

83. O. Wallach: Über Sabinen und dessen Beziehungen zum Terpinen.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. Januar 1907.)

I. Über die Molekularrefraktion des Sabinens.

In einer jüngst in den Annalen der Chemie erschienenen Abhandlung habe ich die Beziehungen des Sabinens zu den in der vorherstehenden Mitteilung besprochenen Verbindungen dargelegt.

Da das Sabinen im Sadebaumöl nicht rein, sondern als Gemengteil enthalten ist, so wurde der Kohlenwasserstoff sorgfältig herausfraktioniert und die Beobachtungen über die Eigenschaften der als Sabinen anzusprechenden Fraktion mit den Angaben verglichen, welche Semmler bezüglich des Kohlenwasserstoffs gemacht hat. Die Übereinstimmung war eine befriedigende, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Siedepunkt	d	n _D	α	M
Semmler:	162—166°	0.840	1.466	+ 63°	44.9
Wallach:	163—165°	0.842	1.4678	+ 67.5°	44.88

M berechnet für C₁₀H₁₆ $\bar{\rho} = 43.53$.

Dem Vergleich fügte ich hinzu¹⁾: »Auf die ganz abnorm hohe Molekularrefraktion des Sabinens habe ich schon neulich²⁾ aufmerksam gemacht«. In der letztzitierten Abhandlung hatte ich nämlich Veranlassung genommen, auf die Tatsache hinzuweisen, daß die von mir synthetisch gewonnenen Methenkohlenwasserstoffe eine etwas höhere Molekularrefraktion aufweisen als sich berechnet, und zum Vergleich das Sabinen herangezogen mit der Motivierung, daß auch »dessen Natur als Methenkohlenwasserstoff von Semmler sichergestellt ist«. Bei der Gelegenheit hatte ich mir allerdings erlaubt, in durchaus sachlicher Weise einen Irrtum Semmlers zu berichtigen.

Semmler hatte nämlich bezüglich der Molekularrefraktion des Sabinens gesagt³⁾:

»Es berechnet sich eine Molekularrefraktion = 44.9, welche zwischen einem Terpen mit einer Doppelbindung (44.4) und einem Terpen mit zwei Doppelbindungen (46.1) liegt.«

Dazu bemerkte ich⁴⁾: »Das beruht nun allerdings auf einem rechnerischen Versehen, denn für einen Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆ mit einer Äthylenbindung berechnet sich 43.53 (und nicht 44.4) und für einen solchen mit zwei Äthylenbindungen 45.24 (und nicht 46.1). Die gefundenen Werte für Sabinen stimmen

¹⁾ Ann. d. Chem. **350**, 163.

²⁾ ebenda **347**, 319.

³⁾ Diese Berichte **33**, 1464 [1900].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **347**, 319 [1906].

also viel besser auf einen Kohlenwasserstoff mit zwei, als auf einen solchen mit einer Äthylenbindung. Nichts destoweniger bleibt die auffallend hohe Molekularrefraktion des Sabinens, dessen Natur als Methenkohlenwasserstoff von Semmler sichergestellt ist, zu beachten, wenn sie zum Teil auch auf Rechnung anderer Verhältnisse zu setzen sein wird.«

Ein besonderer Hinweis auf den Semmler untergelaufenen Rechenfehler und den durch diesen veranlaßten, nicht ganz richtigen Schluß, schien mir deshalb zweckmäßig, weil sich jener Fehler nicht nur in der zitierten Abhandlung Semmlers aus dem Jahre 1900 befindet, sondern auch, samt einer nicht stimmenden Folgerung, in Semmlers 1906 erschienenenes »Handbuch« übergegangen ist. Dort (Band II, S. 288) giebt Semmler an:

»Für Sabinen: $MR = 44.9$, ber. für $C_{10}H_{16}^{\text{III}} = 44.4$. Aus diesen physikalischen Daten ergibt sich bereits, daß wir es wahrscheinlich mit einem bicyclischen ungesättigten Terpen zu tun haben, zumal wenn wir in Betracht ziehen, daß Moleküle mit einem Dreiring eine etwas anormale Molekularrefraktion zeigen, insofern als gewöhnlich ein Plus von 0.5–0.7 gefunden wird (vergl. Tanacetone).«

Wenn man die sich hier wiederfindende fehlerhafte Berechnung für $C_{10}H_{16}^{\text{III}} = 44.4$ zu Grunde legt, so stimmt allerdings alles ganz gut. Denn wenn man zu 44.4 das Inkrement für den Dreiring = 0.5 hinzurechnet, so ergibt sich 44.9, d. h. genau die Molekularrefraktion, die Semmler für Sabinen ermittelt hatte, in dem er eine Äthylenbindung und einen Dreiring annimmt. Wenn man aber für $C_{10}H_{16}^{\text{III}} = 43.53$ richtig einsetzt, so ergibt sich, selbst wenn man für den Dreiring das höhere Inkrement 0.7 addiert, nur **44.23**, während für Sabinen übereinstimmend von Semmler und mir ermittelt wurde **44.9**.

Daß ich unter diesen Umständen trotz Semmlers vorhergehenden Betrachtungen mich veranlaßt sah, die abnorm hohe Molekularrefraktion des Sabinens zu betonen — zu deren Erklärung ich l. c. zum ersten Mal auch das Vorhandensein einer semicyclisch gebundenen Methylengruppe im Sabinen heranzog — war wohl sehr berechtigt.

Wenn nun bei diesem klaren Sachverhalt Semmler jetzt sagt¹⁾:

»Zur Bemerkung Wallachs, die eine eventuelle (?) Richtigstellung enthalten soll, ist anzuführen, daß von mir bereits das Inkrement für den Dreiring, bzw. für konjugierte doppelte Bindung²⁾ hinzugerechnet wurde, was seinerzeit anzugeben vergessen wurde³⁾ . . .«,
so brauche ich dem wohl weiter nichts hinzuzufügen.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4418 [1906].

²⁾ Die Annahme, daß in Kohlenwasserstoffen enthaltene konjugierte Doppelbindungen ein Refraktionsinkrement veranlassen (wie das bei Ketonen zutrifft), findet meines Wissens in experimentellen Beobachtungen noch keine zuverlässige Stütze.

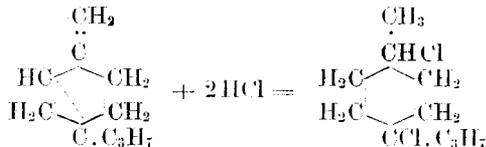
³⁾ Stimmt nicht, wie aus den mitgeteilten Zitaten hervorgeht.

II. Über das Verhalten des Sabinens gegen Chlorwasserstoff.

Das Verhalten des Sabinens gegen Halogenwasserstoff war bis dahin experimentell nur von Kondakow geprüft worden, und dieser war zu der Ansicht gelangt, daß dabei Dipentenverbindungen entstünden. Ich habe nun (l. c., S. 164) nachgewiesen, daß das ein Irrtum ist, daß Sabinen vielmehr bei der Behandlung mit Eisessig-Chlorwasserstoff eine so gute Ausbeute an dem bei 52° schmelzenden Terpinenbilydrochlorid liefert, daß der Kohlenwasserstoff als eines der besten Ausgangsmaterialien für dessen Gewinnung dienen kann. Vor Beschreibung meiner eigenen Versuche habe ich aus der neuesten Literatur — d. h. aus Semmlers eben erschienenem Handbuch der ätherischen Öle — das Wesentlichste zitiert, was dort über das Verhalten des Sabinens gegen Halogenwasserstoff aufgeführt wird, nämlich Bd. II, S. 293:

»Zur Identifizierung auf chemischen Wege ist zu bemerken, daß wir kein charakteristisches Halogen- bzw. Halogenwasserstoffadditionsprodukt des Sabinens besitzen« und II, S. 295: »Die Überführbarkeit des Sabinens in Derivate des Limonentypus konnte Kondakow im Jahre 1904 dartun, eine Reaktion, welche wegen der vielen dabei möglichen Invertierungen wenig durchsichtig ist.«

Da die Umsetzung des Sabinens mit Eisessig-Salzsäure schnell und bei niedrigerer Temperatur verläuft¹⁾, so habe ich angenommen, daß sie ohne Umlagerung, lediglich unter Lösung des Dreirings (oder Trioceanrings nach Semmlers Nomenklatur) sich vollzieht, und mir die Bemerkung erlaubt, daß der Vorgang:



ganz durchsichtig wäre (l. c., S. 164).

Gegen meine Ausführungen richtet nun Semmler eine lebhafte Polemik, aus der jemand, der meine Abhandlung nicht zur Hand hat, u. a. den Schluß ziehen muß, ich hätte gesagt, die Halogenwasserstoffverbindungen, die man aus Sabinen erhält, seien speziell für Sabinen charakteristische Verbindungen. Das konnte ich schon deshalb nicht sagen, weil ich ja gleichzeitig zeigte, daß man aus Thujen und aus Terpinen dieselben Verbindungen erhält. Ich habe lediglich, von den obigen Zitaten zur Beschreibung meiner eigenen Versuche übergehend, dies mit den Worten getan:

¹⁾ Siehe auch die vorhergehende Abhandlung.

»Das Verhalten des Sabinens gegen Halogenwasserstoff ist sehr charakteristisch.«

Das stimmt auch vollkommen. Semmler aber äußert (l. c., S. 4417):

»Trotz des Terpinendihydrochlorids vom Schmp. 51—52° besitzen wir zur Identifizierung des Sabinens nach wie vor kein charakteristisches Halogen- bzw. Halogenwasserstoffadditionsprodukt, da auch andere Kohlenwasserstoffe das gleiche Anlagerungsprodukt geben.

Die Einwendung (??) Wallachs (a. a. O., S. 164) fällt demnach vollkommen in sich zusammen, ebenso die Bemerkung desselben Forschers, daß der Vorgang bei Bildung des Dihydrochlorids vom Schmp. 52° ganz durchsichtig wäre.«

Was fällt nun wohl in sich zusammen, Semmlers Angriffe oder meine objektiven Bemerkungen?

Um auf das Experimentelle zurückzukommen, so habe ich in meiner Arbeit (S. 165) bereits erwähnt, daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf Sabinen neben festen auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Anteile entstehen, über die ich damals noch nichts Näheres mitteilte. Inzwischen hat auch Semmler Versuche über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Sabinen ausgeführt. Daß Semmlers Resultate sich nur teilweise mit meinen Beobachtungen decken, wird aus folgendem hervorgehen.

Semmler (l. c., S. 4420) leitet in eine Lösung von Sabinen in, wie er sagt, »absolutem« Äther bei -18° trockne Salzsäure ein. Nach 2 Stunden wird im Vakuum destilliert und ein (unter 10 mm) von $90-110^{\circ}$ siedendes Destillat erhalten, von dem ca. 70 % von $105-110^{\circ}$ übergangen. Letztere Fraktion erstarrte vollständig und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen Schmp. $53-54^{\circ}$. »Die niedrige Fraktion erstarrte z. T. ebenfalls, enthält außerdem aber noch Monochloride, die wiederum z. T. noch semicyclisch zu sein scheinen.«¹⁾

Zunächst möchte ich, damit in der Literatur keine unnötige Verwirrung entsteht, im voraus bemerken, daß das von Semmler erhaltene, bei $53-54^{\circ}$ schmelzende Chlorid mit meinem Chlorid vom Schmp. 52° sicher identisch und nicht, wie Semmler es als möglich andeutet, von diesem verschieden ist.

Ich stelle natürlich nicht in Abrede, daß man (namentlich wenn man — was bei diesem niedrig schmelzenden Chlorid besonders zu vermeiden ist — das Bad etwas rasch erhitzt) den Schmelzpunkt des Terpinenbichlorhydrats auch einmal etwas höher als 52° ablesen kann.

¹⁾ Welche experimentelle Beobachtung zu dem Schluß führte, daß die von Semmler erhaltenen Monochloride »z. T.« noch semicyclisch sind, z. T. nicht, ist leider nirgends angegeben.

Das ist mir auch gelegentlich vorgekommen. Ich bin auf Grund sehr zahlreicher Bestimmungen, die von mir und meinen Mitarbeitern mit Material verschiedenster Herkunft ausgeführt worden sind, aber doch zu der Ansicht gekommen, daß man den Schmelzpunkt des reinen Terpinenbichlorids wohl nicht über 52° anzunehmen hat. Die Frage nach der Identität habe ich aber, wie loc. cit. S. 146 ganz besonders hervorgehoben wurde, immer nur dann für entschieden gehalten, wenn die Mischung des zu prüfenden Präparates mit reinem Chlorid vom Schmp. 52° keine Schmelzpunktsänderung des letzteren bewirkte, denn dieses Chlorid ist gegen Verunreinigungen außerordentlich empfindlich. Wenn daher Semmler an verschiedenen Stellen seiner Abhandlung die Meinung vertritt, es könnten meinen glatt bei den angegebenen Temperaturen schmelzenden Präparaten »hartnäckig« Limonenverbindungen angehaftet haben, so glaube ich mir den Schluß erlauben zu dürfen, daß Hr. Semmler zur Zeit der Niederschrift seiner Arbeit über das Verhalten von Gemengen von Terpinen- und Dipentenbichlorhydrat noch wenig praktische Erfahrung gesammelt hatte.

Ob man nun aber den Schmelzpunkt des Terpinenbichlorids zu 52° oder zu 53—54° annehmen will, tut nichts zu der Sache, um die es sich handelt, denn es kommt mir nur darauf an festzustellen, daß genau dasselbe feste Chlorid entsteht, sei es daß man Sabinen in essigsaurer oder in feuchter ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt, und daß sich dies Chlorhydrat überhaupt nicht bildet, falls man wirklich absoluten Äther als Lösungsmittel verwendet und während der Versuchsdauer den Zutritt von Feuchtigkeit mit genügender Sorgfalt ausschließt.

Sabinen verhält sich nämlich gegen Chlorwasserstoff ganz analog wie ich es für Limonen nachgewiesen habe; d. h. in ganz absolut trockenen Lösungsmitteln vermögen diese Kohlenwasserstoffe nur ein Molekül Salzsäure aufzunehmen, bei Gegenwart von Feuchtigkeit addieren sie aber zwei Moleküle. Wenn daher Semmler bei seinem Versuch über 70 % an festem Bichlorhydrat erhalten hat, so ist damit bewiesen, daß der von ihm benutzte Äther nicht absolut war, oder während des Versuchs Feuchtigkeit aufgenommen hatte. Eine Wiederholung von Semmlers Versuch, aber mit wirklich trockenem Äther, führte unter den von ihm angegebenen Versuchsbedingungen ausschließlich zu dem gleich zu besprechenden flüssigen Monochlorhydrat. Aber die Anwendung von Äther ist, aus bekannten Gründen, da wo ein möglichst absolutes Fernhalten von Feuchtigkeit erforderlich ist, überhaupt nicht zu empfehlen. Darum habe ich, als es sich um die Aufklärung der einschlägigen Verhält-

nisse beim Limonen handelte ¹⁾, für die Darstellung des Limonenmonochlorhydrats Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel empfohlen, der eben lange nicht in dem Maße wie Äther befähigt ist, Wasser zu lösen.

Die s. Z. gewählte Versuchsanordnung hat sich auch bei Anwendung von Sabinen bewährt. Leitet man in eine trockne Lösung von Sabinen in Schwefelkohlenstoff trocknes Chlorwasserstoffgas unter guter Kühlung und den sonst nötigen Kautelen ein, so erhält man ein Monochlorhydrat, $C_{10}H_{17}Cl$, von folgenden Eigenschaften:

Sdp. 87—92° unter 12 mm. $d = 0,982$, $n_D = 1,4824$ bei 20°. $M = 50,03$ [$C_{10}H_{17}Cl$ Ber. 50,58].

$C_{10}H_{17}Cl$ Ber. Cl 20,54. Gef. Cl 21,23.

Dieses Monochlorhydrat setzt beim Abkühlen in einer starken Kältemischung keine Krystalle ab und wird selbst nicht fest, wenn man es der tiefen Temperatur eines Gemisches von festem Kohlendioxyd und Äther aussetzt.

Im Gegensatz zu dem isomeren Limonenmonochlorhydrat bildet das eben beschriebene Chlorid kein schwer lösliches Nitrosat. Besser konnte daraus, wenn auch in geringer Ausbeute, ein Nitrosochlorid erhalten werden, daß sich mit Basen zu Nitrolaminen umsetzen läßt. Ein Vergleich dieser Nitrolamine mit den aus dem Nitrosochlorid des Limonenmonochlorhydrats erhaltlichen Verbindungen steht noch aus.

Beim Durchschütteln mit Kali tauscht das Monochlorhydrat aus Sabinen viel schwerer sein Chlor aus als Limonenmonochlorhydrat ²⁾. Das entstehende Produkt ist noch nicht eingehender untersucht.

Behandelt man das Monochlorhydrat unter Abkühlung in Eisessiglösung mit Salzsäure, so entsteht schnell und in vortrefflicher Ausbeute das bei 52° schmelzende $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$. Als Gemengteil mit viel Bichlorhydrat ist auch Semmler dem Monochlorhydrat bei seinen Versuchen begegnet.

Die Bildung eines Monochlorhydrats aus Sabinen kann sich, wenn man sie mit Zugrundelegung der Semmler'schen Sabinenformel rein schematisch betrachtet und die Möglichkeit der Fünfringbildung (als für die folgenden Betrachtungen unwesentlich) unberücksichtigt läßt, in doppelter Weise vollziehen:



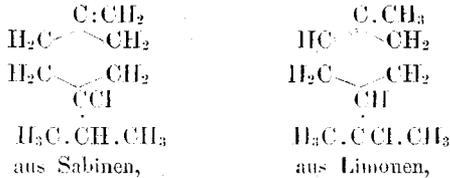
¹⁾ Ann. d. Chem. **245**, 247, 259; **270**, 188.

²⁾ Ann. d. Chem. **350**, 154.

Ein Chlorid von Formel II wäre gesättigt. Das beschriebene Chlorid ist, wie die Molekularrefraktion zeigt, ungesättigt. Falls im Chlorid das Chlor am Kohlenstoffatom 1 steht, müßte also bei der Entstehung gleichzeitig eine Verschiebung der intracyclischen Bindung zu einer schwer auflösliehen Doppelbindung sich vollzogen haben. Daraus würde folgen, daß die semicyclische Bindung leichter addiert als die neu entstandene Doppelbindung.

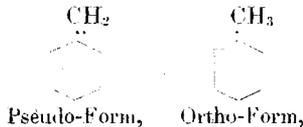
Viel wahrscheinlicher ist es, daß zunächst durch Salzsäure der Dreiring gesprengt wird und (wenigstens intermediär) das Chlorid I entsteht.

Vergleichen wir nun dies Chlorid mit dem Limonenmonochlorhydrat:



so ist bei dem ersten Chlorid die Doppelbindung semicyclisch, beim zweiten steht sie im Kern. Beide Chloride addieren in Eisessiglösung leicht Salzsäure. Ein augenfälliger Unterschied der Additionsfähigkeit tritt nicht hervor. Nun ist allerdings keineswegs schon nachgewiesen, daß in dem Sabinenmonochlorhydrat noch die semicyclische Bindung vorhanden ist. Sollte eine Bindungsverschiebung stattgefunden haben, so könnte das, falls Chlor an C₄ steht, nur infolge eines intermediären Additionsvorgangs an der semicyclischen Bindung erfolgt sein: man müßte also wiederum schließen, daß die semicyclische Bindung sehr leicht addiert.

Nun hat Semmler (diese Berichte **34**, 719 [1901]) inbezug auf die beiden Kombinationen:



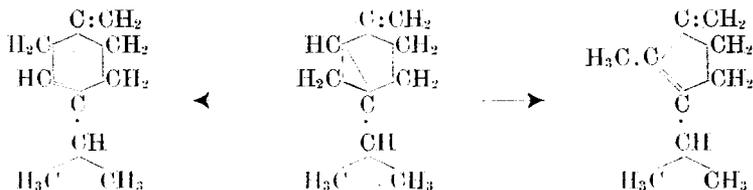
den Satz aufgestellt, »daß die doppelte Bindung der Pseudo-Form sehr viel schwerer Halogenwasserstoff addiert als die der Ortho-Form. Ich habe mir neulich den Hinweis gestattet¹⁾, daß das meinen Erfahrungen nach nicht zutrifft. Eben habe ich gezeigt, daß es auch nicht zutrifft, wenn man die Additionsfähigkeit des Sabinens mit der des Limonens vergleicht. Daß in einem Kohlenwasserstoff, welcher zwei

¹⁾ Ann. d. Chem. **350**, 167.

Äthylenbindungen enthält (z. B. Limonen), oder in einem solchen, in welchem eine Äthylenbindung und eine andere, sonst auflösbare vorhanden ist (Pinen, Sabinen, Thujen), die eine der Bindungen leichter durch Halogenwasserstoff gesprengt werden kann als die andere, das ist eine längst erkannte Tatsache und konnte daher von mir garnicht zum Gegenstand einer Kontroverse gemacht werden. Ich habe lediglich die Ansicht bekämpft, daß die »Ortho«-Form sehr viel schwerer Halogenwasserstoff addiert als die »Pseudo«-Form. Ob es Semmler (l. c., S. 4419) gelungen ist, meinen Einspruch zu widerlegen, kann ich nun dem Urteil der Leser überlassen, um so mehr, als Semmler jetzt seine frühere apodiktische Behauptung mit den Worten (l. c., S. 4420): »daß in allen diesen Fällen nur graduelle Unterschiede vorliegen können, die sogar unter verschiedenen Versuchsbedingungen wechseln können« soweit zurückgezogen bezw. eingeschränkt hat, als ich es eben in Rücksicht auf die beobachteten Tatsachen für geboten hielt.

III. Über das Verhalten des Sabinens gegen Schwefelsäure.

In meiner mehrfach zitierten Abhandlung habe ich (S. 165) nachgewiesen, daß beim Kochen von Sabinen mit verdünnter Schwefelsäure Terpinen entsteht. Eine Angabe darüber, daß diese Reaktion schon vollzogen worden sei, habe ich nicht finden können. In Semmlers neuem Handbuch traf ich allerdings auf eine, prinzipiell nichts Neues bietende, theoretische Spekulation darüber, nach welchen Richtungen man sich eine Aufspaltung des Dreirings im Sabinen vorstellen könne, was (Bd. II, S. 289) in folgender Formel-darstellung Ausdruck gefunden hat:



Daß Semmler nicht etwa einen der beiden auf dem Papier aus Sabinen abgeleiteten Kohlenwasserstoffe für Terpinen angesprochen hat, läßt sich aus dem Kapitel »Terpinen« desselben Handbuchs (Bd. III, S. 412—433) entnehmen. Dort werden derartige Formeln für Terpinen nicht in Betracht gezogen. Außerdem fügt Semmler der eben erwähnten Betrachtung ausdrücklich hinzu: »Selbstverständlich finden bei der Einwirkung von Säuren auf Sabinen sofort weitere Invertierungen statt; aus diesem Grunde entstehen sehr komplizierte Gemenge, die bisher nicht getrennt werden konnten.«

Jetzt gibt Semmler an mehreren Stellen seiner letzten Abhandlung an, daß er die Abwandlung von Sabinen in Terpinen bereits »gezeigt« (l. c., S. 4416) und »schon früher betont« (l. c., S. 4421) habe. Wo sind nun diese Angaben mitgeteilt? Man sollte meinen, ein Hinweis müsse sich an der Stelle finden lassen, wo Semmler sagt (S. 4416):

»Daß das Sabinen in das monocyclische Terpinen umzuwandeln ist, ist sowohl von mir (Handbuch der äther. Öle, Bd. II, S. 417) als auch von Kondakow und Skworzow gezeigt worden.«

Schlägt man nun die zitierte Stelle nach, so lautet sie:

»Die Terpene des Tetraceantypus, z. B. das Pinen, gehen mit alkoholischer Schwefelsäure usw. in Terpinen über. Die Terpene des Triocceantypus, das Sabinen und die Tanacetene, liefern nach Kondakow (Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 177) zuerst Limonendibromhydrat, welches ebenfalls in Terpinen überführbar ist.«

Das ist die von Semmler angeführte Belegstelle dafür, daß er, Semmler, schon früher gezeigt habe, daß Sabinen sich in Terpinen umwandeln läßt. Man muß zugeben, daß sie wenigstens deutlich macht, auf welche Basis Semmler Prioritätsansprüche zu begründen geneigt ist¹⁾.

Jetzt hat Semmler allerdings eine Angabe (l. c., S. 4420) über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Sabinen gemacht, die ich hier anführen muß:

»Schließlich sei erwähnt, daß alkoholische Schwefelsäure und wäßrige Schwefelsäure mit dem Sabinen reagieren und primäre Ester bilden, die sich aber sofort umsetzen und einen Kohlenwasserstoff abspalten, so daß man als Endresultat invertiertes Sabinen erhält, das im wesentlichen von 169—181° siedet.« Dann folgt Anführung meiner Versuche (l. c., S. 165), mit Begleitung polemischer Bemerkungen, auf die ich nicht eingehe, und zu denen ich meines Erachtens nicht den geringsten Anlaß gegeben habe, und endlich heißt es weiter: »Der Gang der Invertierung jedoch, sowie die Hauptprodukte bei derselben wurden nicht erkannt, da alle angegebenen Mittel, auch die von mir erwähnten Invertierungen, die wichtigen Zwischenprodukte nicht fassen lassen, und die Terpene, die als Endreaktion entstehen, nach den angegebenen Methoden zu schlecht zu trennen sind.«

Da ist Hr. Semmler in mehrfacher Hinsicht doch ganz im Irrtum. Daß der Invertierung des Sabinens in andere Kohlenwasserstoffe die Bildung intermediärer Produkte vorhergehen muß, war nach allem, was seit mehr als zwei Dezennien über den Verlauf derartiger Reaktionen — namentlich am Beispiel des Pinens — bekannt geworden ist, wohl für jeden Fachmann unzweifelhaft, und es ist keineswegs richtig, daß sich bei der Invertierung des Sabinens mit

¹⁾ Wer das Handbuch Semmlers kritisch durchgesehen hat, wird davon allerdings nicht mehr überrascht werden.

Schwefelsäure »die wichtigen Zwischenprodukte nicht fassen lassen.« Das ist vielmehr mir und meinen Mitarbeitern sehr gut gelungen. Natürlich darf man, um diese Zwischenprodukte zu isolieren, nicht mit Schwefelsäure kochen, sondern muß ähndlich verfahren, wie man es beim Pinen lange gelernt hat, wenn man die bei der Inversion entstehenden Alkohole herausarbeiten will.

Die Versuchsbedingungen, deren man sich zur Erreichung guter Resultate bei Anwendung von Sabinen zweckmäßig bedienen kann, werde ich an anderer Stelle ausführlich mitteilen und hier nur soviel erwähnen, daß die Behandlung des Sabinens mit Schwefelsäure (ohne jeden Zusatz) ein vortreffliches Mittel ist, um 1) das von mir in einer der vorhergehenden Abhandlungen näher beschriebene bei 137° schmelzende Terpin, $C_{10}H_{15}(OH)_2$, in etwas größerer Menge darzustellen und um 2) zu einem Alkohol, $C_{10}H_{17}OH$, und zwar zu einem Terpinenol, zu gelangen.

Was die Bildung des neuen Terpins aus Sabinen unter geeigneten Bedingungen anbelangt, so ist es wichtig, zu konstatieren, daß neben dem bei 137° schmelzenden Terpin keine Spur der gewöhnlichen Terpene auftritt, was als Beweis dafür angesehen werden kann, daß das Sabinen — im Gegensatz zu der von Semmler mit Nachdruck vertretenen Ansicht — geringe Neigung besitzt, in Berührung mit Säuren in Verbindungen der Limonenreihe überzugehen.

Das Terpinenol, $C_{10}H_{17}OH$, welches neben Terpin vom Schmp. 137° beim Schütteln von Sabinen mit Schwefelsäure entsteht und sehr bequem isoliert werden kann, hat folgende Eigenschaften:

Siedepunkt 209—212°, $d = 0.9265$, $n_D = 1.4785$ bei 19°, $M = 47.09$ (berechnet für $C_{10}H_{17}OH$ = 47.16), $\alpha = +25.4'$ ($l = 1$ dm).

Dies Terpinenol gibt, wie das schon neulich (l. c., S. 153) von mir erwähnte, mit Eisessig-Salzsäure das bei 52° schmelzende Chlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ und mit Schwefelsäure das inaktive Terpin, Schmp. 137°.

Bei der Oxydation mit Permanganat läßt es sich leicht in ein Glycerin überführen, welches nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform zunächst bei 114—115° schmolz (selbstverständlich frei vom Lösungsmittel), beim langsamen Erhitzen schön sublimierte und dann, nicht ganz scharf, etwa 10° höher schmolz. Das Glycerin erwies sich als rechtsdrehend und zeigte in alkoholischer 10.84-prozentiger Lösung $[\alpha]_D = +21.21°$.

Das Glycerin $C_{10}H_{17}(OH)_3$ läßt sich bei weiterer Oxydation leicht in eine bei 200° schmelzende Säure und diese weiter in ein Lacton verwandeln. Letztere Verbindungen haben sich als vollständig identisch erwiesen mit den aus dem Terpinenol des Majoranaöls unter denselben Bedingungen erhältlichen Produkten, von denen in der folgenden Mitteilung die Rede sein wird.

Damit kann als festgestellt gelten, daß der aus Sabinen durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltene Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$ physikalisch und chemisch identisch ist mit dem im Cardamomenöl und Majoranaöl enthaltenen¹⁾, und daß er die optisch aktive Modifikation zu dem inaktiven Terpinenol vorstellt, welches man, wie ich neulich zeigte, durch Schütteln von Terpinenbichlorhydrat mit Kali darstellen kann.

Besonders mag auch noch erwähnt werden, daß das Glycerin aus dem eben besprochenen aktiven Terpinenol bei der Destillation mit Salzsäure neben etwas nach Cymol riechendem Kohlenwasserstoff Carvenon gibt (identifiziert durch das Senicarbazon). Auch auf diese Reaktion gehe ich in der nachstehenden Mitteilung noch näher ein.

Einen chemisch wohl jedenfalls identischen, wenn auch erheblich schwächer aktiven Alkohol hat nun auch Semmler²⁾ auf einem Umwege aus einem Formiat hergestellt, welches bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Sabinen erhalten wurde. Was übrigens diesen Alkohol betrifft, so bin ich der Meinung, daß Semmler ohne Kenntnis meiner letzten Abhandlung gar nicht auf den Gedanken kommen konnte, ihn mit dem im Majoranaöl enthaltenen Alkohol zu vergleichen und als neu anzusprechen. Denn erstens war Semmler ja früher der Ansicht, daß Sabinen leicht in Verbindungen des Limonentypus übergeht, und zweitens hat er den Alkohol wesentlich durch das bei 52° schmelzende Chlorid charakterisiert, das vorher als eigenartige Verbindung gar nicht bekannt war. Dazu stelle ich noch folgendes fest:

Semmler erklärt uns l. c. S. 4416, warum er nicht die Einwirkung von Eisessig-Halogenwasserstoff auf Sabinen studiert habe, mit den Worten: »Absichtlich habe ich diese Reaktion beiseite liegen lassen, da die Halogenwasserstoff-Anlagerungsprodukte für Konstitutionsbestimmungen durchaus unwerthbar sind und sich für Identifizierungszwecke nicht eignen.« Letztere Ansicht wird in verschiedenen Variationen von Semmler wiederholt, bis er auf den Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$ aus Sabinen zu sprechen kommt. Da heißt es, l. c. S. 4422: »Zur Aufklärung der Konstitution des Alkohols $C_{10}H_{17}O$ wurde er mit Eisessig-Salzsäure behandelt, wobei ein Dihydrochlorid vom Schmp. $51-52^{\circ}$ erhalten wurde . . .«!

Diese Proben genügen wohl

¹⁾ Man vergl. auch Ann. d. Chem. **350**, 169.

²⁾ Diese Berichte **39**, 4421 [1906].