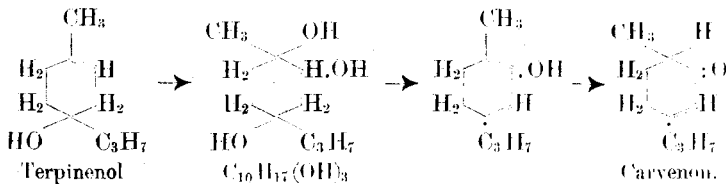


Wegen gelangen kann, soll einstweilen mit aller Reserve nur folgende Bemerkung gemacht werden.

Da das Glycerin aus Terpinolol beim Destillieren mit Salzsäure-Carvenon liefert, könnte man schließen, daß es den Sechsring enthalten muß (und Hydroxyl am Kohlenstoffatom 2: denn sonst ist die Carvenonbildung aus der gesättigten Verbindung schwer zu erklären, wenn man nicht willkürliche Annahmen über eintretende Umlagerungen machen will. Hydroxyl kann aber an C<sub>2</sub> nur kommen, wenn vor der Permanganatoxydation die Äthylenbindung an diesem Kohlenstoffatom stand. Dann ist aber nur die eine, durch die folgenden Formelbilder verdeutlichte, Möglichkeit gegeben:



Mit dieser an sich höchst einfachen und einleuchtenden Auffassung lassen sich vor der Hand aber die Resultate noch nicht ganz leicht in Einklang bringen, welche bei der weiteren Oxydation des Glycerins C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>(OH)<sub>3</sub> erhalten wurden. Die Untersuchung ist eben noch keineswegs abgeschlossen und wird sich namentlich weiter auf die letzterwähnten Oxydationsprodukte zu erstrecken haben.

## 85. O. Wallach: Über den Siedepunkt und die Natur des Dipentens.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. Januar 1907.)

Um die Frage, um die es sich handelt, verständlich zu machen, ist folgendes vorzuschicken:

Als ich es im Jahre 1884 unternahm, eine Klassifikation der Terpene auf Grund ihres Verhaltens gegen Reagenzien zu versuchen, glaubte ich, Limonen und Dipenten als verschiedene Kohlenwasserstoffe auseinander halten zu müssen<sup>1)</sup>; denn Limonen gab ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 104° und Dipenten ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 125°. Die Bildung dieser Bromide wurde benutzt, um die Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe zu diagnosti-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **227**, 301; **230**, 272.

zieren. Den Siedepunkt des Limonens konnte man, da sich das Präparat reichlich und ziemlich rein in einigen ätherischen Ölen vorfindet, und nahm ihn zu 175—177° an. Den Siedepunkt des Dipentens mußte man erst erschließen. Nun hatte ich bei den sehr zahlreichen Versuchen, welche mit fraktionierten Kohlenwasserstoffgemischen angestellt wurden, gefunden, daß Dipententetrabromid sich reichlich stets nur aus solchen Fraktionen abschied, welche etwas höher als Limonen siedeten. Auf Grund dieser, ja ohne jede vorgefaßte Meinung über den Siedepunkt des Dipentens angestellten Beobachtungen mußte ich zu dem Schluß gelangen, daß der Siedepunkt des Dipentens um 180° läge. Diese Ansicht fand alsbald darin noch eine Stütze, daß das »reinste« Dipenten, welches man sich verschaffen lernte, aus dem bei 49—50° schmelzenden Dipentendichlorhydrat durch Abspaltung von Salzsäure zu gewinnen war. Auch dieses Präparat, welches beim Bromieren eine besonders reichliche Ausbeute an dem hochschmelzenden Tetrabromid lieferte, siedete etwas höher als Limonen. Wie es mit diesem Präparat bestellt war, und welches meine Ansicht über die Reinheit des aus Dipentendibydrochlorid erhältlichen Produkts bereits 1888 gewesen ist, erhellt aus folgendem Zitat<sup>1)</sup>:

»Ich habe mich bemüht, ein möglichst reines Dipenten aus dem reinen, bei 50° schmelzenden Dichlorhydrat  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  durch Salzsäureabspaltung herzustellen. Eine ganz leichte Aufgabe ist die Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs auch auf diesem Wege nicht, weil dabei, wie ich in einer späteren Abhandlung zeigen werde, immer störende Nebenprodukte sich bilden.« Von dem erhaltenen Präparat heißt es dann weiter, daß die mit Wasserdampf zuerst übergegangenen Anteile in einem Apparat mit Linuemannschem Dephlegmator »von allen darin enthaltenen höher siedenden Anteilen durch Destillation getrennt und das dann sehr konstant bei 178° Siedende als rein angenommen« wurde.

So lag die Sache, als ich in demselben Jahr das Linkslimonen auffand<sup>2)</sup> (während bis dahin nur Rechtslimonen bekannt gewesen war) und nun gleichzeitig konstatieren konnte, daß die Dipentenverbindungen nichts anderes sind als racemische *i*-Limonenverbindungen. Als ich gleiche Teile *d*- und *l*-Limonen vermischte, erhielt ich ein Produkt, welches sich gegen Reagenzien genau so verhielt wie das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **245**, 196, 197 [1888]. Mit diesem Zitat, in dem einige wesentliche Stellen durch den Druck hervorgehoben sind, vergleiche man nun die lehrhaften Bemerkungen Semmlers, diese Berichte **39**, 4428 [1906].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **246**, 221.

bis dahin bekannte »Dipenten« und welches wie aktives Limonen siedete.

Worauf beruht es nun, daß für das nach den verschiedensten Methoden und aus dem allerverschiedenartigsten Material gewonnene Dipenten der Siedepunkt immer etwas höher gefunden wurde als für Limonen?

Diese Frage hat länger geruht als wünschenswert war. Aus besonderer Veranlassung bin ich aber neulich auf eine vorläufige Erörterung eingegangen<sup>1)</sup>.

Semmler hatte schon vor längerer Zeit (gelegentlich der Aufstellung seiner inzwischen widerlegten Terpinenformel) sich folgendermaßen geäußert<sup>2)</sup>: »Der früher beobachtete, höhere Siedepunkt des inaktiven Limonens, — des Dipentens — dem aktiven Limonen gegenüber dürfte nunmehr erklärt sein, hauptsächlich durch den Gehalt des inaktiven Limonens an Pseudolimonen — an Terpinen — welches bei ungefähr 178° siedet.«

Eine ganz andere Version fand ich nun in Semmlers Handbuch. Da heißt es<sup>3)</sup>:

»Das Dipenten, welches man vorher noch als chemisch verschieden vom aktiven Limonen angesehen hatte, woran namentlich falsche Siedepunktsbestimmungen Schuld hatten, stellte sich als dessen *l*-Modifikation heraus.«

Diesen Satz konnte ich nicht unwidersprochen lassen, denn er enthält zwei meine Arbeiten betreffende unrichtige Behauptungen.

Erstens ist es unrichtig, daß Dipenten als von Limonen verschieden angesehen wurde, weil die Siedepunkte verschieden lagen. Es ist das vielmehr geschehen, weil die Substanzen Derivate von ganz verschiedenen Eigenschaften lieferten, und man hätte sie s. Z. auch dann für verschieden angesprochen, wenn die Siedepunkte ganz übereinstimmend gefunden worden wären. Die Aufklärung der gegenseitigen Beziehungen beider Körper verdanken wir lediglich der Auffindung des *l*-Limonens (s. o.).

Zweitens ist es unrichtig, daß die Siedepunktbestimmungen (d. h. also meine tatsächlichen Beobachtungen), auf Grund deren der Siedepunkt des Dipentens angenommen worden ist, falsch gewesen seien. Demgegenüber habe ich nochmals festgestellt, daß man zum Beispiel für das aus Dipentendihydrochlorid abgeschiedene Dipenten« tatsächlich einen höheren Siedepunkt beobachtet als für Limonen (s.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **350**, 149.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 718 [1901]. Im Original ist das Zitat gesperrt gedruckt.

<sup>3)</sup> Band II, S. 309.

auch unten) und hinzugefügt, daß »die Ursache für diese Tatsache noch zu ermitteln bleibe und beim Fortschritt der Untersuchungen gewiß klargestellt werden würde.«

Diese Bemerkungen haben Semmler nun zu einer polemischen Erörterung veranlaßt<sup>1)</sup>, in welcher die Punkte, welche meinen Widerspruch herausforderten, gar nicht berührt werden, die dagegen einige allgemeine Betrachtungen enthält, deren sachlichem Inhalt ich zum Teil ganz zustimmen kann, einschließlich des Schlusssatzes: Es muß nunmehr, um die Zweifel zu zerstreuen, von neuem untersucht werden, was es für eine Bewandnis mit dem Wallachschen »Dipenten« hat. Das war ja gerade meine Ansicht, und ich habe bereits einige Versuche angestellt, um etwas zur Schaffung der Klarheit beizusteuern; die man heute, nachdem unsere theoretischen Vorstellungen über den Zusammenhang der einzelnen Terpene und unsere praktischen Erfahrungen über ihr Verhalten gegen früher so fortgeschritten sind, sehr viel leichter wird erreichen können als vor 20 Jahren, also zu der Zeit, aus der die strittigen Angaben herkommen: Allerdings wird das auch heute lediglich auf dem Wege des Experiments möglich sein und nicht dadurch, daß man ohne experimentelle Grundlage Behauptungen in einer Form aufstellt, als stützten sie sich auf erwiesene Tatsachen.

Da es hier zunächst lediglich darauf ankommt, die Tatsache zu erklären, warum der Siedepunkt des »Dipentens« immer höher beobachtet ist, als man ihn für Limonen zu erwarten hat, so will ich, mit Übergehung allgemeiner Diskussionen, den tatsächlichen Befund sprechen lassen, den ich gelegentlich einer erneuten Untersuchung des Dipentens aus Dipentendichlorhydrat beobachtet habe. Denn dies Dipenten war eben das reinste, zu dem man seinerzeit kommen konnte. Daß ich nie behauptet habe, aus dem Dichlorhydrat könne man ohne weiteres ein einheitliches, reines Präparat erhalten, geht aus dem oben mitgeteilten Zitat mit solcher Deutlichkeit hervor, daß ich die gegenteilige Darstellung nicht weiter zu widerlegen brauche.

Ich habe neulich schon das Verfahren beschrieben<sup>2)</sup>, nach dem ich das zu prüfende Dipenten aus dem Dichlorhydrat gewonnen habe. Ich will es hier noch einmal angeben, unter Hinzufügen einiger Bemerkungen, welche dazu bestimmt sind, zu erklären, warum Abweichungen von der Vorschrift zu vermeiden sind.

Je 10 g reines, unkrystallisiertes Dipentendichlorhydrat werden mit 20 g Anilin mit kleiner Flamme bis zu eintretender Reaktion vorsichtig erhitzt und das Erwärmen dann höchstens noch 2—3 Minuten

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 4427 [1906].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **350**, 150, 148.

fortgesetzt. Es wäre nicht empfehlenswert, statt 10 g oder allenfalls auch 20 g Chlorid in einem Ansatz etwa 100 g zu verwenden. Denn die Reaktion verläuft dann sehr stürmisch, und man kann sekundäre Veränderungen des entstehenden Kohlenwasserstoffs erwarten.

Nach beendeter Umsetzung fügt man auf je 20 g des verwendeten Anilins 20 cem Eisessig zu dem Produkt und destilliert mit Wasserdampf. Für diese Operation kann man natürlich eine Anzahl der gemachten Ansätze vereinigen. Das Destillat, in dem sich reichlich Anilin vorfindet, wird nun mit Oxalsäurelösung gut durchgeschüttelt und aus der sauren Lösung der Kohlenwasserstoff wiederum mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat nochmals mit Oxalsäure geschüttelt und das angegebene Verfahren so oft wiederholt, bis das Destillat sich als absolut anilinfrei erweist. Der gewonnene Kohlenwasserstoff wird nach dem Abheben über geschmolzener Pottasche getrocknet und schließlich über metallischem Natrium destilliert.

Statt Oxalsäure Schwefelsäure zur Entfernung des Anilins zu verwenden, muß vermieden werden, da die Schwefelsäure Dipenten zum Teil zu Terpinen invertieren kann, ebensowenig darf man den Kohlenwasserstoff mit Chlorcalcium trocknen<sup>1)</sup>.

Auf dem eben beschriebenen Wege wurden nun 50 g ganz chlorfreies Rohdipenten hergestellt und dieses Präparat weiter verarbeitet, da das ungefähr den Mengen entspricht, mit denen seinerzeit die Versuche angestellt worden sind.

Dies Rohdipenten siedete bei der ersten Destillation in der Hauptmenge zwischen 178—180°. Bei wiederholtem Fraktionieren (immer über Natrium) wurde ein ganz unbedeutender Vorlauf (etwa 2 cem) beobachtet, der unter 177° überging. Dann folgte eine recht konstant siedende Fraktion 177—178° (27 g), der Rest siedete höher und wurde zunächst nicht berücksichtigt.

Die Fraktion 177—178° entspricht nun, wie man sieht, vollkommen der, welche bei den Versuch aus dem Jahre 1888 (s. oben) als reines Dipenten »angenommen« wurde<sup>2)</sup>. Nun war festzustellen, ob das damals berechtigt war. Zu dem Zweck wurde das Verhalten dieser Fraktion mit dem von *i*-Limonen verglichen.

<sup>1)</sup> Hält man die hier angegebenen Kautelen nicht ein, so bekommt man eventuell ein Präparat, das Terpinen und sogar viel Cymol enthalten kann, wie aus Versuchen von Tilden, Journ. Chem. Soc. **63**, 292, deutlich hervorgeht.

<sup>2)</sup> Um Mißverständnisse zu vermeiden, will ich ausdrücklich bemerken, daß ich es für sehr wahrscheinlich halte, daß wenn man 1 kg dieser Fraktion herstellen und weiter fraktionieren würde, man wohl einen Bruchteil vom Sdp. 175—176° würde herausdestillieren können. Hier handelt es sich aber

*i*-Limonen wurde durch Vermischen genau gleicher Gewichtsmengen von mehrfach frisch über Natrium destilliertem *d*- und *l*-Limonen hergestellt. Es siedete konstant bei 175—176°. Siedegefaß und Stellung des Thermometers war genau die gleiche, wie bei den oben angegebenen Bestimmungen. Zwischen dem synthetischen »Dipenten« und dem *i*-Limonen betrug die Siedepunktsdifferenz also 2°.

Nun wurden je 10 g Dipenten und je 10 g *i*-Limonen unter genau gleichen Bedingungen<sup>1)</sup> in Alkoholätherlösung bis zur Gelbfärbung mit Brom versetzt. Die Menge Brom, welche dazu nötig war, war nahezu die gleiche. Nach 2 Stunden wurde die Menge des ausgeschiedenen Tetrabromids abfiltriert, nach abermals 12 Stunden konnte aus den Filtraten eine weitere Krystallisation gesammelt werden. Der Rest blieb ölig<sup>2)</sup>.

Gesamtausbeute: Aus 10 g *i*-Limonen 10 g festes Bromid,  
 » » » Dipenten 8.5 g » »

Falls das Bromid aus Dipenten nun bloß aus dem bei 125° schmelzenden Tetrabromid bestand, so war bewiesen, daß das bei 177—178° siedende Dipenten mindesten zu 85 % aus *i*-Limonen bestehen müsse, und nun weiter zu untersuchen: woraus besteht der Rest, und weshalb bedingt er die relativ große Siedepunktsdifferenz?

In den 8.5 g Bromid aus Dipenten (Sdp. 177—178°) konnte das Bromid eines anderen Terpens nicht nachgewiesen werden. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren wie das Bromid aus *i*-Limonen. In den letzten Mutterlaugen fanden sich zwar in ganz geringer Menge etwas niedriger schmelzende Anteile, das trifft aber auch bei dem Bromid aus *i*-Limonen zu und ist wohl darauf zurückzuführen, daß beim Bromieren immer etwas Bromwasserstoff entsteht, der zur Bildung von  $C_{10}H_{16} \cdot 2 BrH$  führen kann, welches seinerseits durch Einwirkung von Brom in das bei 110° schmelzende Tribromid  $C_{10}H_{17}Br_3$  verwandelt wird. Solche Nebenreaktionen sind natürlich nicht zu vermeiden und können zu Irrtümern führen. Man kann z. B. einem Gemisch von Dipententetrabromid und Tribromid begegnen, welches wie Terpinolen-

nicht um die Frage, unter welchen Bedingungen man eine Fraktion vom Siedepunkt des Limonens erhalten kann, sondern vielmehr um die andere, weshalb man eine solche nicht erhält, wenn man mit den bei synthetischen Versuchen üblichen Quantitäten arbeitet und die Destillation der Flüssigkeit bis zum scheinbar konstantem Siedepunkt der Hauptfraktion fortsetzt.

<sup>1)</sup> Vorschritt siehe Ann. d. Chem. **227**, 280.

<sup>2)</sup> Daß sich bei der Bromierung des Limonens stets auch ölförmige Produkte bilden, ist seinerzeit mitgeteilt. Ann. d. Chem. **227**, 281: **264**. **14**: **281**, 138.

tetrabromid schmilzt. Das letztere ist aber scharf daran zu erkennen, daß es sich beim Schmelzen zersetzt und färbt.

Um auf Terpinolen zu fahnden, bromierte man nun auch die Anteile, welche höher als das für Dipenten angesprochene Präparat siedeten, und zwar die zwischen 180—185° aufgefangenen. Auch aus dieser Fraktion wurde ein Bromid erhalten, welches in der Hauptsache aus Dipententetrabromid bestand (wenigstens nach dem UmkrySTALLISIEREN scharf dessen Schmelzpunkt aufwies) und kein Terpinolenbromid in nachweisbarer Menge enthielt.

Keine Fraktion aus den 50 g angewandten Rohdipentens gab die Terpinenreaktion. Auf Grund dieses Versuchs, der aber zweckmäßig mit größeren Substanzmengen zu wiederholen sein wird, werde ich zu der Ansicht geführt, daß in der »Dipenten«-Fraktion, Sdp. 177—178°, eines der durch die bekannten Reaktionen nachweisbaren anderen Terpene kaum in solcher Menge enthalten sein dürfte, daß der Siedepunkt des *l*-Limonens durch dessen Gegenwart so merklich beeinflußt werden könnte. Wahrscheinlicher ist es mir zurzeit, daß die beobachtete Siedepunkterhöhung durch einen anderen Kohlenwasserstoff bewirkt wird, der sich gern mit Dipenten vergesellschaftet und auch durch mehrfaches Fraktionieren so schwer davon zu trennen ist, daß man beim Arbeiten in gewöhnlichem Maßstabe den Eindruck eines ziemlich konstant siedenden Produktes erhält.

Ob in dem zweiten Kohlenwasserstoff etwa das hypothetische »Pseudolimonen« zu suchen ist (worauf ich schon l. c., S. 151, Rücksicht genommen habe), welches von Semmler zuerst diagnostiziert und mit Terpinen identisch erklärt worden ist (s. oben), das muß weiteren Forschungen zu ermitteln vorbehalten bleiben. Für die Praxis hat man aus dem Tatbestande jedenfalls zu folgern, daß man beim Aufsuchen von Dipenten in Kohlenwasserstoffgemischen nach wie vor die etwas höher als Limonen siedenden Fraktionen in Rücksicht zu ziehen hat. Als meine nächste Aufgabe werde ich es aber betrachten, auch das auf dem neuen Wege aus dem bei 52° schmelzenden Chlorid abgeschiedene Terpinen in genügend großem Maßstabe herzustellen, um konstatieren zu können, ob nicht auch in jenem Präparat noch kleine Verunreinigungen enthalten sind, welche den Siedepunkt beeinflussen; denn nach der jetzt über die Natur des Terpinens gewonnenen Einsicht sollte man für den Kohlenwasserstoff eigentlich einen etwas niedrigeren Siedepunkt erwarten als ich ihn bisher praktisch ermitteln konnte.