

Schmelzpunkt, 118° (korr.), und dieselben übrigen Eigenschaften. Nach der Mischung keine Schmelzpunktsdepression.

0.1040 g Sbst.: 0.2746 g CO<sub>2</sub>, 0.0973 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. C 71.85, H 10.18.

Gef. » 72.01, » 10.39.

Helsingfors (Finnland), im Novbr., Laborat. d. Techn.Hochschule.

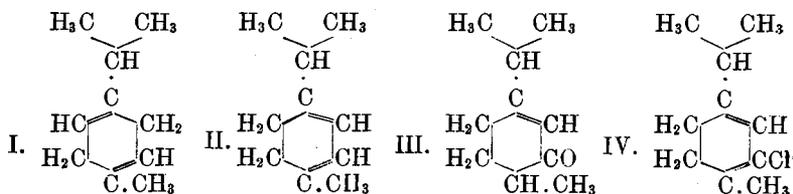
### 699. F. W. Semmler:

#### Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Über Carvenen, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, und über »reines« Terpinen).

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 14. Dezember 1908; vorgetrag. in der Sitzung vom Verfasser.)

In einer Reihe von Abhandlungen<sup>1)</sup> habe ich mich mit der Konstitution des Terpinens beschäftigt; in meiner letzten Abhandlung kam ich zu dem Schluß, daß dem Terpinen ev. die Formel I des  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymols zukomme. Wallach<sup>2)</sup> und Harries<sup>3)</sup> sind dagegen der Ansicht, daß das Terpinen  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrocymol (II) sei.



Auch Brühl<sup>4)</sup> schließt sich der Ansicht von Wallach und Harries an, daß also im Terpinen ein Dihydrocymol der Formel II zu erblicken sei. Entspräche nun aber Terpinen der Formel II, so müßte es identisch ein mit dem Carvenen, einem Kohlenwasserstoff, der dem Carvenon (III) zugrunde liegt; in diesem Falle stehen wir aber vor einer großen Reihe von Widersprüchen, die unter allen Umständen zuerst entfernt werden müssen, bevor Klarheit in der Konstitution des Terpinens herrscht. Schon aus rein wissenschaftlichem Interesse muß man die ganze Frage weiterhin durcharbeiten, um zu vermeiden, daß sich Irrtümer in der Auffassung der Eigenschaften des Terpinens in die Li-

<sup>1)</sup> vergl. Liter., diese Berichte **40**, 2959 [1907].

<sup>2)</sup> vergl. Liter., Ann. d. Chem. **362**, 293 [1908].

<sup>3)</sup> vergl. Liter., Harries und Majima, diese Berichte **41**, 2516 [1908].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 3715 [1908].

teratur einschleichen; kurz und gut, ich halte die Konstitutionsfragen des Terpinens und im Anschluß daran jene des Terpinennitrits durchaus noch nicht für gelöst und noch nicht im entferntesten als einwandfrei bewiesen. Hauptsache ist auch festzustellen, was man unter Terpinen zu verstehen hat.

In meiner letzten Abhandlung habe ich nachgewiesen, daß dem Terpinen nur Formel I oder Formel II zukommen könne, d. h. immer vorausgesetzt, daß zur Bildung des Terpinennitrits keine Umlagerung nötig sei; ebendasselbst<sup>1)</sup> habe ich betont, daß das aus dem Sabinenmonochlorhydrat und dem Sabinendichlorhydrat (Terpinendihydrochlorid) erhaltene Terpinen nicht einheitlich ist, sondern zweifelloses Terpene von Formel I und II enthält; inzwischen ist von Wallach<sup>2)</sup> in einer ausführlichen experimentellen Untersuchung nachgewiesen worden, daß das auf diese Weise bereitete Terpinen sowohl ein Terpen von Formel I als auch von Formel II enthalte. Für dieses »reine« Terpinen (»Darstellung und Eigenschaften von chemisch reinem Terpinen«<sup>3)</sup>) hat Wallach beobachtet: Sdp. 179—181°,  $d_{20} = 0.846$ ,  $n_D = 1.4789$ ,  $M = 45.58$ . Für ein aus Sabinenhydrat<sup>4)</sup> hergestelltes Terpinen findet Wallach: Sdp. 174—179°,  $d_{22} = 0.842$ ,  $n_D = 1.4719$ . Für ein aus Dihydrocarveol,  $C_{10}H_{18}O$ , dargestelltes Terpinen<sup>5)</sup>, welches das Terpinennitrit besonders reichlich gibt, wurde von Wallach gefunden: Sdp. 178—180°,  $d = 0.847$ ,  $n_D = 1.48458$ ; dies letztere enthalte jedoch Cymol. Für das aus dem Sabinenhydrat hergestellte Terpinen wird Mol.-Ref. = 45.22 gefunden, während sich für  $C_{10}H_{16}$ <sup>2)</sup> 45.24 berechnet.

Harries erhält Terpinen sowohl durch Destillation von Dihydrocarvylaminphosphat, als auch aus Carvenylaminphosphat; aus beiden Phosphaten entsteht ein Terpen, das Terpinennitrit liefert; Harries sieht das aus dem Carvenylamin gewonnene als das reinere Terpinen an; ebenso gewinnt Harries aus dem Carvenylimin ein Terpinen, jedoch wird das auf diesem Wege dargestellte ebenfalls für weniger rein gehalten. Harries beobachtet für das aus Carvenylamin dargestellte Terpinen (aus 5.3 g Carvenylamin wurden 1.2 g Roh-Kohlenwasserstoff erhalten, der durch weitere Destillation über Natrium gereinigt wurde):  $n_D = 1.48579$ , Sdp<sub>15</sub>. = 68—70°,  $d_4^{18} = 0.8453$ , woraus sich berechnet Mol.-Ref. = 46.22 gegen 45.25, also eine Exaltation von 0.97.

1) Diese Berichte **40**, 2968 [1907].

2) Ann. d. Chem. **362**, 261 [1908]. 3) Ann. d. Chem. **350**, 148.

4) Ann. d. Chem. **362**, 299. 5) Diese Berichte **24**, 3991 [1891].

Ich selbst<sup>1)</sup> beobachtete für ein Terpinen aus dem Sabinenhydrochlorid  $C_{10}H_{17}Cl$  (Terpinenhydrochlorid) dargestellt durch Destillation über Chinolin: Sdp. 176—179°,  $d_{20} = 0.845$ ,  $n_D = 1.480$ . »Es berechnet sich aus diesen Daten im Durchschnitt eine Molekularrefraktion von 45.6, während ein Terpen  $C_{10}H_{16}$   $\bar{r} = 45.24$  verlangt«. Aus diesem Befunde schloß ich, daß dem Terpinen, da erwähnter Kohlenwasserstoff Terpinennitrit lieferte, Formel I zukommt, da die für die konjugierte doppelte Bindung vorhandene Exaltation fehlte; wie bereits oben erwähnt, fügte ich hinzu, daß auch dieser Kohlenwasserstoff stets Beimengungen von Carvenen (Formel II) enthalte. Über die Exaltation<sup>2)</sup> von benachbarten doppelten Bindungen steht fest, daß diese vorhanden ist in der aliphatischen Reihe, daß sie bisher aber nicht streng bewiesen ist für zwei benachbarte cyclische doppelte Bindungen. Mein obiger Beweis für die Konstitution des Terpinens steht und fällt mit der Exaltation für konjugierte doppelte Bindungen im Kerne, d. h. also: wenn in dem aus obigen Hydrochloriden dargestellten Kohlenwasserstoff wirklich »reines« Terpinen vorliegt, und wenn benachbarte doppelte cyclische Bindungen ebenfalls eine Exaltation geben, so darf dem Terpinen kein System von zwei benachbarten doppelten Bindungen zukommen (geringe Beimengungen von Carvenen, das diese zwei doppelten Bindungen aufweist, hätten auf die physikalischen Konstanten keinen großen Einfluß). Aber auch Harries erhält nicht quantitativ aus »reinem« Terpinen, das eine große Exaltation von 0.98 aufweist, Terpinennitrit (0.7 g gaben 0.2 g Nitrosit).

Es drängen sich demnach, wie hieraus hervorgeht, viele Fragen auf. Welches Terpinen ist das reinste? Jenes mit dem hohen oder jenes mit dem niedrigen Brechungsexponenten, also jenes mit oder ohne Exaltation? Die bisher erhaltenen Terpinene sind doch in ihren physikalischen Konstanten himmelweit verschieden, so daß das nach dem einen oder anderen Verfahren dargestellte Terpinen gar nicht als Terpinen zu bezeichnen ist. Ferner, kommt nun eigentlich den konjugierten, cyclischen doppelten Bindungen eine Exaltation zu oder nicht?

Wie gefährlich muß es nun aber erscheinen, allein aus dem chemischen Verhalten derartiger Gemische von Terpenen Schlüsse auf die Konstitution des Terpinens zu ziehen. Scharf stehen sich zwei Terpinene gegenüber, jenes aus den Hydrochloriden durch Destillation mit Basen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 2966 [1907].

<sup>2)</sup> vergl. Brühl, diese Berichte 41, 3712 [1908].

gewonnene und jenes aus dem Carvenylamin usw. hergestellte; erstere zeichnen sich gewöhnlich durch niedrigen Brechungsexponenten aus, letztere durch hohen; bei gleichem Volumgewicht geben erstere keine Exaltation, letztere hingegen eine solche.

Um aus diesem Wirrsal von Fragen in der Terpinen-Konstitution herauszukommen, war es nötig, die Frage nach der Exaltation der cyclischen Bindungen zu erledigen. Aus diesem Grunde mußte eine derartige Verbindung in reinem Zustande dargestellt werden, um zunächst wenigstens einen Analogieschluß herbeiführen zu können. Zu diesem Zweck ging ich vom Carvenon aus und suchte, das Carvenen über das Chlorid  $C_{10}H_{15}Cl$  herzustellen.

#### Monochlor-carvenen, $C_{10}H_{15}Cl$ (Formel IV).

10 g Carvenon werden in Petroläther gelöst und zu 14 g Phosphorpentachlorid, das mit Petroläther überschichtet ist, allmählich hinzugelassen<sup>1)</sup>; alsdann wird das Ganze 1 Stde. auf der Schüttelmaschine in der Kälte geschüttelt, wobei schon Salzsäure-Abspaltung stattfindet. Hierauf gießt man in Eiswasser, äthert aus und wäscht den Äther mit Sodawasser. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt ein Öl, das im Vakuum destilliert wurde:

Sdp<sub>10</sub>. = 95–98°,  $d_{20} = 0.994$ ,  $n_D = 1.51700$ , Mol.-Ref. gef. 51.90, ber.  $C_{10}H_{15}Cl \bar{v} = 50.19$ , woraus sich eine Exaltation von 1.71 ergibt.

Die Analyse ergab für dies Produkt:

0.0916 g Sbst.: 0.2338 g  $CO_2$ , 0.0783 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{15}Cl$ . Ber. C 70.38, H 8.80.

Gef. » 69.61, » 8.95.

Klages und Kraith hatten nur eine Exaltation von ca. 0.2 gefunden, indem sie  $d_{20} = 1.023$  und  $n_D = 1.5162$  beobachteten. Nach meiner Meinung kann jedoch das Volumgewicht mit 1.023 nicht richtig sein, wenn wir uns daran erinnern, daß z. B. Terpinen-monohydrochlorid und Limonen-monohydrochlorid ca. 0.975 und Chlorcymol ca. 1.01 aufweisen; eventuell war dem Präparat von Klages und Kraith noch etwas Dichlorid beigemischt.

Die Konstitution für dieses Monochlorid erwiesen Klages und Kraith dadurch, daß sie es in das Carvenon zurückverwandelten.

Aus 10 g Carvenon  $C_{10}H_{16}O$  wurden 10 g  $C_{10}H_{15}Cl$  erhalten.

#### Carvenen, $C_{10}H_{16}$ (Formel II).

Schon Harries und Majima (a. a. O.) hatten versucht, von dem Chlorid aus zum Carvenen zu gelangen, fanden jedoch, »daß das

<sup>1)</sup> vergl. auch Klages und Kraith, diese Berichte 32, 2558 [1899].

Chlor indessen außerordentlich fest in dieser Verbindung sitzt und durch schwache Reduktionsmittel nicht herausgenommen werden kann.\* Ich fand nun, daß diese Reduktion sich außerordentlich leicht durch Natrium und Alkohol bewirken läßt.

10 g Chlorid  $C_{10}H_{15}Cl$  werden in ca. 100 g absolutem Alkohol gelöst und ca. 10 g Natrium in feinen Stückchen allmählich hinzugesetzt, derart, daß die Temperatur nicht über  $50^{\circ}$  steigt, schließlich wird etwas Alkohol nachgefüllt. Man gießt in Wasser, äthert aus und destilliert nach dem Absieden des Äthers im Vakuum. Die Destillation wird über metallischem Kalium wiederholt:

$Sd_{p_{10}} = 61 - 63^{\circ}$ ,  $Sd_{p_{75}} = 179\frac{1}{2} - 180\frac{1}{2}^{\circ}$ ,  $d_{20} = 0.844$ ,  $n_D = 1.49100$ , Mol.-Ref. gef. 46.74, ber.  $C_{10}H_{16} \bar{v} = 45.24$ , woraus sich eine Exaltation von ca. 1.5 berechnet.

0.1063 g Sbst.: 0.3408 g  $CO_2$ , 0.1148 g  $H_2O$ . — 0.1130 g Sbst.: 0.3646 g  $CO_2$ , 0.1182 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.23, H 11.77.  
Gef. » 87.44, 88.00, » 12.00, 11.62.

Kommt nun dem Chlorid die Konstitution der Formel IV zu, so muß das durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehende Terpen Carvenen sein. Es muß hier erwähnt werden, daß bei der Herstellung des Chlorids  $C_{10}H_{15}Cl$  während der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvenon Erwärmung und Erhitzung vermieden werden muß, um die event. Bildung von Chlorcymol zu verhindern. Durch Reduktion des letzteren würde Cymol entstehen, das den  $Sd_p$  175—176°,  $d_{20} = 0.860$  und  $n_D = 1.4895$  zeigt, die Analyse würde erfordern C = 89.55, H = 10.45. Verfährt man aber wie oben angegeben, so entsteht keine Spur von Cymol.

Wäre nun Carvenen identisch mit Terpinen, so müßte zweifellos in dem auf diese Weise bereiteten Terpen reines Terpinen vorliegen. Wider Erwarten stellte es sich nun aber heraus, daß das Carvenen ebenfalls nur langsam, aber andauernd mit salpetriger Säure unter Bildung von Terpinen-nitrosit reagierte. Jedoch verläuft die Nitrositbildung nicht immer glatt, so daß ich Anstand nehme, die letzten Schlüsse zu ziehen. Ich will zunächst erwähnen, daß sich mir die Frage aufgedrängt hat, ob das Terpinennitrosit überhaupt aus nur einem einzigen Terpen entsteht, oder ob nicht verschiedene Terpene befähigt sind, dasselbe Nitrosit zu liefern. Ferner halte ich es für nicht ganz richtig, wie ich neulich schon betonte, aus der Entstehung des Carvenons aus dem Nitrosit einen Schluß auf die Konstitution des Terpinens zu ziehen, da eine Behandlung in stark alkalischer oder in saurer Lösung eine Verschiebung der doppelten Bindung bewirken könnte.

Harries und Majima erhielten aus ihrem durch Destillation des Carvenylaminphosphats gewonnenen Carvenen ebenfalls die Terpinen-Reaktion; nun unterscheidet sich aber ihr Carvenen von dem meinigen immerhin noch stark durch den Brechungsexponenten, indem sie eine um ca. 0.5 niedrigere Exaltation finden. Sollte nun Terpinen nicht identisch mit Carvenen sein, so ist es immerhin möglich, daß dem Carvenen von Harries und Majima ein Terpen beigemischt ist, das eben die Terpinen-Reaktion gibt.

Mag nun Carvenen identisch sein mit Terpinen oder nicht, jedenfalls besitzen wir in dem Carvenen ein Terpen, das sich vor allen anderen Terpenen durch den hohen Brechungsexponenten und die hohe Exaltation auszeichnet. Ich glaube, daß sowohl das Chlorid  $C_{10}H_{15}Cl$ , als auch das Carvenen  $C_{10}H_{16}$  uns genügend beweisen, daß auch zwei cyclisch konjugierte doppelte Bindungen eine Exaltation liefern. Scharf müssen sich demnach die beiden Terpene  $\Delta^{1,3}$ - und  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol durch ihre physikalischen Konstanten unterscheiden, so daß wir ein Kriterium der Reinheit des einen oder des anderen in diesen Konstanten haben werden.

Berlin, im Dezember 1908.

**700. Walter Schrauth und Walter Schoeller:  
Erwiderung an Hrn. Einar Billmann.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1908.)

In diesen Berichten 41, 4340 [1908] stellt Hr. Billmann seine Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Quecksilberverbindungen<sup>1)</sup> den unsrigen<sup>2)</sup> gegenüber, indem er gleichzeitig die Vermutung ausspricht, daß wir seine Untersuchungen wohl aus Unkenntnis derselben nicht zitiert hätten. Wir möchten darauf Folgendes erwidern:

Unsere Studien über die Einführung des Quecksilbers in die  $\alpha$ -Stellung der Fettsäuren mit Hilfe der Malonester-Synthese haben zu dem Ergebnis geführt, daß man auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen das Quecksilber in die Methylengruppe des Malonesters einführen kann, nämlich durch Salzbildung zwischen Quecksilberoxyd und Malonestern einerseits, andererseits durch einfachen bezw. doppelten Umsatz zwischen Quecksilbersalzen und Malonestern bezw. Natriummalonestern. Wir haben in unserer ersten Mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2580 ff. [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 2087 ff. [1908].