

werden über derartige Versuche später berichten. Unsere heutige Mittheilung sei mit einer Gegenüberstellung der Eigenschaften beider Phosphorsulfidmodificationen geschlossen:

	Gewöhnliches Pentasulfid	Leichter schmelzendes Pentasulfid
Darstellung	Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohsulfides aus heissem Schwefelkohlenstoff.	Durch schnelle Condensation der Dämpfe des gewöhnlichen Sulfides, Auslaugen mit kaltem Schwefelkohlenstoff und Krystallisation der Lösung.
Aussehen	Hellgelbe Krystalle, an der Luft ziemlich beständig.	Weissliche Krystalle, an der Luft stark Schwefelwasserstoff entwickelnd.
Löslichkeit in siedend. Schwefelkohlenstoff	1 : 195	1 : 30 <sup>1)</sup>
Dichte	2.03	2.08
Schmelzpunkt	275—276°	Bei 255° grösstentheils, bei 275° ganz geschmolzen.
Molekulargew. in siedend. Schwefelkohlenstoff	444, d. h. P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> .	ca. 360, d. h. zwischen P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> u. P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> .

#### 480. T. Amenomiya: Zur Constitution des Terpinens.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

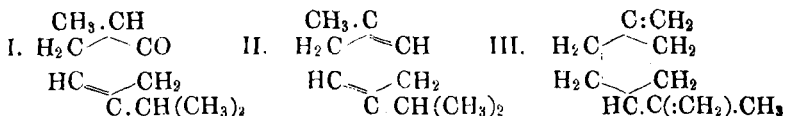
(Eingegangen am 26. Juli 1905.)

Ueber das Terpinen ist schon viel gearbeitet worden, ohne dass bisher nähere Schlüsse auf seine Constitution gezogen werden konnten. Das einzige krystallisirte Derivat des Terpinens, welches sich zum Abbau dieser Verbindung eignet, ist das Terpinennitrosit. Wallach<sup>2)</sup> hat durch Reduction desselben mit Natrium und Alkohol neben einem Amin ein ungesättigtes Keton C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O erhalten, welches nach seiner Angabe von allen bekannten Ketonen C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O verschieden ist. Aus diesem Ergebniss schloss Harries<sup>3)</sup>, dass dasselbe kein  $\alpha,\beta$ -unge-

<sup>1)</sup> Die Lösung dieser Modification ist bei gleicher Concentration viel heller gelb als die des gewöhnlichen Sulfides, also von ihr unzweifelhaft physikalisch verschieden.

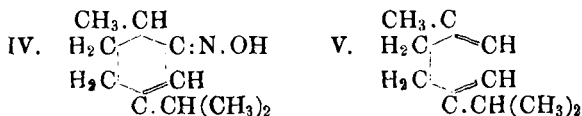
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 313, 361 [1900].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1169 [1902].

sättigtes Keton sein könnte und aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel I haben müsste. Daraus liesse sich für das Terpinen selbst



die Formel II eines  $\Delta^{1,4}$ -*p*-Menthadiens, die schon von v. Baeyer früher aufgestellt war, ableiten. Semmler<sup>1)</sup> glaubte hingegen aus dem Verhalten des Terpinennitrosits gegen Alkali darauf schliessen zu sollen, dass ihm die Formel II zukäme.

Ich habe in einer früheren kurzen Mittheilung<sup>2)</sup> gezeigt, dass Terpinennitrosit bei der Behandlung mit Salpetersäure in einen schön krystallisirten Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ , Terpinennitronitrosit, übergeht und nachgewiesen, dass in diesem Product eine bewegliche Nitrogruppe (wahrscheinlich als Nitrit  $\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ ) vorhanden sein müsse. Reducirt man dieses Oxydationsproduct mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung und treibt nachher Wasserdampf hindurch, so erhält man einen krystalinischen Körper, der sich als Carvenonoxim (IV) identificiren liess.



Hiernach könnte es scheinen, als wenn das Terpinen das zugehörige Carvenen (V) sein müsste. Indessen muss man berücksichtigen, dass durch die Behandlung des Terpinennitrits mit Salpetersäure eine Wanderung der Doppelbindung von  $\Delta^4$  nach  $\Delta^3$  vor sich gegangen sein kann.

Mit Sicherheit scheint aber dadurch doch bewiesen zu sein, dass eine Doppelbindung im Terpinen sich in  $\Delta^1$ -Stellung befindet. Es wurde nun versucht, aus Terpinennitrosit selbst durch Reduction mit Zinkstaub in neutraler Lösung Carvenonoxim zu erhalten, um zu sehen, ob das Terpinennitrosit und der Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$  dasselbe Kohlenstoffgerüst in Bezug auf die Stellung der Doppelbindungen enthielten. Hierbei wurde in der That gefunden, dass auch aus Terpinennitrosit Carvenonoxim gewonnen werden kann. Indessen ist die Menge so gering, dass sie auch als ein Product der Umlagerung bei der Reduction angesehen werden könnte. Direct ist daher die Formel von Harries noch nicht umgestossen worden. Immerhin legt dieses Resultat den Versuch nahe, auf synthetischem Wege das Carvenen aus

1) Diese Berichte 34, 715 [1901].

2) Diese Berichte 38, 2022 [1905].

Carvenon zu bereiten<sup>1)</sup> und festzustellen, ob es mit dem Terpinen identisch ist.

#### Carvenon-oxim aus Terpinen-nitronitrosit.

Wenn 5 g Terpinennitronitrosit, 15 g Zinkstaub und 50 ccm 75-procentiger Alkohol zum Sieden erhitzt werden, so beginnt eine stürmische Reaction unter Entwicklung von Salpetrigsäuredämpfen. Nach einigen Minuten wird nochmals erhitzt und dann filtrirt. Beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser wird ein Syrup abgeschieden, der nach einiger Zeit erstarrt. Derselbe wird mit Wasserdampf destillirt und das übergelassene, krystallinisch erstarrende Oel gesammelt. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es rhombische Prismen vom Schmp. 91—92°.

0.1238 g Sbst.: 0.3266 g CO<sub>2</sub>, 0.1194 g H<sub>2</sub>O. — 0.1361 g Sbst.: 0.3598 g CO<sub>2</sub>, 0.1314 g H<sub>2</sub>O. — 0.1511 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 762.5 mm). — 0.1585 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 706.4 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>:N.OH. Ber. C 71.82, H 10.20, N 8.39.  
 Gef. » 71.95, 72.10, » 10.79, 10.64, » 8.19, 8.19.

Das Product erschien in Krystallform und Eigenschaften identisch mit dem von Wallach<sup>2)</sup> beschriebenen Carvenon-oxim. Durch Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure wurde aus diesem Oxim ein nach Kümmel riechendes Keton erhalten, dessen Semicarbazon wie dasjenige des Carvenons bei 204° schmolz.

#### Carvenon aus Terpinen-nitrosit.

Wenn man in der angegebenen Weise Terpinennitrosit selbst reducirt, scheidet das Filtrat vom Zinkstaub auf Zusatz von Wasser kein krystallisirendes Product ab.

Deshalb wurde das Filtrat fast bis zur Trockne eingedampft und der harzartige Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Schüttelt man das Reactionsproduct nunmehr mit Aether aus und verdunstet den Letzteren, so bleibt ein farbloser Syrup zurück, aus dem mit Wasserdampf ein nach Kümmel riechendes Keton gewonnen werden kann, das durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Semicarbazons als Carvenon identificirt wurde. Die Ausbeute war indessen sehr gering.

<sup>1)</sup> Vergl. Harries und Johnson, diese Berichte 38, 1832 [1905].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 110 [1893]; 286, 129 [1895].