

das erhaltene Rohprodukt in heißem Wasser, kochten mit Tierkohle und dampften die filtrierte Lösung im Vakuum zur Trockne ein.

Das Tripeptid schied sich nun in gallertigen Massen aus. Beim Behandeln mit Alkohol und Äther wurde es fest. So dargestellt, bildet es eine amorphe Masse, die sich nur ziemlich mäßig in heißem Wasser löst. In Alkohol ist es unlöslich. Es zersetzt sich gegen 234° (korr.), nachdem es schon vorher angefangen hat, sich gelbbraun zu färben. Wegen seiner geringen Löslichkeit ist es fast geschmacklos.

Zur Analyse wurde das Tripeptid bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1640 g Sbst.: 0.3649 g CO₂, 0.1052 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 22.3 ccm N (19°, 732 mm).

C₁₉H₂₆N₄O₄ (374.2). Ber. C 60.93, H 7.00, N 14.98.

Gef. » 60.68, » 7.18, » 14.70.

0.3503 g Sbst. wurden in normaler Salzsäure gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 4.2950 g; spez. Gew. 1.04. Drehung im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und 20° 2.73° nach rechts, mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 32.30^\circ.$$

369. Ossian Aschan: Über zwei neue Terpene.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 30. Mai 1907.)

Wenn das beim Sättigen von amerikanischen Rohpinen mit Chlorwasserstoff abfallende flüssige Hydrochlorid, welches ein buntes Gemisch von verschiedenen gesättigten Chloriden darstellt, mit Basen bei höherer Temperatur zerlegt wird, so läßt sich durch längeres Fraktionieren ein zwischen 145—150° übergehendes Terpen abscheiden. Der Geruch ist eigentümlich und erinnert etwas an den Octylalkohol, welcher durch Schmelzen von ricinolsaurem Natrium mit Alkalien entsteht. Bei fortgesetzter Destillation über Natrium ließen sich daraus folgende Fraktionen abscheiden, in denen dann die Konstante α_D (bei $l = 0.25$ dm, $t = 18^\circ$) bestimmt wurde:

Fraktion	Siedepunkt	Menge	α_D
1. Vorfraktion	140—145°	9 g	+ 0.21°
2.	145—146°	45 »	+ 0.35°
3.	146—146.5°	9 »	+ 0.35°
4.	146.5—148°	28 »	+ 0.35°
5.	148—150°	4 »	+ 0.31°

Zwischen 145—148° bleibt also die Drehung unverändert, weshalb dieses Intervall als der Siedepunkt des Terpens anzusehen ist. Die Analyse ergab:

0.1662 g Sbst.: 0.5382 g CO₂, 0.1734 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 88.32, » 11.70.

Ich nenne dieses Terpen bis auf weiteres Pinolen. Folgende andere Konstanten seien angegeben: $d_4^{20} = 0.8599$; Refr. $n = 1.45768$, woraus Mol.-Refr. = 43.20 resultiert; berechnet für C₁₀H₁₆: Mol.-Refr. = 43.53; $[\alpha]_D = +1.63^\circ$.

Durch diese Konstanten wird der Kohlenwasserstoff als bicyclisch mit einer Doppelbindung charakterisiert. Durch die Addition von Chlorwasserstoff wird dies bestätigt.

Pinolen-hydrochlorid, C₁₀H₁₇Cl, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in den auf -10° abgekühlten, mit dem halben Volum absoluten Äther versetzten Kohlenwasserstoff (5 g), wobei die Addition sehr rasch stattfindet. Nach dem Entfernen des Äther unter Durchsaugen von Luft und schwachem Erwärmen, erstarrt der ölige Rückstand in der Kälte zu einer paraffinähnlichen, weißen Masse, welche 6.6 g wiegt (statt 6.35 g für 1 Mol. HCl). Auf Porzellan zerrieben, wird sie körnig-krystallinisch. Bei reinem Rohmaterial zeigt die Masse, frisch bereitet, den Schmelzpunkt 38° . Der Geruch ist mentholartig und zugleich scharf campherartig. Das Hydrochlorid gibt den Chlorwasserstoff sehr leicht ab, teilweise schon durch Behandeln mit kaltem Wasser, sowie beim Liegen in geschlossenen Gefäßen. Ein Umkrystallisieren gelingt nur aus niedrig siedendem Petroläther resp. Benzol; da aber der Körper hierin sehr leicht löslich ist, so tritt er erst nach fast völligem Verdampfen der Solvenzien wieder in fester Form auf. So behandelte Proben schmolzen, auf poröse Platten gestrichen, wieder bei etwa 38° , bis auf weiteres der höchste beobachtete Schmelzpunkt. Von Anilin wird dem Hydrochlorid der Chlorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur entzogen (vergl. unten).

0.2654 g Sbst.: 0.2175 g AgCl.

C₁₀H₁₇Cl. Ber. Cl 20.56. Gef. Cl 20.27.

Polarisation: Eine Lösung von 0.7053 g Hydrochlorid in 3.026 g Benzol ($p = 18.9023$, $d_4^{20} = 0.9006$, $t = 20^\circ$) ergab $\alpha_D = +0.42^\circ$ im 0.25-dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D = +9.78^\circ$.

Pinolen nimmt in Chloroform 1 Molekül Brom auf, es entsteht jedoch kein einheitliches Produkt. Statt 54.05 % Brom enthielt nämlich letzteres nur 41.01 %. Auch gibt es kein festes Nitroschlorid, Nitrosit resp. Nitrosat. Es wird weder von 20-prozentiger Oxalsäurelösung, noch von 10-prozentiger Schwefelsäure beim mehrstündigem Kochen verändert. Eine 6 Stunden lang mit letzterem Reagens behandelte Probe destillierte, mit Ausnahme von einigen Tropfen, zwischen

145—149° über und zeigte im 0.25-dm-Rohr bei 21° die frühere Drehung $\alpha_D = +0.35^\circ$.

Von sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung wird das Terpen bei gewöhnlicher Temperatur etwas schwieriger als das Pinen angegriffen. Bei der Oxydation mit einer 1-prozentigen Lösung des Reagens entstehen kleine Mengen eines nach Campher resp. Borneol riechenden, leicht flüchtigen Oeles, sowie Essigsäure. Der Hauptanteil wird in eine in Wasser verhältnismäßig schwer lösliche, zum Teil syrupöse Säure verwandelt; später scheiden sich Krystalle einer festen Säure ab, die bei etwa 200° schmolzen.

Beim Erhitzen des Pinolens (10 g) mit Eisessig (25 g) und 50-prozentiger Schwefelsäure (1 g) nach Bertram und Wahlbaum entsteht das Acetat eines bei 202—203° konstant siedenden Alkohols, welcher scharf, zugleich an Menthol und Fuselöl erinnernd, riecht und unter Anwendung von reinem Ausgangsmaterial größtenteils zu harten Krystallen erstarrt. Der Alkohol hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}.OH$.

0.0586 g Sbst.: 0.1665 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.2151 g Sbst.: 0.6098 g CO_2 , 0.2281 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.92. H 11.79.

Gef. » 77.54, 77.32, » 11.80, 11.78.

Bei der Oxydation geht dieser Alkohol in ein um etwa 200° siedendes, flüssiges Keton über, welches annähernd die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ zeigte:

0.1203 g Sbst.: 0.3444 g CO_2 , 0.1150 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.52.

Gef. » 78.20, » 10.62.

Das Semicarbazon krystallisiert in großen, etwas schiefen, glasglänzenden Blättchen. Es wurde mit etwas schwankendem Schmelzpunkt erhalten, je nach der Fraktion des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes, von welcher es stammte. Am höchsten, 224—225°, schmolz es, wenn es aus der Vorfraktion 140—145° dargestellt war, etwas unter 220° aber, wenn es aus der Hauptfraktion 145—147° herrührte. Im letzteren Falle blieb in der Mutterlauge ein zweites, in Nadeln krystallisierendes Semicarbazon gelöst, weshalb der Hauptkörper vielleicht nicht ganz einheitlich war. Bei der Analyse ergab letzteres folgende Werte:

0.0826 g Sbst.: 14.2 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{11}H_{19}N_3O$. Ber. N 20.11. Gef. N 19.97.

Einwirkung von Anilin auf das Hydrochlorid des Pinolens.

27 g des rohen festen Hydrochlorids erwärmten sich bald nach der Zugabe von der gleichen Menge Anilin und gestanden in einer halben Stunde zu einem festen Kuchen von Anilinhydrochlorid. Nach 12 Stunden wurde die Masse vorsichtig geschmolzen und destilliert, das Destillat bis auf 185° aufgefangen. Nach dem Waschen mit ver-

dünnter Schwefelsäure und Wasser, sowie Trocknen mit Calciumchlorid destillierten von dem Kohlenwasserstoff (22 g) 16 g bei 154—155° (Fraktion 1), der Rest (6 g) bei 155—156° (Druck 750 mm). Es wurden für diese Fraktionen folgende Konstanten gefunden:

Fraktion	Sdp.	d_4^{20}	α_D ($l = 0.25$ dm)	$[\alpha]_D^{19}$
1	154—155°	0.8648	+ 1.18°	+ 5.46°
2	155—156°	0.8669	+ 1.40°	+ 6.46°

Der Siedepunkt war also im Vergleich mit Pinolen etwa 9° höher, die spez. Drehung von etwa 1.5° auf etwa 6.0° gestiegen.

Beim Abkühlen auf —15° fand keine Abscheidung von Camphen statt. Daß auch kein Pinen vorlag, ging aus der später zu erörternden Art der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf den Kohlenwasserstoff hervor.

Die Analyse zeigte, daß ein Terpen vorlag.

0.1096 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.1174 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 87.99, » 11.90.

Der neue Kohlenwasserstoff zeigt sich in den physikalischen Konstanten mit dem Pinen fast völlig übereinstimmend. Aus diesem Grunde gebe ich ihm den Namen

Isopinen.

Der Geruch ist nicht unangenehm und erinnert etwas an den der Vortropfen des Pinens.

Die Lichtbrechung zeigt, daß auch hier ein bicyclisches Terpen mit einer Doppelbindung vorliegt. Aus dem bei 20.8° bestimmten Berechnungsexponent $n = 1.47055$ berechnet sich nämlich Mol.-Ref. = 43.77, während der Formel C₁₀H₁₆ $\left[\bar{\text{Mol.-Ref.}} = 43.53 \right]$ entspricht. Dasselbe ergibt sich auch aus der Additionsfähigkeit. Das Isopinen entfärbt genau 1 Mol. Brom bei gewöhnlicher Temperatur und nimmt, mit etwas absolutem Äther gemischt, genau 1 Mol. Salzsäure auf.

Das Hydrochlorid, C₁₀H₁₇Cl, wurde wie die entsprechende Verbindung von Pinolen (s. oben) dargestellt. Es resultierte ein in Eiswasser festwerdendes Öl, welches bei gewöhnlicher Temperatur breiartig wurde. Streicht man die Masse auf abgekühltes Porzellan, so wird sie in Form einer etwas glänzenden Krystallmasse ganz fest; Schmp. 36—37°.

Die Analyse zeigte, daß ein etwas dissoziiertes Produkt vorlag:

0.355 g Sbst.: 0.278 g AgCl.

C₁₀H₁₇Cl. Ber. Cl 20.56. Gef. Cl 19.38.

Dieses Hydrochlorid ist ebenso wenig beständig wie das aus dem Pinolen. Auf ein feuchtes Lackmuspapier gebracht, zeigt es sogleich saure Reaktion. Anilin zerlegt es ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine Lösung von 0.5603 g Hydrochlorid in 2.4038 g Benzol drehte ($l = 0.25$ dm, $p = 18.893$, $d_4^{20} = 0.8994$) bei 22° $\alpha_D = +0.39^\circ$, woraus sich $[\alpha]_D^{22} = +9.18^\circ$ berechnet.

Daraus würde sich ergeben, daß dasselbe Hydrochlorid aus dem Isopininen, wie aus dem Pinolen entsteht, und daß das aus dem Pinolen herrührende Additionsprodukt das Hydrochlorid des Isopinens darstellt, da letzteres bei der Abspaltung des Chlorwasserstoffs wieder zurückgebildet wird. Aus 3 g des aus dem Isopininen erhaltenen Hydrochlorids wurde nämlich mit Anilin, in der unter Pinolen angegebenen Weise, ein Kohlenwasserstoff (1.7 g) zurückgehalten, welcher konstant bei $154.5\text{--}155.5^\circ$ siedete, die Dichte $d_4^{20} = 0.8686$ zeigte und im 0.25-dm-Rohr bei 19° $\alpha_D = +1.21^\circ$ drehte, woraus sich $[\alpha]_D^{19} = +5.57^\circ$ berechnet. Bei der Unbeständigkeit des Isopininenhydrochlorids, und da mir nur kleine Mengen desselben zur Verfügung standen, möchte ich jedoch die definitive Entscheidung über die Identität der beiden Hydrochloride auf eine spätere Gelegenheit vertagen.

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid, salpetriger Säure, sowie von Isoamylnitrit und Salpetersäure entstehen bei der Wallachschenschen Art des Operierens keine festen Additionsprodukte.

Die Anlagerung von Eisessig an das Isopininen nach Bertram und Walbaum führt zu dem Acetat eines Alkohols, der bei $202\text{--}203^\circ$ siedet und vielleicht mit dem aus Pinolen in derselben Weise erhaltenen Alkohol identisch ist. Wie dieser wird er in der Kälte vollständig, bei gewöhnlicher Temperatur teilweise fest und wird leicht zu einem bei etwa 200° siedenden, flüssigen Keton von mentholartigem Geruch oxydiert. Das Semicarbazon des letzteren bildet, wie im vorigen Falle, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, große, glasglänzende, etwas schiefe, viereckige Blätter und schmilzt in diesem Falle bei $217\text{--}218^\circ$, dreimal umkrystallisiert bei 221° .

0.0694 g Sbst.: 12.4 ccm N (17° , 745 mm).

$C_{11}H_{19}N_3O$. Ber. N 20.12. Gef. N 20.22.

Beim 6-stündigen Kochen mit der zehnfachen Menge 10-prozentiger Schwefelsäure tritt auch bei den Isopininen keine Hydrolyse resp. Aufspaltung ein. Aus 3 g des Kohlenwasserstoffs wurden 2.5 g eines bei $154\text{--}156^\circ$ siedenden Anteils zurückgewonnen, welcher die Drehung $\alpha_D = +1.2^\circ$ zeigte; auch der kleine Rest ging vor 160° über.

Betreffs der Konstitution der beiden obigen Terpene möchte ich jetzt, in Anbetracht ihrer Beständigkeit bei der Hydrolyse, nur die Vermutung aussprechen, daß sie wahrscheinlich derjenigen Reihen der

bicyclischen Kohlenwasserstoffe angehören, welche, wie Fenchon, Camphen und Bornylen, einen aus zwei Fünfringen bestehenden Doppelkern enthalten. Sonst zeigt ihr Verhalten, daß sie nahe zusammengehörig sind.

Weitere Mitteilungen über diese Kohlenwasserstoffe werde ich liefern, nachdem ich Versuche in größerem Maßstab ausgeführt habe.

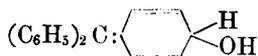
Helsingfors, Universitätslaboratorium, den 17. Mai 1907.

370. F. Kehrman und F. Wentzel:
Bemerkungen zur Mitteilung M. Gombergs¹⁾ »Tautomerie in
der Triphenylmethanreihe.«

(Eingegangen am 29. Mai 1907.)

In dieser Arbeit, welche sehr wertvolles experimentelles Material enthält, erbringt Gomberg den bestimmten Beweis der Richtigkeit unserer Theorie der tautomeren Carbinolsalze. Wenn er aber S. 1872 sagt: »Die hier gegebene Interpretation für die Natur und die Ursache des basischen Charakters dieser Körper unterscheidet sich wesentlich von der Auffassung Kehrmanns«, so können wir ihm darin nicht beistimmen. Sein Irrtum rührt daher, daß er den Weg, auf welchem wir zur Aufstellung unserer Theorie²⁾ gelangt sind, mit dieser Theorie selbst verwechselt.

Die Verbindung $(C_6H_5)_2C: \langle \text{Cyclohexadien-Ring} \rangle \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$ ist dem Chlorammonium ohne weiteres vergleichbar. Wir können dieselbe ebensowohl als das Resultat einer Addition von Salzsäure an den Rest $(C_6H_5)_2C: \langle \text{Cyclohexadien-Ring} \rangle \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ auffassen, als auch durch Austausch aus der Base



und Salzsäure entstanden denken, gerade wie Chlorammonium aus Ammoniak und Salzsäure durch Addition, aus Ammoniumhydroxyd und Salzsäure durch Umsetzung entstehend gedacht werden kann³⁾.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1847 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 3815 [1901].

³⁾ Eine ganz andere Frage ist es natürlich, ob dieser hypothetische Rest, wie wir damals glaubten, mit dem Triphenylmethyl identisch ist. Hier scheinen wir geirrt zu haben, und P. Jacobson dürfte da wohl das Richtige getroffen haben.