liegt es, wenn man seine Bildungsweise aus Terpinhydrat und Terpinol in das Auge fasst, am nächsten, anzunehmen, dass es eine Aethylenbindung in der Seitenkette enthält.

Das besonders veränderliche Phellandren, das nach neueren Beobachtungen auch Neigung zu haben scheint, leicht in Cymol überzugehen, besitzt vielleicht gar keine ringförmige Anordnung der Atome, sondern ist möglicherweise den Fettkörpern zuzurechnen.

Aber wenn man die Isomerieverhältnisse überlegt, welche Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ zeigen können, drängt sich noch ein Gedanke auf, den ich mir nicht versagen kann, ganz kurz zu entwickeln.

Wenn Verbindungen eine Seitenkette mit drei Kohlenstoffatomen enthalten — was für einige Terpene sicher zutrifft — so liegt die Möglichkeit vor, dass Bestandtheile (etwa Hydroxyl oder Halogen), welche in die *o*-Stellung zu dieser Seitenkette getreten sind, mit Wasserstoff aus der Seitenkette austreten und eine neue Ringschliessung erfolgt. Man käme so zu Verbindungen, welche zum Typus der Indene gehören.

Repräsentanten der Indene sind nun neuerdings bekannt geworden. Hr. Krämer hat im Verlauf seiner so interessanten und exacten Untersuchungen das Inden selbst im Steinkohlentheer aufgefunden³⁾ und Roser hat Methylylinden kürzlich synthetisch bereitet⁴⁾.

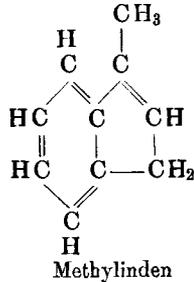
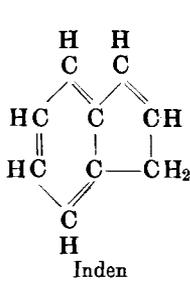
1) Ann. Chem. Pharm. 241, 310, 323.

2) Gazz. chim. 16, 229.

3) Diese Berichte XXIII, 3279.

4) Ann. Chem. Pharm. 247, 159.

Betrachtet man die diesen Substanzen zuzuschreibenden Formeln:

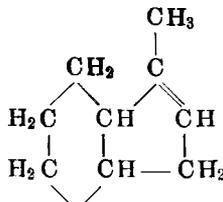


so fällt, namentlich beim Methylinden, sofort eine gewisse Analogie ins Auge, welche zwischen der Art der Bindungen in dem fünfgliederigen Ring mit derjenigen besteht, welche im Pinen von mir angenommen wird, und man kommt zu der Ansicht, dass, wenn solche Aehnlichkeit in der Bindung wirklich vorliegt, das Verhalten der Körper gleichfalls Aehnlichkeit aufweisen müsse.

Das trifft auch vollkommen zu. Hr. Krämer war so gütig, mir ein werthvolles Präparat von Inden zur Verfügung zu stellen, Hr. Roser hat es mir bereitwilligst überlassen, mit Methylinden einige Versuche anzustellen und so konnte ich sehr bald constatiren, dass namentlich im Verhalten gegenüber den Oxyden des Stickstoffs wirklich Aehnlichkeit zwischen den Terpenen und Indenen besteht. Inden vereinigt sich z. B. mit salpetriger Säure unter denselben Bedingungen und mit derselben Leichtigkeit wie Phellandren zu einem weissen, krystallinischen Körper. Noch auffallender ist aber das Verhalten des Methylindens gegenüber dem Nitrosylchlorid. In der Leichtigkeit, mit der Methylinden sich mit NOCl zu einem weissen, grob krystallinischen, schwer löslichen Nitrosochlorid verbindet, übertrifft das Methylinden beinahe noch das Pinen.

Die Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{C} \end{array}$ scheint der Aufnahme von NOCl ganz besonders günstig zu sein. Das Pinen, das Methylinden, das Amylen, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$ (Trimethyläthylen) weisen dieselbe Neigung auf, jenes Additionsproduct zu bilden.

Stellt man sich nun vor, dass im Methylinden, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, der Benzolkern hydriert wird, so kommt man zu einer Verbindung



welche die empirische Formel $C_{10}H_{16}$ besitzt und von der man mit Sicherheit voraussagen kann, dass sie im Verhalten mit manchen Terpenen Aehnlichkeit wird zeigen müssen.

Zu einer solchen oder ähnlichen Verbindung auf synthetischem Wege zu gelangen, erscheint ja durchaus möglich. Ob hydrirte Indene vielleicht auch in der Natur vorkommen, lässt sich augenblicklich nicht sagen. Jedenfalls sieht man aber, dass die Geschichte der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ noch lange nicht abgeschlossen, sondern für die Zukunft noch sehr entwicklungsfähig ist.

Aber ich bin, meine Herren, von einem Rückblick auf das, was positiv geleistet ist, unversehens auf hypothetisches Gebiet gerathen und auf das, was die Zukunft bringen mag und muss hier abbrechen.

Ich hoffe, Sie überzeugt zu haben, dass auf dem so lange dunklen Gebiet der Terpene Manches klarer und durchsichtiger geworden ist. Viele Punkte bleiben allerdings immer noch verschleiert und harren der Aufklärung, an der weiter zu arbeiten mein lebhaftes Bestreben bleiben wird.

251. Spencer Umfreville Pickering: Zur Frage, ob in Lösungen Association oder Dissociation stattfindet.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Ansicht, dass bei Elektrolyten in wässrigen Lösungen eine theilweise Dissociation in ihre Ionen stattfindet, gründet sich hauptsächlich auf die richtige Erkennung der Zahl der vorhandenen Moleküle oder wirksamen Einheiten, wie sie sich aus der durch den gelösten Körper hervorgerufenen Gefrierpunktniedrigung ergibt. Wenn diese Methode zuverlässig ist, so wird sie, in welcher Weise man sie auch anwenden mag, einen folgerechten Beweis liefern.

Wenn z. B. 5 Moleküle Schwefelsäure in 15 Molekülen Wasser gelöst werden, so werden nach der herrschenden physikalischen Theorie der Lösungen einige von den Säuremolekeln dissociirt, so dass die Lösung aus mehr als 20 wirksamen Einheiten besteht. Nach der Hydrattheorie andererseits verbinden sich Säure und Wasser bis zu einem gewissen Grade mit einander, so dass die Lösung aus weniger als 20 wirksamen Einheiten besteht. Fügt man diese Lösung zu einer anderen Flüssigkeit, wie z. B. Essigsäure, so kann man entsprechend der physikalischen Theorie die Zahl der wirksamen Einheiten, aus welchen die Lösung zusammengesetzt ist, bestimmen. Der