

0.2978 g Sbst.: 0.2542 g AgBr.

$C_{10}H_7BrO$. Ber. Br 35.87. Gef. Br 36.22.

Benzoessäure-methylester und Phosphorpentachlorid.

Erhitzt man in einem Fraktionierkolben ein Gemisch äquivalenter Mengen Benzoessäuremethylester mit Phosphorpentachlorid, so findet vor 140° kaum eine merkliche Reaktion statt; diese erfolgt erst beim Erhitzen auf 160 — 180° . Hierbei destilliert erst ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und überschüssigem Pentachlorid, dem geringe Mengen Phosphortrichlorid beigemischt sind, über, dann folgt eine Fraktion aus unverändert gebliebenem Benzoessäuremethylester und etwas Benzoylchlorid, und schließlich destilliert das letztere nahezu rein zwischen 198 — 201° über. Die Ausbeute an Benzoylchlorid war eine gute; aus 20 g Ester wurden 11 g des Chlorids erhalten. Dieses wurde zur näheren Charakterisierung durch Schütteln mit Natronlauge und Phenol in den bei 68 — 69° schmelzenden Benzoessäurephenylester übergeführt.

105. F. W. Semmler: Zur Konstitution des Terpinens, Organols, Sabinens, Dipentens und ihrer Derivate. (Eine Antwort an Hrn. Wallach.)

(Eingegangen am 13. Februar 1907.)

Hr. Wallach beschäftigt sich in vier Mitteilungen, die im letzten Hefte der »Berichte« abgedruckt sind¹⁾, im wesentlichen mit einer Polemik gegen mich. Um jedermann ein eigenes Urteil über die strittigen Punkte zu ermöglichen, sehe ich mich genötigt, im folgenden auf die einzelnen Angriffe näher einzugehen.

1) S. 576, 579 und 588 unten. Ich hatte seinerzeit zur Vorsicht gemahnt, die Dihydrochloride $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$ aus Terpinen, Sabinen usw. als identisch zu betrachten, da ich Differenzen im Schmelzpunkt beobachtet hatte. Ich brauche wohl nicht hinzuzufügen, daß bei den Schmelzpunktbestimmungen in allen Versuchen von mir »gleich schnell« erhitzt wurde, und daß kombinierte Schmelzpunkte, auch wenn sie keine Depression ergeben, nicht immer eindeutige Schlüsse ziehen lassen. Gelingt es, die Identität der erwähnten Dihydrochloride einwandfrei nachzuweisen, um so besser; um so günstiger und einfacher liegen die Verhältnisse. Auch durch die neuen Mitteilungen Wallachs:

¹⁾ Diese Berichte 40, 575, 585, 596, 600 [1907].

erscheinen mir nicht alle Zweifel zerstreut. Denn die von Wallach angegebenen Umlagerungen des Dihydrochlorids in die Glykole bzw. ungesättigten Alkohole und umgekehrt wird doch niemand, der auf dem Gebiet der Terpenchemie erfahren ist, als beweisend ansehen wollen, zumal sowohl aus dem »Terpinendihydrochlorid« $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$ und aus dem Limonendihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$ unter anderem dasselbe Terpin $C_{10}H_{20}O_2$ in alkalischer Lösung entstehen soll. Die Wallachsche Beweisführung wird um nichts besser, wenn es auch gelungen ist, aus dem γ -Terpineol v. Baeyers jenes Terpin $C_{10}H_{20}O_2$, das charakteristisch ist für das Limonendichlorhydrat, darzustellen. Umlagerungen mahnen stets zur Vorsicht, und nur aus diesem Grunde habe ich Vorsicht empfohlen.

2) S. 579—580. Hr. Wallach glaubt zu anderen Resultaten bei der Zersetzung des Terpinennitrits gelangt zu sein als ich, obwohl er, wie er selbst angibt¹⁾, nicht ganz dieselben Versuchsbedingungen inne gehalten hat wie ich. Arbeitet er nach meiner Methode, so erhält er »den bei 163—164° schmelzenden Körper in schlechter Ausbeute und begleitet von harzigen, noch nicht näher untersuchten Bestandteilen«. Aber gerade die letzteren unerquicklichen Produkte sind es, die man recht häufig gewinnt, wenn man nicht ganz genaue Versuchsbedingungen innehält: letztere Bedingungen genau zu bestimmen, ist außerordentlich schwer, da das Produkt enorm zersetzlich ist. Es hat großer Mühen meinerseits bedurft, allmählich eine praktische Methode bei der Darstellung dieses Körpers ausfindig zu machen. Wie ich neulich schon betonte, wird an anderer Stelle darüber berichtet werden, da zunächst die Konstitution aufgeklärt werden soll. Ob der Wallachsche Körper vom Schmp. 163—164° das erste Einwirkungsprodukt auf Terpinennitrit ist oder ob die Verhältnisse umgekehrt liegen, wird ebenfalls festzustellen sein.

3) S. 582 und 583. Hr. Wallach beschäftigt sich mit der Konstitutionsformel des Terpinens. Wiederholt habe ich betont, daß ich die Konstitution des Terpinens für nicht aufgeklärt halte, auch in meinem Handbuch. Aus diesem Grunde wende ich bald diese, bald jene Formel an, nur »um den Einblick in die Reaktion zu erleichtern«. Auch die von Wallach erwähnte Formel, die ebenso wie die meinige eine semicyclische Bindung aufweist, habe ich zur Abwechslung herangezogen; aber niemals habe ich, noch werde ich in dieser Frage Prioritätsansprüche geltend machen, die nur begründet sind auf Umsetzungen, die an Formelbildern zur Erleichterung der Übersicht gegeben sind.

¹⁾ Ann. d. Chem. 350, 176.

4) Die Fußnote S. 584, in der Hr. Wallach ganz allgemein den Standpunkt erörtert, allein daraus einen Prioritätsanspruch herzuleiten, daß man alle Umsetzungsmöglichkeiten auf dem Papier entwickelt, kann ich nur auf Hrn. Wallach selbst beziehen; da ich aus der Möglichkeit einer Strukturformel noch nirgends einen Formelbeweis abgeleitet habe; ein Blick auf die heute geltenden Formeln in der Terpenchemie gibt ein klares Bild der Sachlage. Namen und Formeln sind billig wie Brombeeren, aber die richtige Formel aufzustellen, und zwar als die einzig mögliche, das ist schon schwieriger. Die dargestellte Anzahl von Derivaten eines großen Gebietes dürfte für jemanden, der auf ihm arbeitet, häufig abhängen von der Anzahl seiner Mitarbeiter.

5) S. 586. Dieser Einwurf behandelt eine ganz nebensächliche Frage, bei der es sich, wie ich neulich schon betont habe, in der Tat nur um eine undeutliche Fassung meiner Angaben handelt, die glauben machen konnte, daß ein Rechenfehler vorliegt, der aber selbst nach der Ansicht Wallachs durchaus nichts an der Auffassung der Konstitution des Sabinens ändert. Nun zitiert zwar Hr. Wallach eine Stelle aus meinem Handbuch, auch aus meiner letzten Abhandlung¹⁾, aber letztere nicht vollständig, indem ich daselbst (l. c., S. 4418) sage, daß »außer dem bereits von mir zuerst nachgewiesenen Inkrement in dem bicyclischen System des Tanacetons für das Sabinen noch zwei Inkremente anzunehmen sind, die einmal herrühren von der semi-cyclischen Methylenbindung, alsdann auch von der doppelten Bindung, die in der Nähe des Dreirings steht«. Diese ganze Stelle ist von mir nur zur Erklärung der auch von Wallach zitierten Stelle hinzugefügt worden, »daß von mir bereits das Inkrement für den Dreiring bezw. für konjugierte doppelte Bindung hinzugerechnet wurde, was seinerzeit anzugeben vergessen wurde«. Ich habe demnach für $C_{10}H_{16}$ $\bar{\bar{}} = 43.53$ richtig eingesetzt, gleichzeitig aber zu diesem Wert mehrere Inkremente hinzugefügt, die ich lediglich aus meinen eigenen Erfahrungen mir herausgerechnet hatte. Daß dies seinerzeit anzugeben unterlassen wurde, hat Hrn. Wallach eine derartige Frage überhaupt erst aufrollen lassen. Da die genaue Feststellung aller dieser Inkremente längerer Zeit bedarf, habe ich in meinem Werk alle Angaben beim alten gelassen.

6) S. 587 und 588. Nach wie vor muß mir jedermann Recht geben, daß auch bei tiefer Temperatur Umlagerungen bei der Behandlung des Sabinens mit Eisessig-Salzsäure statthaben können, so daß ich einem bei dieser Reaktion entstehenden Produkt keine charakteristische, bezw. die Konstitution beweisende Natur zuschreiben

¹⁾ Diese Berichte 89, 4414 [1906].

kann. Da ich bei meinen Auseinandersetzungen in meinem Werk außerdem immer von Kondakows bzw. Tschugaeffs Mitteilungen ausging, daß bei dieser Reaktion Limonendichlorhydrat entstehe, so fallen Wallachs »objektive Bemerkungen« in sich zusammen. Vergl. weiter unten Punkt 10.

7) S. 589. Meine praktische Erfahrung über das Verhalten des Terpinendichlorhydrats und Limonendichlorhydrats ist älter als Hr. Wallach annimmt, hat aber trotzdem gar nichts zu tun mit der eventuellen Reinheit des Terpinendichlorhydrats vom Schmp. 52° (vergl. oben Punkt 1), zumal ich nur zur Vorsicht gemahnt habe.—Hr. Wallach ist der Ansicht, daß ich zu meinen Versuchen (l. c., S. 4420) vielleicht doch nicht ganz trocknen Äther angewandt habe. Hr. Wallach irrt; ich habe wohl absoluten Äther angewandt, aber absichtlich nach dem Einleiten die Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen, da eine andere Versuchsreihe, wo auch nach dem Einleiten jede Feuchtigkeit ausgeschlossen war, schon vor fünf Jahren von mir in Angriff genommen, alsdann aber unterlassen worden war, und ich nunmehr nach dem Erscheinen der Arbeiten von Hrn. Wallach vorläufig absichtlich keine weiteren Versuche angestellt habe. Aber wie Hr. Wallach selbst zugibt, habe ich das qu. gesättigte Monochlorhydrat bei meinem obigen Versuch ebenfalls erhalten.

8) S. 591. Der Einwurf Wallachs, betreffend Anlagerung von Salzsäure usw. an eine semicyclische doppelte Bindung erledigt sich von selbst, da es sich nur um graduelle Unterschiede handelt.

9) S. 592 und 593 (unten). Hr. Wallach macht den Vorwurf, daß ich in meinem Handbuch unter »Terpinen« nicht von der angegebenen Pseudoform gesprochen habe. Dies hat darin seinen Grund, daß ich unnütze Formulierungen von Umlagerungen »auf dem Papier« nicht wiederholen wollte, schon um Platz zu sparen. Bis heute ist keine Terpinenformel bewiesen, also lohnt es gar nicht, auf die Richtigkeit der einen oder anderen Terpinenformel näher einzugehen; es fragt sich immer nur, welche Deduktionen zur einzig richtigen Formel geführt haben, und ob die Prämissen sämtlich richtig, erschöpfend und bewiesen waren. Alsdann liegt ein großes Verdienst in der Aufstellung einer Formel vor. In bezug auf den Satz: »Man muß zugeben, daß sie wenigstens deutlich macht, auf welche Basis Semmler Prioritätsansprüche zu begründen geneigt ist«, der noch verstärkt ist durch die Fußnote, erwidere ich, daß ich diese allgemeine Fassung energisch zurückweise; ich muß Hrn. Wallach schon bitten, Prioritätsansprüche zu spezialisieren; die nötige Antwort meinerseits darauf wird ihm sicher nicht vorenthalten werden. In bezug auf den hier vorliegenden speziellen Fall, daß ich schon früher in meinem

Werk angegeben habe, das Sabinen gehe in Terpinen über, ist zu erwidern, daß ich den Beweis dafür in dem erhaltenen Nitrit und in dem Verhalten gegen Beckmannsche Mischung gesehen habe, Resultate, die ich schon vor 6 Jahren erhielt, die ich aber in meinem Werke anzugeben nicht für nötig fand, da sie zu alltäglich auf dem Gebiete der Terpenchemie sind, und da die Terpinenbildung aus Sabinen überhaupt von ganz untergeordnetem Interesse für die Konstitution sowohl des Sabinens als auch des Terpinens war und ist.

10) S. 594 und 595. Hr. Wallach verkennt immer noch die Sachlage, woraus sich ein großer Teil der Streitpunkte erklärt. Ich konnte doch in meinem Werk vor der Wallachschen Annalenarbeit nur Rücksicht nehmen auf die Resultate Kondakows und Tschugaeffs und danach einen Übergang des Sabinens nach meiner Formel zuerst in ein eventuell hypothetisches Terpinenderivat, alsdann in den Limonentypus und von diesem eventuell zurück in den Terpinentypus annehmen, wenn das Terpinen in der Isopropylgruppe keine doppelte Bindung aufweist. Wallachs Verdienst ist es, wie ich stets betont habe, zuerst öffentlich mitgeteilt zu haben, daß ein Hydrochlorid existiert, das verschieden ist von dem Limonenprodukt, nachdem sowohl Wallach, als auch Kondakow und Tschugaeff beide Verbindungen schon früher in Händen gehabt haben und ihre Verschiedenheit nicht betonten. Ob nun im vorliegenden speziellen Falle das sogenannte Terpinenchlorid ohne Umlagerung aus Terpinen, Sabinen usw. entsteht, ist aber durchaus noch nicht bewiesen; damit will ich aber absolut nicht das Verdienst Wallachs schmälern. Für mich ist die Hauptsache: Aufklärung der Konstitution der Verbindungen und Beseitigung jeden Zweifels in dieser Hinsicht. Gewiß wende auch ich Salzsäure zur »Konstitutionsaufklärung« an, aber nur, um zu sehen, ob überhaupt eine gewisse Klasse von Verbindungen (Sechs-, Fünfringe usw.), die sich durch Umlagerung bilden kann, entsteht oder nicht. Eine Entscheidung lege ich diesem Versuch alsdann ebenfalls noch nicht bei. — »Diese Proben genügen wohl.«

11) S. 596. Daß ich mich mit dem Origanol schon vor Hrn. Wallach beschäftigt habe, hat Hr. Wallach selbst zugegeben; die Änderung dieses Namens hinwiederum halte ich für nicht nötig. Man muß zugeben, daß sie wenigstens deutlich zeigt, auf welcher Basis Hr. Wallach Prioritätsansprüche zu begründen geneigt ist¹⁾.

¹⁾ Wer die Arbeiten Wallachs kritisch durchgesehen hat, wird davon allerdings nicht mehr überrascht werden (vergl. dazu diese Berichte 40, 593 [1907], Z. 18—20 von oben und Fußnote).

12) »Über den Siedepunkt und die Natur des Dipentens.« S. 600 ff. Nirgends ist von mir behauptet worden, daß Hr. Wallach das Dipenten allein deshalb als vom Limonen verschieden angesehen hat, weil die Siedepunkte verschieden lagen. Ferner mögen die Siedepunktbestimmungen für »Wallachs Dipenten« ja richtig sein, das hat niemand bestritten; als falsch habe ich nur hingestellt, daß der angegebene Siedepunkt des Wallachschen Dipentens jener des inaktiven oder racemischen Limonens nach unserer heutigen Kenntnis auf diesem Gebiet ist. Die Einräumungen Wallachs genügen vollkommen, indem sie klar und deutlich ergeben, daß »Wallachs Dipenten« keine reine Verbindung war noch ist, und daß die Siedepunktserhöhung hervorgerufen ist durch eine oder mehrere Verunreinigungen. Welcher Art letztere sind, ist mir in dieser Frage ganz gleichgültig. Wie recht ich gehabt habe, daß der Siedepunkt des Dipentens, mag dasselbe ein inaktives Gemenge oder eine racemische Verbindung sein, da liegt, wo jener der aktiven Komponenten ist, erhellt auch aus einer kürzlich erschienenen Arbeit Brühls¹⁾, in der sich folgende Tabelle findet:

- »I. *d*-Limonene, b. p. (korr.) 175.5—176⁰/763 mm . $\alpha_D^{19.5} = + 104^0 15'$
 II. *l*-Limonene, b. p. (korr.) 175.5—176.5⁰/763 mm . $\alpha_D^{19.5} = -- 101^0 30'$
 III. Mixture of equal weights of *d*- and *l*-limonene,
 b. p. (korr.) 175.5—176.5⁰/763 mm $\alpha_D^{19} = + 1^0 29'$
 IV. *l*-Limonene added to *d*-limonene until the mixture .
 became inactive, b. p. (korr.) 175.5—176.5⁰/763 mm $\alpha_D^{20} = \pm 0^0 00'$ «.

Ferner sagt Brühl: »The main result of these determinations is the fact that *d*- and *l*-limonene and their inactive mixture (dipentene) display, except in rotatory power, almost absolutely equal constants in every respect: in boiling point, specific gravity, refractive indices for every wave-length, specific and molecular refractions and dispersions within the whole visible spectrum.« Wozu also noch weitere Erörterungen in dieser Frage, die den Kern des Streitpunktes nicht berühren! —

Im vorstehenden glaube ich die sachlichen Einwendungen des Hrn. Wallach sachlich erledigt zu haben. Ich sehe mich indes noch gezwungen, auf eine persönliche Bemerkung zurückzukommen, die in dem Satz S. 575, Z. 1 v. u. bis S. 576, Z. 3 v. o. enthalten ist, den ich wörtlich zitiere: »Nun hat Hr. Semmler sich neulich über diese Arbeit, deren neu gewonnene experimentelle Resultate er nichtsdestoweniger sofort zu verwerten begonnen hat, in sehr unfreundlicher Weise geäußert.« Wenn Hr. Wallach durch den Relativsatz etwa

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 122 [1907].

ausdrücken wollte, daß ich meine Arbeiten¹⁾ erst auf Grund seiner **Publikation** ausgeführt habe, so muß ich diese ev. Auffassung energisch zurückweisen. Meine gesamten Arbeiten, die hier in Frage kommen, liegen z. T. vier Jahre und noch länger zurück; wie ich (l. c.) schon betonte, sah ich mich zu ihrer Publikation nur gezwungen durch die Veröffentlichung Wallachs; daß ich meine Arbeiten in der von mir angegebenen Weise fortsetzen werde, ist demnach selbstverständlich. Die Alkohole und Glykole, $C_{10}H_{18}O$ bzw. $C_{10}H_{20}O_2$, und die Halogenderivate haben für mich ihre Bedeutung für die Terpenchemie verloren, soweit sie sich vom Sechsring ableiten; für mich ist es die Hauptsache, nachzuweisen, daß bei der Spaltung des bicyclischen Sabinensystems ein Fünfring gebildet wird, was mir, wie ich neulich angab, gelungen war.

Indem ich diese unerfreulichen Erörterungen meinerseits hiermit schließe, hoffe ich durch den Inhalt und die Form meiner Entgegnung Hrn. Wallach nicht wiederum Grund zur Beschwerde gegeben zu haben; denn es liegt mir durchaus fern und hat mir stets fern gelegen, das große Verdienst Wallachs zu schmälern, das er sich erworben hat durch die gründliche Ausarbeitung einzelner Gebiete der Terpenchemie.

Berlin, den 10. Februar 1907.

¹⁾ Diese Berichte **89**, 4414 [1906].

106. O. Kühling: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. Februar 1907.)

Beim Niederschreiben meiner Mitteilung: »Über die Elektrolyse des Glykokolls¹⁾« ist mir, wie ich erst jetzt bemerke, ein Irrtum untergelaufen, den ich hierdurch berichtigen möchte. Auf Seite 1646 habe ich geschrieben: »Die sauren Destillate wurden auf Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure geprüft.« Statt des Wortes »Destillate« sollte »Produkte« stehen. Selbstverständlich habe ich die Wasserdampfdestillate nur auf die letztgenannten Säuren geprüft, auf Oxalsäure den Destillationsrückstand.

¹⁾ Diese Berichte **88**, 1638 [1905].