

Die Angabe von Dunstan und Passmore¹⁾, dass durch Benzoyliren von Aconin sich Apoaconitin bilde, muss demnach bezweifelt werden.

Wir stellen eine ausführliche Publication über diesen Gegenstand in baldige Aussicht und hoffen, dass sich daran eine Discussion anschliessen werde, welche die Differenzen aufzuklären vermag, die zwischen unseren Ergebnissen und denen Dunstan's und seiner Mitarbeiter bestehen.

78. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

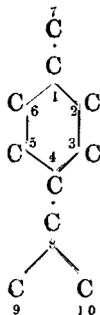
[Fünfte²⁾ vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Kenntniss der Terpene und ihrer Derivate ist jetzt so weit vorgeschritten, dass eine rationelle Nomenclatur am Platze ist. Ich mache daher nach den Principien der Genfer Nomenclatur folgende Vorschläge.

Nomenclatur.

Die Numerirung der Kohlenstoffatome erfolgt in folgender Weise, wobei das zu Grunde liegende Cymol so aufgehängt gedacht wird, dass der Schwerpunkt möglichst tief liegt³⁾.



Ich nenne das Hexahydrocymol Terpan und wende auf diesen Namen die neue Nomenclatur an. Die einzige Schwierigkeit, welche sich dabei ergibt, ist der Umstand, dass das Tetrahydrocymol hienach den Namen Terpen erhält. Ich hatte deshalb ursprünglich an den Namen Cyman gedacht, bin aber davon wegen der französischen Nomenclatur abgekommen, in der Cymol den Namen Cymène führt,

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1892, 401.

²⁾ Die vier ersten Abhandlungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861.

³⁾ Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 277, 105.

und möchte nun folgenden Vorschlag machen: Wenn der Name Terpentinöl auch dem Oel des Terpentins reservirt bleiben muss, so hindert doch nichts, alle Terpene nebst Pinen und Camphen als Terpentinöle zu bezeichnen, ebenso wie der Name Alkohol ein Individuum und eine Klasse bezeichnet. Die beiden wichtigsten Klassen der Terpentinöle sind heut zu Tage die Dihydrocymole und das Camphen mit dem wahrscheinlich dazu gehörigen Pinen. Man würde nun eine sehr übersichtliche Nomenclatur bekommen, wenn man das Dihydrocamphen mit dem Namen Camphan bezeichnete. Es würde dann heissen: »Die Terpentinöle zerfallen in zwei Klassen in die Terpadiene und die Camphene. Die hieraus abgeleiteten Namen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Terpangruppe		Camphangruppe	
Neu	Alt	Neu	Alt
Terpan	Hexahydrocymol	Camphan	Dihydrocamphen
Terpen	Tetrahydrocymol	Camphen	Camphen (Pinen)
Terpadien	Dihydrocymol	Camphanol	Borneol
Terpanol	Menthol	Camphanon	Campher
Terpenol	Terpineol	Camphadion	Campherchinon
Terpadiol	Terpin		
Terpanon	Menthon		
Terpadienon	Carvol		

Die doppelten Bindungen im Ringe werden nach meinen früheren Vorschlägen bezeichnet. Δ^1 bedeutet eine doppelte Bindung im Ringe, welche sich vom ersten zum zweiten Kohlenstoffatom erstreckt. Bei den doppelten Bindungen, welche von einem Ringkohlenstoff zu einem Kohlenstoffatom der Seitenkette gehen, setze ich die Zahl des Kohlenstoffs in der Seitenkette in Klammer hinzu, sodass $\Delta^{1(7)}$ eine doppelte Bindung zwischen dem Ringkohlenstoff 1) und dem Seitenkettenkohlenstoff 7) bedeutet. Bezeichnungen wie $\Delta^{1.4(8)}$ sind danach leicht verständlich, es bedeutet diese z. B. zwei doppelte Bindungen, von denen die eine vom Ringkohlenstoff 1) zum Ringkohlenstoff 2) geht, während die andere zwischen Ringkohlenstoff 4) und Seitenkohlenstoff 8) liegt. Die vollständigen wissenschaftlichen Namen einiger Substanzen würden daher nach der anfangs dargestellten Numerirung folgende sein:

Namen von Substanzen, deren Constitution festgestellt ist:

Tertiäres Carvomenthol	= Terpan (1) ol
Secundäres Carvomenthol	= Terpan (2) ol
Menthol	= Terpan (3) ol

Tertiäres Menthol	= Terpan (4) ol
Terpin	= Terpan (1.4) diol
Tetrahydrocarvol	= Terpan (2) on
Menthon	= Terpan (3) on
Terpineol (fest)	= Δ^1 -Terpen (4) ol
Terpineol (Fliedergeruch)	= Δ^3 -Terpen (1) ol
Carvomenthen	= Δ^1 -Terpen
Menthen	= Δ_3 -Terpen
Tertiäres Carvomenthylbromid	= (1) Bromterpan
Carvomenthylbromid	= (2) Bromterpan
Menthylbromid	= (3) Bromterpan
Tertiäres Menthylbromid	= (4) Bromterpan
Dipentendihydrobromid	= } cis- (1.4) Dibromterpan = } trans- (1.4) Dibromterpan.

Die doppelten Bindungen in den Terpenen und den Terpadienen können unter zwei Gesichtspunkten betrachtet werden, erstens nach der Bindungsweise der beteiligten Kohlenstoffatome und zweitens nach dem Umstande, ob sie im Ringe, halb im Ringe und halb in der Seitenkette, oder ganz in der Seitenkette liegen. Ich schlage für diese Verhältnisse folgende Bezeichnungen vor:

Terpene.

Anzahl 6 ohne Berücksichtigung der cis-trans-Isomerie und der Enantiomorphie.

Bindungsverhältnisse der doppelten Bindungen.

Zahl	Bindungsweise
1	secundär—secundär
2	primär—tertiär
2	secundär—tertiär
1	tertiär—tertiär

Es bedeutet der Ausdruck secundär—secundär, dass die beiden an der doppelten Bindung beteiligten Kohlenstoffatome im Terpan secundär mit Kohlenstoff verbunden sind usw.

Lage der doppelten Bindungen.

Zahl	Lage	Bezeichnung
3	ganz im Ringe	cyklisch
2	halb im Ringe	hemicyklisch
1	ganz in der Seitenkette	acyklisch.

Terpadiene.

Anzahl 14 ohne Berücksichtigung der cis-trans-Isomerie und der Enantiomorphie.

Zahl	Lage der doppelten Bindungen	
5	cyklisch	cyklisch
4	cyklisch	semicyklisch
1	semicyklisch	semicyklisch
3	cyklisch	acyklisch
1	semicyklisch	acyklisch.

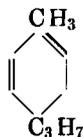
Das Folgende wird die Nothwendigkeit der Ausbildung der chemischen Sprache nach dieser Richtung darthun.

Erster Abschnitt.

Die Constitution des Dipententetrabromides.

Die folgende Abhandlung bezweckt die Ermittlung der Constitution des Dipentens, Terpinolens und Terpinens.

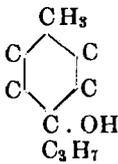
Wallach hält in der jüngst in diesen Berichten erschienenen Mittheilung über Isomerien innerhalb der Terpenreihe an der schon früher von ihm aufgestellten Formel $\Delta^{1.5}$ -Terpadien fest,



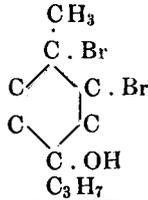
obgleich er bei der Addition von Halogenwasserstoff eine Verschiebung der doppelten Bindung annehmen muss. Der Grund, weshalb er diese Annahme macht, liegt in der optischen Activität des Kohlenstoffes, welche nach einer heute allgemein angenommenen Lehre die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffes voraussetzt. Mir schien nun eine Verschiebung der doppelten Bindung unter diesen Umständen unwahrscheinlich, und ich habe daher folgende Untersuchung angestellt, deren Resultat beweist, dass auch solche Substanzen optisch activ und enantiomorph sein können, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom nach der von Lebel und van 'tHoff gegebenen Definition enthalten.

Da die Ermittlung der Constitution des Dipentens das Fundament bilden soll, auf welchem die neue Theorie aufzubauen ist, müssen dabei alle ungesättigten Verbindungen wegen der leichten Wanderung der doppelten Bindung ausgeschlossen bleiben. Die Lösung des Problems gelang unter Einhaltung dieser Bedingung durch Bromirung des dem festen Terpeneol von Schimmel entsprechenden Tribromides, wobei Dipententetrabromid erhalten wurde. Da die Bromirung in der Kälte vorgenommen wird, ist eine Wanderung der Bromatome so gut wie ausgeschlossen. Das zur Anwendung kommende 1.2.4-Tribromterpan leitet sich in folgender Weise vom krystallisirten Terpeneol ab, dessen Constitution von Wallach und mir ¹⁾ in übereinstimmender Weise nach ganz verschiedenen Methoden festgestellt worden ist:

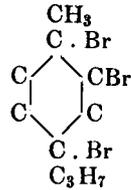
1) Dritte Mittheilung.



Festes Terpinol



Dibromid von Wallach



Tribromid.

1. 2. 4-Tribromterpan.

Zur Darstellung dieses Tribromides wurde das krystallisirte Terpeneol zunächst nach Wallach's Vorschrift¹⁾ durch Eintragen von Brom in die Eisessiglösung bis zum Auftreten einer Gelbfärbung in das Dibromid umgewandelt. Das mit Wasser abgeschiedene und getrocknete Oel wurde darauf in einer Menge Eisessig-Bromwasserstoff gelöst, welche 2 Mol. Bromwasserstoff enthielt. Da die Einwirkung nur langsam vor sich geht, wurde über Nacht stehen gelassen, mit Wasser gefällt, das niederfallende Oel mit Aether aufgenommen, mit Natriumbicarbonat gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, und der Aether bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abgedunstet. Als dieses ölige Tribromid in Eisessiglösung mit 2 Atomen Brom versetzt wurde, schied sich nach eintägigem Stehen eine reichliche Menge von Krystallen ab, die nach dem Abfiltriren auf dem Thonteller getrocknet und aus Aether umkrystallisirt wurden. Die ursprüngliche bromhaltige Mutterlauge wurde mit Alkohol versetzt, wobei sich neben viel Oel auch noch mehr Krystalle abschieden. Die beim langsamen Verdunsten des Aethers sich zuerst abscheidenden Krystalle schmolzen bei 124° und zeigten sich bei der krystallographischen Messung, welche ich der Güte des Hrn. Dr. Villiger verdanke, als identisch mit Dipententetrabromid.

Bei der fundamentalen Wichtigkeit dieser Thatsache, will ich die Angaben des Hrn. Dr. Villiger nebst denen des Dr. Hintze, welche Wallach²⁾ mittheilt, ausführlich hierher setzen. Krystallographische Untersuchung des Dipententetrabromides aus dem 1. 2. 4-Tribromterpan.

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.5415 : 1 : 0.4642.$$

$$\text{Hintze fand} = 0.5238 : 1 : 0.4495.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty.$$

$$b = \{010\} \infty \bar{P} \infty.$$

$$p = \{140\} \infty \bar{P} 4.$$

$$q = \{101\} \bar{P} \infty.$$

$$o = \{111\} P.$$

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 113.

²⁾ Ann. d. Chem. 227, 279.

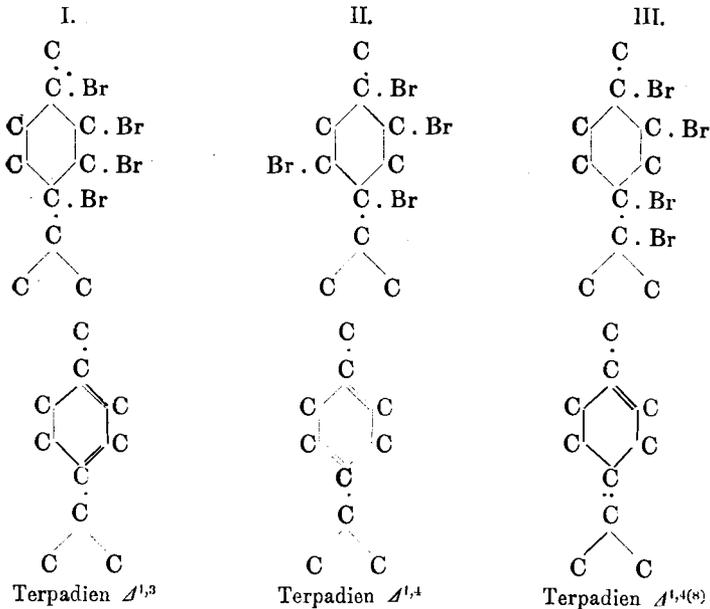
Winkel:			
	Gemessen	Berechnet	Hintze.
(010):(140)	24° 47'*	—	—
(101):(140)	74° 10'*	—	—
(101):($\bar{1}01$)	—	81° 13'	81° 16'
(100):(111)	ca. 51° 20'	52° 8'	51° 57'
(140):(111)	ca. 57° 42'	56° 0.5'	—
(010):(111)	—	70° 35'	71° 10'

Die Krystalle sind tafelig nach $\{010\}$ mit pyramidalen Endigung, jedoch nur einseitig ausgebildet. $\{010\}$ und $\{140\}$ sind vorherrschend. Die Identität der Krystalle mit den von Hintze gemessenen ist zweifelhaft.

Die Stellung der 4 Bromatome kann demnach in Anbetracht des Umstandes, dass, wegen der leichten Rückbildung des Dipentens aus dem Tetrabromid bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub, je zwei an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sein müssen, nur eine von folgenden drei sein:

1, 2, 3, 4; 1, 2, 4, 5; 1, 2, 4, 8.

Es sind demnach folgende drei Formeln für das Dipententetrabromid und für das Dipenten möglich.



Das Kohlenstoffatom (4) ist, wie man aus diesen Formeln sieht, bei der Gegenwart der doppelten Bindung Δ^1 ein merkwürdiger Punkt,

indem von ihm aus drei Wege gehen, welche zu drei verschiedenen doppelten Bindungen führen, nämlich zum Kohlenstoffatom 3) oder 5) oder 8).

Die Beantwortung der Frage, welche von diesen drei Formeln dem Dipenten zukommt, kann entweder direct oder durch Ausschliessung geschehen. Im Folgenden ist der Beweis geliefert, dass die dritte Formel dem Dipenten nicht zukommt, sodass man die Auswahl zwischen den beiden ersten hat.

Zweiter Abschnitt.

$\Delta^{1,4(6)}$ -Terpadien, identisch mit Terpinolen.

Wenn man die Formel des $\Delta^{1,4(6)}$ Terpadiens in der obigen Tabelle betrachtet, so ergibt sich, dass dieselbe eine cyclische und eine hemicyclische Doppelbindung enthält. Da die hemicyclische Bindung zugleich eine tertiär-tertiäre Bindung ist, kam ich schon vor längerer Zeit auf den Gedanken, die tertiär-tertiäre Doppelbindung an einer möglichst einfachen Substanz zu studiren¹⁾, um dann vorkommenden Falls ihr Vorhandensein in einem ungesättigten Derivat des Terpens constatiren zu können. Das Ergebniss dieses Versuches war ein überraschend günstiges.

Die einfachste Substanz, welche eine tertiär-tertiäre Doppelbindung enthält, ist das symmetrische Tetramethyläthylen. Da die Methoden zur Darstellung dieses Körpers, welche Eltekow und Pawlow²⁾ beschrieben haben, sehr umständlich sind, ging ich vom Pinakon aus, verwandelte dies durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in das schon von Pawlow beschriebene Dibromid des Tetramethyläthylens, und isolirte daraus mittels Eisessig und Zinkstaub das Tetramethyläthylen. Hr. Prof. Thiele hatte darauf die Güte, auf meinen Wunsch die Darstellungsmethode des Tetramethyläthylens auszuarbeiten, und die Wirkung des Nitrosochlorids auf den Kohlenwasserstoff zu untersuchen. Er fand, wie aus der nachfolgenden Mittheilung ersichtlich ist, dass das Tetramethyläthylen sich bei der Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure sofort in ein krystallinisches, prächtig blaues Nitrosochlorid verwandelt, welches sich nicht nur durch die Farbe von den bisher bekannten Nitrosochloriden der Terpenöle unterscheidet³⁾, sondern auch durch sein

¹⁾ Vergl. die dritte Mittheilung, diese Berichte 26, 2563.

²⁾ Ann. d. Chem. 196, 124.

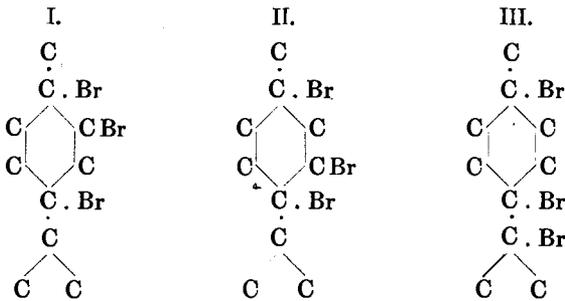
³⁾ Wallach hat ganz vor Kurzem, Ann. d. Chem. 277, 153, eine in diese Klasse gehörige Nitrosochloridverbindung des $C_{10}H_{16}O$ aus Dihydrocarveol beobachtet. Er sagt darüber aber nur: »Mit Nitrosochlorid vereinigt sich der Körper zu einer tiefblau gefärbten Flüssigkeit, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte«.

chemisches Verhalten. Es zerfällt nämlich schon beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol in die Componenten und gleicht darin den lockeren sogen. Molecularadditionsproducten der Halogene. Hierdurch war also ein ausgezeichnetes Mittel gefunden, um die tertiär-tertiäre Doppelbindung zu erkennen, und es handelte sich zur Erreichung eines sicheren Standpunktes nur darum, ein solches Terpen-derivat aufzufinden, welches eine krystallisierende blaue Nitrosochlorid-Verbindung liefert. Dies wurde auf folgendem Wege erreicht.

Wallach hat durch Bromirung des 1, 4-Dibromterpens ein bei 110° schmelzendes Tribromid erhalten. Dieses liefert, wie weiter unten beschrieben ist, bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub das Acetat eines Terpenols. Die Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf gebromte Derivate kann ferner nach meinen Untersuchungen in vier verschiedenen Weisen verlaufen:

- I. Bei zwei benachbarten Bromatomen:
 1. Zwei Bromatome werden unter Bildung einer Doppelbindung eliminiert.
- II. Bei einzelstehenden Bromatomen:
 2. Das Brom wird durch Wasserstoff ersetzt.
 3. Bromwasserstoff wird abgespalten.
 4. Aus dem Bromid wird ein Acetat gebildet.

Wenn daher aus Wallach's Tribromid ein Terpenolacetat entsteht, so müssen mindestens zwei Bromatome benachbart sein. Hiernach sind für das Tribromid drei Formeln denkbar:



Nur die Formel III führt durch Entbromung zu einem Derivat mit einer tertiär-tertiären Doppelbindung. Da nun Wallach's Tribromid bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig zu einem Terpenol-acetat führt, welches ein krystallisierendes blaues Nitrosochlorid liefert, so entspricht es der Formel III.

$\Delta^4(8)$ -Terpen-1-olacetat.

30 g Tribromid wurden mit 200 g Eisessig übergossen und unter sehr guter Kühlung mit Eis durch allmähliches Eintragen von 30 g

Zinkstaub reducirt. Man muss hierbei fortwährend umschütteln und so stark abkühlen, dass immer ein Theil der Essigsäure gefroren ist, weil sonst viel Condensationsproducte entstehen. Verfährt man dagegen nach obiger Vorschrift, so verläuft die Reaction beinahe quantitativ. Als nach einer halben Stunde eine Probe sich als bromfrei erwies, wurde abfiltrirt, mit Wasser verdünnt, mit Soda annähernd neutralisirt und mit Aether mehrmals extrahirt. Die durch Soda von aller Essigsäure befreite ätherische Lösung hinterliess nach dem Entfernen des Aethers eine Flüssigkeit, welche bei 17 mm Druck zum grössten Theil zwischen 110 und 120° übergang. Daneben hatten sich nur minimale Mengen von Kohlenwasserstoffen und Condensationsproducten gebildet. Die Ausbeute betrug 80 pCt. der Theorie. Bei der Verseifung liefert das Acetat ein neues Terpenol.

$\Delta^4(8)$ -Terpen-1-ol.

Das Acetat wurde mit überschüssigem alkoholischen Kali durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift. Beim Verdünnen und Abkühlen der Flüssigkeit schieden sich lange Nadeln aus, welche zur Reinigung aus Aether umkrystallisirt wurden, woraus die Substanz in dicken Prismen vom Schmelzpunkt 69—90° auskrystallisirt. Das neue Terpenol besitzt denselben Geruch nach *Ledum palustre* wie das feste Terpenol von Schimmel, ist aber leicht von demselben zu unterscheiden, da dieses bei 35° schmilzt. Dieser schöne Körper ist leicht flüchtig, destillirt unzersetzt und verhält sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wie die anderen Terpene.

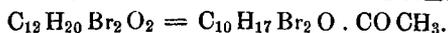
Dibromid des $\Delta^4(8)$ -Terpen-1-ols (4.8-Dibromterpen-1-ol).

Wird dargestellt durch Eintragen der berechneten Menge Brom in eine alkohol-ätherische Lösung des Terpenols. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt es in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115° aus.

Dibromid des $\Delta^4(8)$ -Terpen-1-olacetats.

Verfährt man in gleicher Weise mit dem Acetat, so erhält man glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 103°.

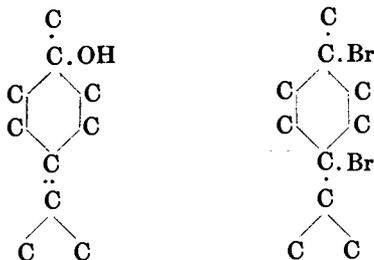
Die Analyse dieser Substanz führte zu der Formel:



Analyse: Ber. Procente: C 40.45, H 5.62, Br 44.94.
Gef. » » 40.20, » 5.89, » 44.78.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Terpenol und sein Acetat.

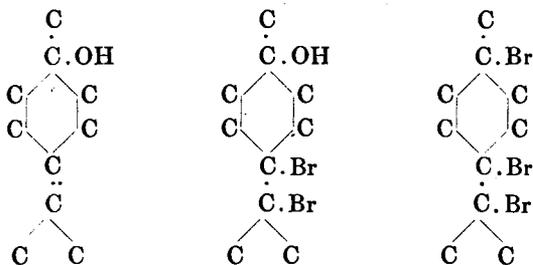
Beide Substanzen geben mit grösster Leichtigkeit mit Eisessig-Bromwasserstoff das trans-1.4-Dibromterpan (Dipentendihydrobromid) vom Schmelzpunkt 64° und verhalten sich daher genau so wie die beiden bekannten Terpene:



Es folgt daraus der wichtige Satz, dass bei der Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung Δ^4 (8) das Brom an den im Ring befindlichen Kohlenstoff 4) tritt.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Dibromide des Terpenols und seines Acetats.

Beide Substanzen geben ebenfalls mit Leichtigkeit beim Zusammenbringen mit Eisessig-Bromwasserstoff das 1.4.8-Tribromid von Wallach, also die Substanz, von welcher ausgegangen wurde. Dies dient zum Beweis, dass im Laufe der geschilderten Reactionen keine Veränderungen stattgefunden haben.

 $\Delta_{4(8)}$ -Terpen-1-ol.

Dibromid.

Tribromid von Wallach.

Das so erhaltene Tribromid zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt 110° und war in jeder Beziehung mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Nitrosochlorid des Δ^4 (8)-Terpen-1-olacetats.

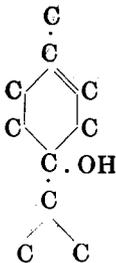
Versetzt man die Lösung des Terpenolacetats in alkoholischer Salzsäure nach der von Thiele gegebenen Vorschrift mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit sofort rein blau und wird nur dann grün, wenn ein Ueberschuss von Natriumnitrit eingetragen wird. Auf Zusatz von Eis scheiden sich blaue Oeltropfen aus, die schwerer als Wasser sind und sehr bald zu blauen Krystallen erstarren, welche unter dem Mikroskop als schön ausgebildete Prismen erscheinen. Die blaue Farbe tritt nur in dickeren Schichten hervor.

Die Substanz wird am besten durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser gereinigt. Man erhält sie so in spitzigen, himmelblauen, atlasglänzenden Blättern, vom Schmelzpunkt 82° .

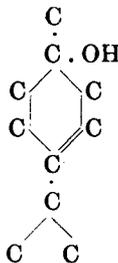
Die Substanz ist viel weniger flüchtig als das Nitrosochlorid des Tetramethyläthylens. Wie dieses zerfällt sie beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol unter Entfärbung in die Componenten. Gegen Bromwasserstoff-Eisessig verhält sie sich indessen verschieden. Beide Nitrosochloride lösen sich darin mit brauner Farbe, die Verbindung des Tetramethyläthylens wird dabei nicht verändert, das Nitrosochlorid des Terpenolacetats scheidet dagegen nach kurzem Stehen eine reichliche Menge von farblosen Krystallen aus, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. Aus der Verschiedenheit im Verhalten geht hervor, dass der im Terpenol befindliche Ring bei dieser Reaction theilhaftig sein muss.

Die vollständige Uebereinstimmung in der Bildung und im Verhalten der Nitrosochloride des Tetramethyläthylens und des Terpenolacetats beweist, dass im letzteren eine tertiär-tertiäre Doppelbindung enthalten sein muss. Da diese in einem Terpenderivat nur einmal und zwar zwischen den Kohlenstoffatomen 4) und 8) vorkommen kann, ist die Stellung der doppelten Bindung im neuen Terpenol festgestellt. Die Stellung der Hydroxylgruppe ergibt sich aus dem Umstände, dass das Terpenol 1, 4-Dibromterpan giebt.

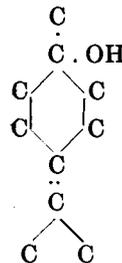
Da ferner nach den in der dritten Mittheilung beschriebenen Versuchen für das flüssige Terpenol nur die Wahl zwischen den beiden Formeln Δ^4 -(⁶)-Terpen-1-ol und Δ^3 -Terpen-1-ol bleibt, so ist damit auch die Constitution des flüssigen Terpenols (Fliedergeruch von Schimmel) festgestellt.



Festes Terpenol
von Schimmel



Flüssiges Terpenol
von Schimmel



Neues Terpenol

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch das Terpenol selbst ein festes, blaues Nitrosochlorid liefert, welches aber nicht näher untersucht wurde.

Abspaltung von Wasser aus dem Δ^4 (⁸)-Terpen-1-ol.

Dieses Terpenol spaltet beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, ebenso wie die beiden anderen, sofort Wasser ab unter Bildung von Terpadienen.

Da Wallach die Beobachtung gemacht hat, dass die Säuren hierbei zugleich eine Umlagerung der ursprünglich entstandenen Terpadiene bewirken, wurden Bedingungen aufgesucht, unter denen die Wasserabspaltung in einem alkalisch reagirenden Medium vor sich geht.

Erhitzt man das Δ^4 (⁸)-Terpenolacetat mit Chinolin bis zum Siedepunkt des letzteren, so destillirt ein Terpentinöl über, welches krystallisirende Bromide liefert. Da die Beobachtung lehrte, dass bei längerem Erhitzen die Beschaffenheit der Bromide sich änderte, wurde so verfahren, dass das entstandene Terpentinöl möglichst kurze Zeit mit dem heißen Chinolin in Berührung blieb.

Ein Theil Terpenolacetat wurde in 5 Th. siedendes Chinolin eingetropt, wobei Sorge getragen wurde, dass das Chinolin nur ganz langsam mit den Terpentinöldämpfen übergang.

Das Destillat wurde mit Schwefelsäure von dem Chinolin befreit und nach dem Trocknen über Kali über Natrium fractionirt. Das Product zeigte einen Siedepunkt von circa 183—186°, und gab mit Eisessigbromwasserstoff das *trans*-1,4-Dibromterpan.

Beim Versetzen der alkohol-ätherischen Lösung des Terpentinöls mit 2 Atomen Brom bildete sich ein unbekanntes, in schönen langen Prismen krystallisirendes Bromid vom Schmp. 69—70°, welches sich bei der Analyse als ein Dibromid erwies. Durch Anwendung von 4 Atomen Brom entstanden Producte, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 110° und 118° gefunden wurde. Beim Umkrystallisiren konnten diese in Form von Blättchen erhalten werden, welche von Hrn. Dr. Villiger als identisch mit dem Tetra-bromide des Terpinolens von Wallach erkannt wurden.

In Folge dessen wurde das Terpinolen nach Wallach's Methode durch Erhitzen von krystallisirtem Terpeneol von Schimmel mit 30proc. Oxalsäurelösung dargestellt und in alkoholischer Lösung mit 2 Atomen Brom versetzt. Es schieden sich hierbei in der That dieselben Prismen vom Schmp. 69—70°, wenn auch nur in geringer Menge, ab.

Als dieses Dibromid in alkoholisch-ätherischer Lösung weiter bromirt wurde, bildeten sich in reichlicher Menge die bei 118° unter Gasentwicklung schmelzenden Blättchen des von Wallach beschriebenen Terpinolentetrabromides. Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass sich beim Erhitzen des Δ^4 (⁸)-Terpen-1-olacetates mit Chinolin Terpinolen bildet.

Constitution des Terpinolens und seines Dibromides.

Da die Darstellung des Terpinolens nach Wallach's Methode leichter ist, als nach der oben beschriebenen, wurde die erstere benutzt, aber in folgender Weise abgeändert.

Wallach hat beobachtet, dass die Menge des gebildeten Terpinolens mit der längeren Dauer der Einwirkung der Oxalsäure abnimmt. Deshalb wurde das geschmolzene Terpenol unter gleichzeitigem Durchströmen von Wasserdampf in die kochende Oxalsäurelösung eingetropf. Wenn man den Zufluss des Terpenols so regulirt, dass in der Minute ein Gramm eintropft, so ist die Zersetzung desselben so gut wie vollständig, während das Terpentinöl sofort der schädlichen Einwirkung der Oxalsäure entzogen wird. Das so erhaltene Terpentinöl wurde dann fractionirt, wie es Wallach gethan, später wurde indessen bemerkt, dass hierbei viel Terpinolen verändert wird, weshalb die Fractionirung im Vacuum vorgenommen wurde.

Bei der Darstellung des Tetrabromides nach Wallach durch Bromiren in alkohol-ätherischer oder Eisessiglösung wurde die unliebsame Erfahrung gemacht, dass diese Operation in einigen Fällen gelang, während in anderen Fällen nur ein Oel gebildet wurde. Ganz sicher gelingt die Darstellung, wenn man, wie Hr. Villiger gefunden hat, das Terpentinöl mit gleichen Theilen Amylalkohol und dem doppelten Aether vermischt und dann das Brom unter Abkühlen einträgt. Es scheidet sich das Tetrabromid bei Anwendung von Mengen bis zu 10 gr in dem Maasse wie der Aether verdunstet — man giesst die Flüssigkeit in eine Schale — fast sofort in sehr voluminösen Blättchen ab.

Aus diesem Tetrabromid kann man nun reines Terpinolen gewinnen, wenn man es mit Eisessig übergiesst und unter starker Abkühlung Zinkstaub einträgt. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Extrahiren mit Aether, Behandlung mit kohlen-saurem Natron, erhält man nach dem Verjagen des Aethers das Terpinolen als eine Flüssigkeit, die sich nicht ohne Veränderung destilliren lässt. Als eine Probe 10 Minuten bis zum Sieden erhitzt wurde, war sie ganz dickflüssig geworden und gab beim Bromiren in Amylalkohol nur Oel und keine Krystalle, während das nicht destillirte Terpinolen eine äusserst reichliche Krystallisation lieferte. Im Vacuum siedet es unverändert bei 75° unter 14 mm Druck. Unter gewöhnlichem Druck wurde der Siedepunkt bei 183—185° corr. gefunden.

Dieses nahezu reine Terpinolen wurde nun in alkoholisch-ätherischer Lösung mit 2 Atomen Brom versetzt.

Beim Verdunsten erhielt man eine fast feste, aus den schönen Prismen des Dibromides bestehende Masse. Als diese in Eisessig gelöst und mit Eisessigbromwasserstoff versetzt wurde, erstarrte die

Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallblättchen, die sich bei der Untersuchung als das von Wallach entdeckte gebromte Dipentendihydrobromid, 1.4.8.Tribromterpan, erwiesen. Es konnte dies mit Leichtigkeit nachgewiesen werden, da die Blättchen zunächst nach der Behandlung mit Essigäther und Methylalkohol nach Wallach's Vorschrift den Schmelzpunkt des Tribromides von 110° zeigten. Viel beweisender als der Schmelzpunkt ist die Ueberführung in das blaue Nitrosochlorid des $\Delta^4(8)$ -Terpen.1.olacetates, Schmelzpunkt 82° , nach der früher beschriebenen Methode. 0.3 g des Dibromides — so ausserordentlich schön sind diese Reactionen — genügten, um den Nachweis mit aller Sicherheit zu führen. Das Dibromid wurde mit Eisessig und Eisessigbromwasserstoff in das Tribromid übergeführt, dies mit Eisessig und Zinkstaub in das Terpenolacetat verwandelt, welches endlich bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure und Natriumnitrit die bekannte blaue, so schön krystallisierende Nitrosochloridverbindung lieferte. Hierdurch ist die Constitution des Terpinolens mit derselben Sicherheit festgestellt, wie die irgend einer von den bekanntesten organischen Verbindungen. Es ist dies zugleich auch der erste Fall, dass die Constitution eines Terepentinöls festgestellt ist.

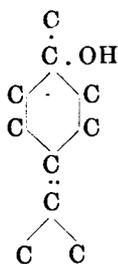
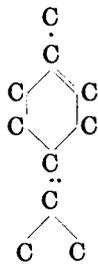
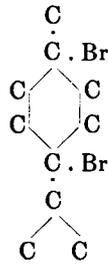
Ableitung der Formel des Terpinolens und seines Dibromides.

Die Formel des $\Delta^4(8)$ -Terpen.1.olacetates ist oben festgestellt worden, ebenso die des 1.4.8.Tribromides, da dieses in das Acetat verwandelt und aus dem Acetat wieder regenerirt werden kann. Wenn das Terpinolen ohne Verschiebung der doppelten Bindung aus dem Acetat entsteht, so muss, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, das Terpinolen mit Bromwasserstoff 1.4-Dibromterpan geben, was auch der Fall ist. Die Addition von 2 Bromatomen kann in doppelter Weise vor sich gehen, indem entweder $\Delta^1.4.8$.Dibromterpen oder $\Delta^4(8).1.2$ -Dibromterpen gebildet wird. In ersterem Fall würde durch Addition von Bromwasserstoff 1.4.8.Tribromterpan regenerirt werden, im zweiten müsste ein dem festen Terpenol von Schimmel entsprechendes Tribromid 1.2.4.Tribromterpan entstehen. Da nun das 1.4.8.Tribromid zurückgebildet wird, so ist das Dibromid ein $\Delta^1.4.8$.Dibromterpen. Da ferner das Terpinolen mit Bromwasserstoff das 1.4-Dibromterpan und mit 2 Atomen Brom ein Dibromid liefert, welches bei der Behandlung mit Bromwasserstoff 1.4.8.Tribromterpan regenerirt, so findet bei der Abspaltung von Essigsäure aus dem $\Delta^4(8)$ -Terpen.1.olacetat keine Wanderung der Doppelbindungen statt und es ist daher das Terpinolen das $\Delta^{1.4(8)}$ -Terpadien.

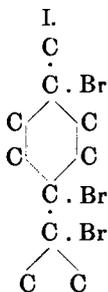
In der folgenden Tabelle ist der Zusammenhang der einzelnen Glieder der Terpinolengruppe durch Formeln erläutert:

Terpinolengruppe.

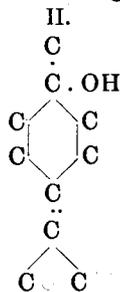
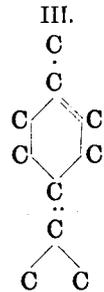
Verhalten gegen Bromwasserstoff.

 $\Delta^{4(8)}$ -Terpen-1-ol.Terpinolen
 $\Delta^{1,4(8)}$ -Terpadien.Dihydrobromid d. Dipentens
1.4-Dibromterpan.

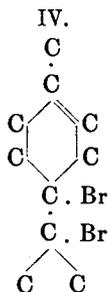
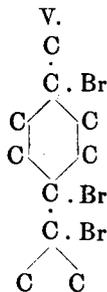
1.4.8-Tribromid als Anfangs- und Endpunkt der Umwandlungen.



1.4.8-Tribromid.

 $\Delta^{4(8)}$ -Terpen-1-ol.

Terpinolen.

Terpinolendibromid
 $\Delta^{1,4,8}$ -Dibromterpan.

1.4.8-Tribromterpan.

Dritter Abschnitt.

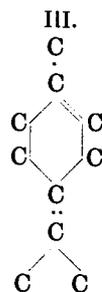
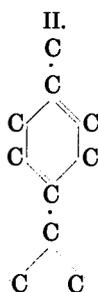
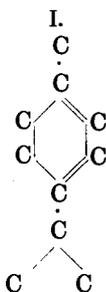
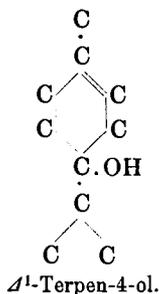
Constitution des Dipentens.

Die Entstehung des Dipententetrabromids durch Bromirung des 1, 2, 4-Tribromterpans beweist, dass ersteres die vier Bromatome nur in folgenden drei Stellungen enthalten kann:

1, 2, 3, 4; 1, 2, 4, 5; 1, 2, 4, 8.

Da die Stellung 1, 2, 4, 8 dem Terpinolentetrabromid zukommt, so kann das Dipententetrabromid nur den beiden ersten Formeln entsprechen.

Wenn man die Bildung des Dipentens durch Wasserabspaltung aus dem festen Terpenol von Schimmel, Δ^1 -Terpen-4-ol, betrachtet, so ergibt sich, dass dabei, abgesehen von Wanderungen der doppelten Bindungen, drei Terpadiene entstehen können, welche den drei Tetrabromiden entsprechen, die als Bromierungsproducte des 1, 2, 4-Tribromterpens der Theorie nach möglich sind.



Terpinolen.

In Bezug auf die Frage, in welcher von den drei Richtungen die Wasserabspaltung wahrscheinlich ist, kann nach den Erfahrungen, die beim Studium der Hydroterephtal- und Hydrophtalsäuren gemacht worden sind, Folgendes gesagt werden.

Bei sonst gleichen Umständen findet die Abspaltung im Ringe leichter statt als in offenen Ketten. Da andererseits tertiär gebundener Wasserstoff unter gleichen Umständen immer leichter abgespalten wird als secundärer, so erscheint der tertiäre Wasserstoff des Kohlenstoffatoms 8) ebenso beweglich wie die secundären der Kohlenstoffatome 3) und 5). Ferner ist constatirt, dass eine doppelte Bindung die andere anzieht. Da nun die Verhältnisse der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen 3) und 5) ganz gleiche sind, die doppelte Bindung Δ^1 aber eine Anziehungskraft auf eine zweite von 4) aus entstehende Doppelbindung nach dem Kohlenstoffatom 3) hin ausübt,

so erscheint die Entstehung der Doppelbindung zwischen 4) und 5) weniger wahrscheinlich als derjenigen zwischen 4) und 3). Als etwa gleichbegünstigte Stellungen erscheinen demnach die doppelten Bindungen zwischen 3) und 4) sowie zwischen 4) und 8).

Demnach werden aus dem Δ^1 -Terpen-4-ol durch Wasserabspaltung nur die $\Delta^{1,3}$ - und $\Delta^{1,4(8)}$ -Terpadiene gebildet werden können. In der That entstehen nun auch nach Wallach's Beobachtungen aus diesem Terpenol nur zwei Terpadiene¹⁾, welche der Bedingung, dass keine Wanderung der doppelten Bindung stattgefunden hat, genügen, nämlich das Terpinolen und das Dipenten. Das dritte Terpadien, welches aus dem Terpenol entsteht, das Terpinen, liefert nämlich mit Bromwasserstoff nicht das 1,4-Dibromterpan und genügt daher der obigen Bedingung nicht. Das Dipenten ist daher das $\Delta^{1,3}$ -Terpadien.

In Bezug auf die Bedingungen, unter denen einmal Terpinolen und ein anderes Mal Dipenten gebildet wird, kann ich Wallach's Meinung nicht theilen, welcher annimmt, dass Terpinolen immer zuerst gebildet und nur bei Anwendung hoher Temperaturen umgelagert wird. Das Acetat des krystallisirten Terpenols von Schimmel liefert bei der Destillation mit Chinolin Dipenten. Da nun das Acetat des $\Delta^{4(8)}$ -Terpen-1-ols Terpinolen giebt, so kann die Entstehung des Dipentens nicht der hohen Temperatur zugeschrieben werden. Ich glaube, dass aus dem krystallisirten Terpenol von Schimmel in alkalischer Flüssigkeit Dipenten, in saurer Terpinolen gebildet wird, und dass das Kaliumbisulfat bei Wallach's Versuch wie eine alkalisch reagirende Substanz im Gegensatz zur Schwefelsäure und Oxalsäure gewirkt hat.

Dass Wallach andererseits Recht hat, wenn er das Auftreten des Terpinens bei der Destillation des Δ^1 -Terpen-4-ols mit Oxalsäure der umlagernden Wirkung der Säure zuschreibt, geht daraus hervor, dass auch das $\Delta^{4(8)}$ -Terpen-1-ol, welches mit Chinolin destillirt Terpinolen liefert, bei der Behandlung mit heisser Oxalsäurelösung viel Terpinen neben wenig Terpinolen erzeugt.

Die einzige Reaction, welche gegen die aufgestellte Formel des Dipentens zu sprechen scheint, ist die von Wallach beobachtete Bildung des Dipententetrabromids bei der Behandlung des von ihm als Monobromisocymol²⁾ betrachteten Körpers mit Bromwasserstoff. Nun giebt aber Wallach den Siedepunkt dieses Körpers auf 140 bis 145° bei 13—15 mm Druck an. Ein Monobromid müsste indessen bei so niedrigem Druck bei 100—105° sieden. Ich glaube daher, dass

¹⁾ Wallach sagt Ann. d. Chem. 275, 109: »Das krystallisirte Terpeneol bildet also das vorzüglichste Material für Gewinnung von Dipenten und Terpinolen.«

²⁾ Ann. d. Chem. 264, 16.

sein Monobromisocymol ein durch hochsiedende sauerstoffhaltige Verbindungen verunreinigtes Dibromdipenten gewesen ist, welches mit Bromwasserstoff leicht das Tetrabromid liefern könnte.

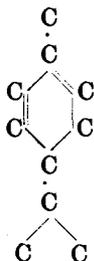
Vierter Abschnitt.

Die Constitution des Terpinens.

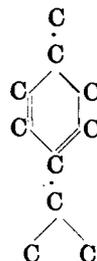
Da das Terpinen mit Bromwasserstoff nicht das 1, 4-Dibromterpan liefert, gehört es nicht zu den drei direct von Δ^1 -Terpen-4-ol ableitbaren Terpadienen.

Da es ferner stets als Endproduct der Einwirkung von Säuren auf andere Terpadiene auftritt, ist anzunehmen, dass wegen der gegenseitigen Anziehungen der Doppelbindungen diese in benachbarter Stellung sind.

Da endlich die benachbarte Stellung $\Delta^{1,3}$ dem Dipenten entspricht, so bleiben von cyklischen benachbarten Stellungen nur $\Delta^{1,5}$ und $\Delta^{3,5}$ übrig. Ich schliesse daraus, dass es zwei Terpinene giebt, von denen das der Stellung $\Delta^{1,5}$ entsprechende voraussichtlich einen höheren Siedepunkt haben wird als das andere, da Δ^1 -Terpen 70° höher siedet als Δ^3 -Terpen.



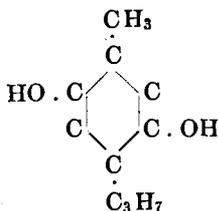
Höher siedendes Terpinen.



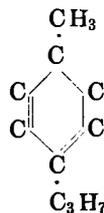
Niedriger siedendes Terpinen.

Diese Betrachtungen gewinnen besonderes Interesse, wenn man sich des synthetischen Terpadiens erinnert, welches ich vor einem Jahre ¹⁾ aus Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureäther dargestellt habe. Als Ausgangspunkt diente der Methylisopropylehinit. Ich erwartete damals analog meinen Erfahrungen über die Hydroterephtal-säuren ein $\Delta^{1,4}$ -Terpadien zu erhalten, welches mit Bromwasserstoff das Dipentendihydrobromid geben müsste, und war sehr erstaunt, einen Terpinen ähnlichen Kohlenwasserstoff zu bekommen, der aber wegen seines niedrigeren Siedepunktes nicht Terpinen sein konnte. Jetzt liegen diese Verhältnisse ganz klar. Bei der Bildung der beiden doppelten Bindungen überwiegt im Terpentinöl die Anziehung der Doppelbindungen zu einander die Anziehung der Seitenketten, es bildet sich ein Terpinen und zwar das niedriger siedende $\Delta^{3,5}$ -Terpinen:

¹⁾ Diese Berichte 26, 233.



Methylisopropylchinit

 $\Delta^{3,5}$ -Terpadien.

Dass gerade dieses Terpinen gebildet wird, erklärt sich durch den Umstand, dass das leichter bewegliche Wasserstoffatom 4) zuerst entfernt wird. Die so entstandene doppelte Bindung Δ^3 zieht dann die zweite später auftretende unter Bildung des $\Delta^{3,5}$ -Terpadiens an.

Beziehungen zwischen optischer Activität und chemischer Constitution.

Nach den Resultaten der obigen Untersuchung enthält das Dipenten keinen asymmetrischen Kohlenstoff nach der Definition von Lebel und van't Hoff, und ist doch die racemische Verbindung zweier enantiomorpher Substanzen.

Da das Dipenten das erste Beispiel dafür ist, dass die Lebel und van't Hoff'sche Lehre einer Erweiterung bedarf, wäre es voreilig, eine Theorie aufzustellen. Man kann daher nur sagen: »Die optische Activität des Limonens beruht auf einer Asymmetrie des Moleküls, welche nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der Lebel und van't Hoff'schen Lehre gebunden ist«.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Villiger, der an mehreren Stellen fördernd in den Gang der Untersuchung eingegriffen hat, für seine treffliche Hülfe meinen besten Dank.

79. Johannes Thiele: Ueber Tetramethyläthylennitrosochlorid (2-Chlor-3-nitroso-2,3-dimethylbutan).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Darstellung von Pinacon, Tetramethyläthylenbromid, Tetramethyläthylen.

Das zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs nöthige Pinacon wurde nach der Vorschrift von Friedel¹⁾ aus Aceton durch Reduction mit Natrium dargestellt. Um die bald eintretende lästige Ausscheidung

¹⁾ Jahresberichte 1873, 340.