

## 353. K. Auwers: Zur Terpinen-Frage.

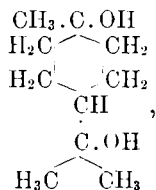
(Eingegangen am 14. Juni 1909.)

Die in der vorstehenden Arbeit mitgeteilten Beobachtungen gaben Anlaß, der in neuester Zeit lebhaft erörterter Frage nach der Konstitution und den Eigenschaften des Terpinens näher zu treten, da die Angaben über die Natur dieses Körpers vielfach von einander abweichen und sich zum Teil scheinbar widersprechen. Namentlich war aus bereits früher<sup>1)</sup> dargelegten Gründen zu untersuchen, ob das optische Verhalten dieses Terpens den Brühl'schen Regeln über den Einfluß konjugierter Doppelbindungen entspreche oder eine Ausnahme bilde.

Ich stelle zunächst das in der Literatur vorliegende Material zusammen, soweit es nicht nur Angaben über den Siedepunkt enthält<sup>2)</sup>. Um die Vergleichung der bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Konstanten zu erleichtern, sind die Angaben für Dichte und Brechungsindex, falls sie nicht bei 20° bestimmt wurden, auf diese Normaltemperatur umgerechnet worden. Dabei ist auf Grund vergleichender Bestimmungen die Änderung in der Dichte zu 0.0008, im Brechungsindex zu 0.00045 für je 1° angenommen worden.

Werte für die Mol-Refraktion und -Dispersion, die nicht der Literatur entnommen, sondern erst aus den vorliegenden Daten über Dichte und Brechungsindex von mir berechnet wurden, sind durch *curseven* Druck kenntlich gemacht.

Von den im Nachstehenden aufgeführten 18 Terpinen-Präparaten können nach ihrer Herkunft zunächst I—V zu einer Gruppe zusammengefaßt werden, denn sie sind alle in letzter Linie aus Terpin,



hervorgegangen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3753 [1906]; **41**, 1828 [1908].

<sup>2)</sup> Die erst nach Abschluß dieser Arbeit erschienene und daher nicht mehr berücksichtigte Mitteilung von Kondakow »Über Terpinene« (Journ. für prakt. Chem. [2] **79**, 497) bringt kein neues experimentelles Material, sondern stellt solches erst in Aussicht.

## Terpinen

	dargestellt aus	Sdp.	$d_{20}$	$n_D^{20}$	$M_D$	$M_T - M_\alpha$
I.	Terpinhydrat und Schwefelsäure <sup>1)</sup>	179—182 <sup>o</sup>	0.855 (?)	—	—	—
II.	Pinenhydrat und Ameisensäure <sup>2)</sup>	175—179 <sup>o</sup>	0.853	1.476	44.96	—
III.	Geraniol und Ameisensäure <sup>3)</sup>	176—180 <sup>o</sup> 180—183 <sup>o</sup>	0.841 0.847	—	—	—
IV.	Lavendel-Alkohol und Ameisensäure <sup>4)</sup>	177—180 <sup>o</sup>	0.851	1.473	44.69	—
V.	Linalool und Ameisensäure <sup>4)</sup>	177—180 <sup>o</sup>	0.851	1.477	45.02	—
VI.	Terpinen-dihydrochlorid und Anilin <sup>5)</sup>	179—181 <sup>o</sup>	0.846	1.479	45.58	—
VII.	Terpinen-dihydrochlorid und alkohol. Kali <sup>6)</sup>	174—178 <sup>o</sup>	0.844	1.479	45.67	—
VIII.	Terpinen-dihydrobromid und alkohol. Kali <sup>7)</sup>	179—185 <sup>o</sup>	0.843	1.481	45.78	—
IX.	Terpinen-monohydrochlorid und Chinolin <sup>8)</sup>	176—179 <sup>o</sup>	0.845	1.480	45.72	—
X.	Sabinen über Formiat <sup>9)</sup>	174—177 <sup>o</sup>	0.839	1.479	46.02	—
XI.	Sabinen über Formiat und Alkohol <sup>9)</sup>	177—179 <sup>o</sup>	0.840	1.479	45.97	—
XII.	Sabinaketon und Magnesiumjodmethyl <sup>10)</sup>	174—179 <sup>o</sup>	0.844	1.473	45.22	—
XIII.	Dihydrocarveol und Schwefelsäure <sup>11)</sup>	178—180 <sup>o</sup>	0.847	1.485	45.99	—
XIV.	Dihydrocarvylamin-chlorhydrat durch trockne Destillation <sup>12)</sup>	175—180 <sup>o</sup>	0.847	—	—	—
XV.	Menthandiamin-(2.4)-phosphat durch trockne Destillat. i. Vakuum <sup>13)</sup>	(11 mm) 62—65 <sup>o</sup>	0.859	1.488	45.53	—
XVI.	Carvenylamin-phosphat durch trockne Destillation <sup>14)</sup>	(15 mm) 68—70 <sup>o</sup>	0.844	1.486	46.18	1.91
XVII.	Carvenon über Chlorearvenen <sup>15)</sup>	(735 mm) 179.5—180.5 <sup>o</sup>	0.844	1.491	46.62	2.03
XVIII.	4-Methyl-4-dichlormethyl-1-isopropyl-cyclohexen-1-on-3 und alkohol. Kali <sup>16)</sup>	(750 mm) 174.8—175.2 <sup>o</sup>	0.834	1.478	46.20	2.00 <sup>17)</sup>

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. **230**, 260 [1885]. — Es ist nicht angegeben, bei welcher Temperatur das spezifische Gewicht bestimmt wurde.

<sup>2)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. **356**, 243 [1907].

<sup>3)</sup> Bertram und Gildemeister, Journ. für prakt. Chem. [2] **49**, 195 [1894].

<sup>4)</sup> Bertram und Walbaum, Journ. für prakt. Chem. [2] **45**, 602 [1892].

<sup>5)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. **350**, 149 [1906].

<sup>6)</sup> Kondakow, Chem.-Ztg. **26**, 722 [1902]; Journ. für prakt. Chem. [2] **77**, 137 [1908].

[Fortsetzung d. Fußnoten nächste Seite.

Der gemeinsamen Entstehung entsprechend weisen sie gemeinsame Eigentümlichkeiten auf, denn sie unterscheiden sich von den übrigen Präparaten durch das auffallend hohe spezifische Gewicht und — soweit Bestimmungen vorliegen — durch den niedrigen Brechungsindex. Ihre Molrefraktion bleibt in allen Fällen, wo sie berechnet werden konnte, hinter dem für die Formel  $C_{10}H_{16}\frac{1}{2}$  berechneten Wert  $M_D = 45.24$  zurück.

Um die anscheinend noch nicht bestimmten optischen Konstanten des Terpinens, das man durch Kochen von Terpinhydrat mit Schwefelsäure erhält (I), kennen zu lernen, habe ich dieses Präparat mehrfach nach der Wallachschen Vorschrift (a. a. O.) darstellen lassen und untersucht.

Die Siedepunkte der erhaltenen Produkte lagen zwischen  $178^{\circ}$  und  $183^{\circ}$ , entsprachen also den früheren Angaben. Auch die Brechungsindices stimmten ungefähr mit den für die Präparate II, IV und V gefundenen überein, denn die Werte für  $n_D^{20}$  schwankten zwischen 1.472 und 1.478.

Überraschend hoch war dagegen das spezifische Gewicht der Produkte, so daß man zuerst an einen Fehler in der Bestimmung oder an eine Veränderung der Präparate dachte. Jedoch wurde die Beobachtung bei der Untersuchung jedes neuen Präparates bestätigt; auch machte es keinen Unterschied, ob die Produkte bei gewöhnlichem oder unter vermindertem Druck fraktioniert wurden, ob die Destillation über Natrium geschah oder nicht, und ob schließlich die Bestimmung unmittelbar nach der Darstellung der Substanz oder einige Stunden später ausgeführt wurde.

Dementsprechend fielen die Werte für die Molrefraktion noch erheblich niedriger aus, als bei den Präparaten II, IV und V der Tabelle.

<sup>7)</sup> Kondakow, Journ. für prakt. Chem. [2] **69**, 178 [1904].

<sup>8)</sup> Semmler, diese Berichte **40**, 2966 [1907].

<sup>9)</sup> Semmler, diese Berichte **39**, 4423 [1906].

<sup>10)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. **362**, 301 [1908].

<sup>11)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. **275**, 113 [1893].

<sup>12)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. **275**, 125 [1893].

<sup>13)</sup> Harries und Majima, diese Berichte **41**, 2529 [1908].

<sup>14)</sup> Harries und Majima, diese Berichte **41**, 2526 [1908]; Brühl, diese Berichte **41**, 3716 [1908]. Der von Harries und Majima berechnete Wert  $M_p = 46.22$  ist nicht ganz genau.

<sup>15)</sup> Semmler, diese Berichte **41**, 4478 [1908]; **42**, 523 [1909].

<sup>16)</sup> Auwers und v. d. Heyden, vergl. die vorstehende Mitteilung.

<sup>17)</sup> Mittelwert aus den zuverlässigsten Bestimmungen.

Unter Weglassung der einzelnen Brechungsindices stelle ich im Folgenden die Werte für Dichte, Mol-Refraktion und -Dispersion von fünf verschiedenen Präparaten zusammen.

	$d_4^{20}$	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber.	—	44.97	45.24	—	—	1.43
Gef.	0.864	43.77	44.05	44.71	45.32	1.55
»	0.867	43.60	43.86	44.52	45.11	1.51
»	0.865	44.05	44.32	44.99	45.58	1.53
»	0.865	44.11	44.39	45.07	45.66	1.55
»	0.866	43.70	43.97	44.61	45.18	1.48
Mittel	0.865	43.85	44.12	44.78	45.37	1.52

Dagegen stimmte ein Terpinen, das — gleichfalls nach einer Wallachschen Vorschrift<sup>1)</sup> — durch Schütteln von Terpinöl mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt worden war, in seinen Eigenschaften ungefähr mit den anderen aus Terpin gewonnenen Präparaten überein.

Untersucht wurde ein Produkt, das nach mehrfacher Destillation bei 179—182° überging.

$$d_4^{17.2} = 0.8588; \text{ daraus } d_4^{20} = 0.857.$$

$$n_C^{17} = 1.47476; n_D^{17} = 1.47838; n_F^{17} = 1.48641; n_G^{17} = 1.49370.$$

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	44.56	44.81	45.49	46.07	1.51.

Eine zweite zusammengehörende Gruppe bilden die Präparate VI—IX der Tabelle, die sämtlich durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Terpinen-mono- und -dihydrohaloiden hervorgegangen sind.

Auch in diesem Fall prägt sich die gemeinsame Abkunft deutlich in der nahen Übereinstimmung der physikalischen Konstanten aus, wie ein Blick auf die Tabelle lehrt.

Von der ersten Gruppe unterscheidet sich die zweite durch das geringere spezifische Gewicht und den höheren Brechungsindex. Demzufolge ist die Molrefraktion dieser Präparate beträchtlich größer und weist gegenüber dem theoretischen Wert 45.24 eine, wenn auch nicht starke, so doch unverkennbare Exaltation auf. 0.45 im Mittel.

Um die Richtigkeit der früheren Bestimmungen zu prüfen, habe ich Sabinen nach der Vorschrift von Wallach<sup>2)</sup> in reines Terpinen-dihydrochlorid, das scharf bei 52° schmolz, verwandelt, daraus nach

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **239**, 35 [1887].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **350**, 164 [1906].

Kondakow (a. a. O.) mit alkoholischem Kali Terpinen dargestellt und dieses Präparat untersucht.

$$\text{Sdp}_{760} = 180-182^{\circ}; d_4^{15} = 0.8484.$$

$$n_C^{15.6} = 1.47766; n_D^{15.6} = 1.48133; n_F^{15.6} = 1.49037; n_G^{15.6} = 1.49838.$$

	M <sub>x</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>γ</sub> - M <sub>z</sub>
Gef.	45.38	45.68	46.41	47.05	1.67.

Die für die Temperatur von 20° umgerechneten Werte für die Dichte und den Brechungsindex — 0.844 und 1.481 — stimmen mit den Kondakowschen Beobachtungen — Nr. VII der Tabelle — sehr gut überein, doch siedete sein Präparat etwa 5° niedriger als das meinige.

Von den unter X—XVI aufgeführten Präparaten der Tabelle interessieren besonders die vier durch starke Exaltation ausgezeichneten Produkte X, XI, XIII und XVI.

Am längsten bekannt von diesen ist das Terpinen aus Dihydrocarveol, das schon im Jahre 1893 von Wallach dargestellt und untersucht wurde. Daß die hohe Molrefraktion dieses Präparates bei der Diskussion über die Formel des Terpinens meines Wissens niemals eine Rolle gespielt hat, liegt wohl daran, daß in der Wallachschen Arbeit sich keine Berechnung des Wertes von M<sub>D</sub> findet, und daher die Tatsache leicht übersehen werden konnte. Ich wurde auf sie erst aufmerksam, als die optische Untersuchung eines durch Kochen von Dihydrocarveol mit Schwefelsäure dargestellten Terpinens unerwartet hohe Werte für die Mol-Refraktion und -Dispersion ergab und dieser Befund an einem zweiten Präparat bestätigt wurde.

Die unter I und II aufgeführten Bestimmungen beziehen sich auf zwei Präparate, die, wie das Wallachsche, unter gewöhnlichem Druck bei 178—180° siedeten, während die Werte unter III zu einer von 180—182° siedenden Fraktion des zweiten Präparates gehören.

$$\text{I. } d_4^{16} = 0.8504, \text{ daraus } d_4^{20} = 0.847.$$

$$n_C^{14.8} = 1.48273 \quad n_D^{14.8} = 1.48722 \quad n_F^{14.8} = 1.49707 \quad n_G^{14.8} = 1.50631$$

$$\text{Daraus berechnet } n_D^{20} = 1.485.$$

$$\text{II. } d_4^{12.9} = 0.8538, \text{ daraus } d_4^{20} = 0.848.$$

$$n_C^{12.5} = 1.48393 \quad n_D^{12.5} = 1.48822 \quad n_F^{12.5} = 1.49828 \quad n_G^{12.5} = 1.50744.$$

$$\text{Daraus berechnet } n_D^{20} = 1.483.$$

$$\text{III. } d_4^{12.1} = 0.8561, \text{ daraus } n_D^{20} = 0.850.$$

$$n_C^{12.5} = 1.48655 \quad n_D^{12.5} = 1.49070 \quad n_F^{12.5} = 1.50087 \quad n_G^{12.5} = 1.51031.$$

$$\text{Daraus berechnet } n_D^{20} = 1.495.$$

	$M_z$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_z$
Ber.	44.97	45.24	—	—	1.43
Gef. I.	45.57	45.96	46.75	47.48	1.91
» II.	45.58	45.92	46.73	47.46	1.88
» III.	45.67	46.00	46.81	47.56	1.89

Die Konstanten der beiden ersten Präparate stimmen vorzüglich mit denen der Wallachschen Substanz überein, die der höheren Fraktion weisen leichte Abweichungen auf. Die Exaltation im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen ist zweifellos und verhältnismäßig recht beträchtlich.

Äußerst ähnlich mit diesem Terpinen ist das Produkt, das Harries und Majima erhielten, als sie Carvenylamin-phosphat unter vermindertem Druck destillierten; nur ist die Exaltation der Molrefraktion noch etwas größer, da die Dichte des Körpers ein wenig geringer war.

Zum besseren Vergleich seien hier die Werte nochmals mitgeteilt<sup>1)</sup>:

	$M_z$	$M_D$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_z$
Gef.	45.86	46.18	47.77	1.91

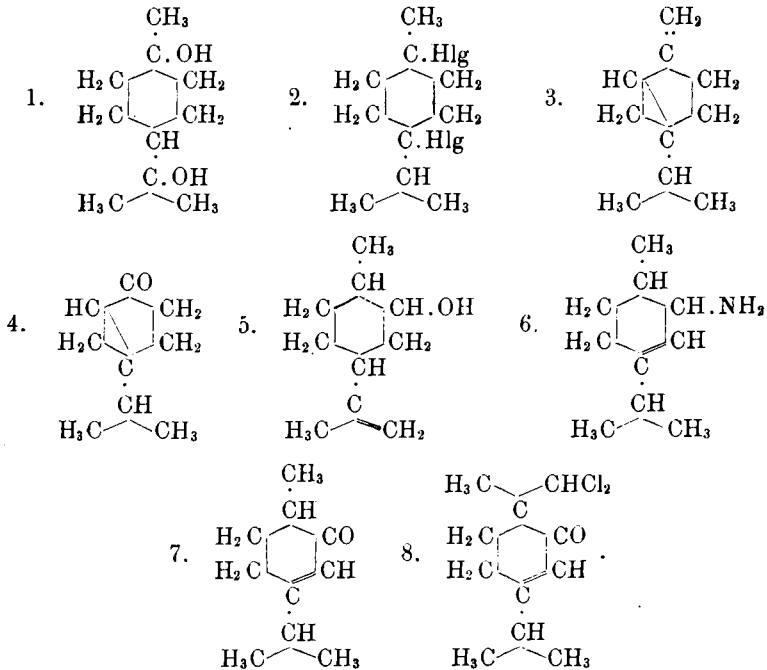
Die beiden von Semmler auf Umwegen aus Sabinen gewonnenen Terpinen-Präparate besitzen eine etwas geringere Dichte und einen merklich niedrigeren Brechungsindex, doch stimmt der Wert von  $M_D$  auch gut mit dem der beiden anderen Substanzen überein.

In jüngster Zeit sind zu den früher bekannten Terpinen-Präparaten endlich noch das Semmlersche Carvenen (XVII) und der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Kohlenwasserstoff (XVIII) getreten. Beide Produkte, namentlich das Semmlersche Präparat, zeichnen sich gleichfalls durch starke Exaltation im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen aus.

Auf diese Substanzen, sowie auf das von Wallach aus Sabinaketon dargestellte Präparat (XII) wird weiter unten näher eingegangen werden.

Überblickt man das im Vorstehenden skizzierte Material, so erkennt man, daß das optische Verhalten der einzelnen Terpinen-Präparate in leicht verständlicher Weise von der Natur der Ausgangsmaterialien abhängt. Als solche kommen wesentlich in Betracht Terpin (1), Terpinen-dihydrohaloide (2), Sabinen (3), Sabinaketon (4), Dihydrocarveol (5), Carvenylamin (6), Carvenon (7) und das gechlorte Keton (8).

<sup>1)</sup> Vergl. Brühl, a. a. O.



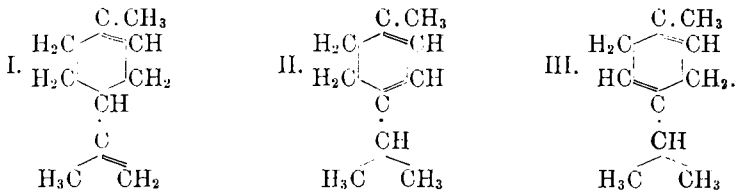
Zur Umwandlung des Terpins (1) in Terpinen ist eine zweimalige Abspaltung von Wasser erforderlich. Diese kann ersichtlich in vielfach verschiedener Weise vor sich gehen, aber keines der primär zu erwartenden Produkte wird ein System konjugierter Doppelbindungen enthalten; hierzu ist vielmehr weiter die Verschiebung mindestens einer Doppelbindung oder die Auflösung eines etwa gebildeten Dreirings erforderlich.

Man wird daher bei allen Terpinen-Synthesen, die über das Terpin führen, a priori keine optisch exaltierenden Produkte erwarten dürfen, und in der Tat trifft dies zu. Daß die Molrefraktion verschiedener Präparate, namentlich der aus Terpinhydrat dargestellten, sogar beträchtlich hinter dem theoretischen Wert zurückbleibt, könnte darauf hindeuten, daß in diesen Produkten Substanzen enthalten sind, die nicht zwei Doppelbindungen, sondern vielleicht nur eine solche und einen Dreiring besitzen. Indessen könnte hierüber nur eine genaue chemische Untersuchung der Präparate entscheiden, da auch andere Erklärungen möglich sind.

Günstiger für die Bildung eines Terpins mit konjugierten Doppelbindungen liegen die Verhältnisse bei den Terpinen-hydrohaloiden

(2), doch ist auch hier die Bildung verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe ohne ein solches System mindestens gleich wahrscheinlich. Dieser Voraussetzung gemäß sprechen die optischen Eigenschaften aller aus jenen Halogenderivaten gewonnenen Präparate dafür, daß in ihnen Gemische beider Arten von Verbindungen vorliegen, in denen jedoch die letzteren überwiegen.

Auffallend könnte auf den ersten Blick erscheinen, daß aus Dihydro-carveol (5) ein Terpinen-Präparat mit verhältnismäßig hoher Exaltation entsteht, da die Wasserabspaltung zunächst ausschließlich oder ganz überwiegend zu dem Produkt I ohne konjugierte Doppelbindungen führen wird. Nun lagert sich aber bekanntlich das ganz analog gebaute Dihydrocarvon unter dem Einfluß saurer Agenzien bei höherer Temperatur annähernd quantitativ in Carvenon um. Es wird daher auch beim Kochen des Dihydrocarveols mit Schwefelsäure neben der Wasserabspaltung eine Wanderung der Doppelbindung aus der Seitenkette in den Kern erfolgen, so daß die gleichzeitige Entstehung der isomeren Terpinene II und III vorauszusehen ist.



Die Größe der optischen Exaltation läßt vermuten, daß die Verbindung II — Wallachs  $\alpha$ -Terpinen — bei dem Prozeß in größerer Menge entsteht, als die  $\gamma$ -Verbindung III.

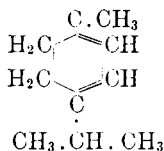
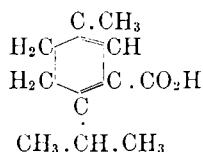
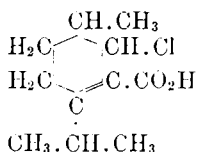
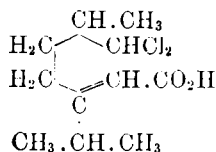
Im besten Einklang damit steht die Tatsache, daß die trockene Destillation des phosphorsauren Carvenylamins (6) ein Terpinen mit noch stärkerer Molekular-Refraktion und -Dispersion liefert, da hierbei, wie schon Harries hervorgehoben hat, lediglich  $\alpha$ -Terpinen entstehen kann, so lange keine molekularen Umlagerungen eintreten<sup>1)</sup>.

Das Gleiche gilt für die Bildung des besonders stark exaltierenden Carvenens, aber auch für die Synthese des in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Terpinens, denn der Prozeß, der unter Aus-

<sup>1)</sup> Das Terpinen Nr. XV aus Menthandiamin kommt nicht in Betracht, da es nicht in unverändertem Zustand untersucht worden ist.



schluß saurer Agenzien bei mäßig hoher Temperatur zu seiner Entstehung führt, wird normaler Weise in der durch die Formeln



bezeichneten Weise verlaufen<sup>1)</sup>. Dementsprechend ist die optische Exaltation dieses Präparates gleichfalls stark, ungefähr ebenso groß wie die des Harriesschen Terpinens.

In allen besprochenen Fällen zeigen also die verschiedenen Terpinen-Präparate das optische Verhalten, das auf Grund ihrer mutmaßlichen Beschaffenheit und auf Grund der Brühlischen Regeln über die optische Wirkung konjugierter Doppelbindungen zu erwarten ist.

Es könnte scheinen, als ob eine jüngst von Wallach veröffentlichte Beobachtung hierzu im Widerspruch stände. Dieser Forscher erhielt durch Einwirkung von überschüssigem Magnesiumjodmethyl auf Sabinaketon (4) ein Terpinen — Nr. XII der Tabelle — dessen Molrefraktion genau mit der Theorie übereinstimmte, obwohl das Präparat, wie Wallach hervorhebt, der chemischen Untersuchung zufolge reichliche Mengen von  $\alpha$ -Terpiren enthielt.

Indessen bietet sich für diese zunächst auffallende Tatsache folgende, meines Erachtens nicht unwahrscheinliche Erklärung. Wallach macht selbst darauf aufmerksam, daß bei dieser Terpinen-Synthese die Anwesenheit von Säure, die Bindungsverschiebungen Vorschub leisten könne, gänzlich ausgeschlossen sei. Man wird daher annehmen dürfen, daß unter diesen günstigen Bedingungen in einem Teil der primär entstandenen Sabinenhydrat-Moleküle bei der Abspaltung von Wasser der Dreiring erhalten bleibt. Dann wird aber das Reaktionsprodukt neben den von Wallach in Betracht gezogenen Verbindungen auch

einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \diagup \quad \text{H} \diagdown \\ | \\ \text{H}_2 \diagdown \quad \text{H}_2 \diagup \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$  enthalten können.

Für eine derartige Verbindung berechnet sich, wenn man für den Tri-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **41**, 1816 [1908].

methylenring das Refraktionsinkrement 0.66 annimmt<sup>1)</sup>, der Wert  $M_D = 44.2$ . Setzt man für reines  $\alpha$ -Terpinen  $M_D = 46.2$  (vergl. die vorgehende Abhandlung), so sieht man, daß ein Gemisch von 50 %  $\alpha$ -Terpinen und 50 % der angenommenen Substanz die normale, für  $C_{10}H_{16}$  berechnete Molrefraktion  $M_D = 45.2$  besitzen würde. Dasselbe würde der Fall sein, wenn das Gemisch, in dem Wallach auch das optisch-normale  $\gamma$ -Terpinen vermutet, zu je einem Drittel aus  $\alpha$ -Terpinen,  $\gamma$ -Terpinen und der fraglichen Verbindung bestände. Natürlich könnte darüber nur eine genaue chemische Untersuchung des Produktes entscheiden; gezeigt sollte nur werden, daß die Molrefraktion des von Wallach untersuchten Gemisches an sich nichts gegen die Gültigkeit der Brühl'schen Regeln bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen im Ringe beweist.

Nach den obigen Darlegungen sind alle Terpinen-Präparate, die auf dem Wege über das Terpin dargestellt worden sind, als »Terpinene« zu streichen, wenn man mit Wallach als charakteristischen Bestandteil eines »Terpinens« die  $\alpha$ -Verbindung mit den konjugierten Doppelbindungen ansehen will. Denn nach den physikalischen Eigenschaften jener Präparate kann das  $\alpha$ -Terpinen in ihnen nur einen verhältnismäßig untergeordneten Bestandteil ausmachen. Ähnlich schließt auch Wallach aus den Ergebnissen des oxydativen Abbaus des Pinen-Terpinens, daß dieses neben verschiedenen »Terpinenen« noch andere Kohlenwasserstoffe enthalte.

In den aus Terpinen-hydrohaloiden gewonnenen Präparaten wird man im wesentlichen mit Wallach Gemische des  $\alpha$ -Terpinens mit einem Terpinen ohne konjugierte Doppelbindungen erblicken dürfen. Ob dieser zweite Bestandteil das  $\gamma$ -Terpinen ist, wird durch die von Wallach in Aussicht gestellten weiteren Versuche aufgeklärt werden. Nach den physikalischen Eigenschaften zu urteilen, wechselt das Mengenverhältnis beider Bestandteile in den einzelnen Präparaten; auch sind weitere Beimengungen nicht ausgeschlossen. Man wird auch im günstigsten Falle den Betrag an  $\alpha$ -Terpinen in diesen Produkten kaum über 50 % schätzen dürfen; möglicherweise ist er aber beträchtlich niedriger. Als Präparate von  $\alpha$ -Terpinen kommen daher, streng genommen, auch diese Produkte nicht in Betracht.

Ähnliche Gemische können auf verschiedenen Wegen aus Sabinen, vor allem aber aus Dihydrocarveol, gewonnen werden. Nach meinen Versuchen fallen die aus Dihydrocarveol dargestellten Präparate sehr gleichmäßig aus und sind verhältnismäßig reich an Terpinen mit konjugierten Doppelbindungen. Die Oxydation mit Permanganat, die —

<sup>1)</sup> Vergl. die Literatur bei Aschan, Chemie der alicycl. Verb., S. 281 f. [1905].

einmal — nach der in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Weise, aber weniger gründlich, durchgeführt wurde, lieferte das bei 73° schmelzende Dilacton in überwiegender Menge neber wenig Erythrit vom Schmp. 237°.

Für die Darstellung zwar nicht reiner, aber verhältnismäßig hochprozentiger  $\alpha$ -Terpinen-Präparate möchte ich den Weg vom Carvon über das Dihydrocarveol auch seiner Billigkeit und Bequemlichkeit halber besonders empfehlen.

Reines  $\alpha$ -Terpinen könnte nach meinem Dafürhalten in einem der drei letzten Präparate der Tabelle vorliegen, doch erlaubt das zurzeit vorhandene experimentelle Material noch keine sichere Entscheidung darüber, ob tatsächlich eines dieser Produkte völlig einheitlich ist.

Zunächst einige Worte über das Carvenen Semmlers.

Um zu diesem Körper zu gelangen, verwandelte Semmler nach dem Vorgange von Klages<sup>1)</sup> Carvenon mit Phosphorpentachlorid in ein Monochlor-carvenen und reduzierte dieses. Die physikalischen Konstanten des Chlorids fand er wesentlich anders als Klages; namentlich beobachtete er bei seiner Substanz eine Exaltation der Molrefraktion  $M_D$  in dem ungewöhnlich hohen Betrage von 1.7, während Klages sein Präparat als optisch normal beschreibt.

	Klages	Semmler
Sdp. . . .	105° (16 mm)	95—98° (10 mm)
$d_4^{20}$ . . .	1.023	0.994
$n_D^{20}$ . . .	1.5162	1.5170
$M_D$ . . .	50.40	51.90
Ber. für $C_{10}H_{15}Cl_{\frac{1}{2}}M_D$ . . .	50.19	50.19

Ich habe das Chlor-carvenen dreimal nach Semmlers Vorschrift darstellen lassen und die folgenden Werte für die Konstanten gefunden. Die Bestimmungen an Präparat I, dessen Menge nur gering war, sind nicht ganz so zuverlässig, wie die an II und III.

I. Sdp<sub>15</sub> = 94.8—95.6°;  $d_4^{17.4}$  = 1.0135; daraus  $d_4^{20}$  = 1.012.

$n_C^{16.5}$  = 1.51410;  $n_D^{16.5}$  = 1.51894;  $n_F^{16.5}$  = 1.53045.

II. Sdp<sub>16</sub> = 94—97°;  $d_4^{17}$  = 1.0033; daraus  $d_4^{20}$  = 1.001.

$n_C^{16.1}$  = 1.50972;  $n_D^{16.1}$  = 1.51498;  $n_F^{16.1}$  = 1.52561;  $n_G^{16.1}$  = 1.53574.

III. Sdp<sub>17</sub> = 96—98°;  $d_4^{19.3}$  = 1.0044; daraus  $d_4^{20}$  = 1.004.

$n_I^{19.8}$  = 1.50967;  $n_D^{19.8}$  = 1.51442;  $n_F^{19.8}$  = 1.52573;  $n_G^{19.8}$  = 1.53618.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2559 [1899].

	$M_x$	$M_D$	$M_3$	$M_7$	$M_7 - M_x$
Ber.	49.88	50.19	—	—	1.57.
Gef. I.	50.66	51.06	52.00	—	—
II.	50.76	51.20	52.09	52.92	2.16.
III.	50.76	51.16	52.10	52.97	2.21.

Nach diesen Daten ist das Chlorcarvenen in der Tat ein Körper mit erhöhter Mol.-Refraktion und -Dispersion, doch erreicht die Exaltation meiner Präparate nicht den von Semmler angegebenen Betrag, sondern entspricht durchaus den Abweichungen, wie sie bei zahlreichen anderen cyclischen Körpern mit konjugierten Doppelbindungen gefunden worden sind.

Auffallend ist, daß meine Präparate sämtlich tiefer siedeten als die von Klages und Semmler. Der Chlorgehalt wurde in zwei Analysen um 0.5—0.6% zu niedrig gefunden, während das Semmlersche Präparat 0.8% Kohlenstoff zu wenig und 0.8% Wasserstoff zu viel enthielt<sup>1)</sup>.

Das Carvenen entsteht durch Reduktion mit Natrium und Alkohol aus dem Chlor-carvenen. Ich habe zwei Präparate dieser Verbindung darstellen lassen, ein drittes wurde mir von Hrn. Semmler gütigst zur Verfügung gestellt (III); vor der Untersuchung wurde es frisch destilliert. Ein anderes Semmlersches Präparat (IV) ist vor einiger Zeit in Heidelberg untersucht worden<sup>2)</sup>. Von den beiden hier dargestellten Proben war die zweite vermutlich die reinere.

I.  $Sdp_{765} = 180-182^{\circ}$ ;  $d_4^{15.6} = 0.8532$ .

$n_C^{13.4} = 1.48658$ ;  $n_D^{13.4} = 1.49116$ ;  $n_F^{13.4} = 1.50109$ ;  $n_G^{13.4} = 1.51031$ .

II.  $Sdp_{760} = 179.5-180.5^{\circ}$ ;  $d_4^{18.0} = 0.8464$ .

$n_C^{19.0} = 1.48342$ ;  $n_D^{19.0} = 1.48800$ ;  $n_F^{19.0} = 1.49796$ ;  $n_G^{19.0} = 1.50739$ .

III.  $Sdp_{738} = 177-181^{\circ}$ ;  $d_4^{15.4} = 0.8472$ .

$n_C^{14.0} = 1.48600$ ;  $n_D^{14.0} = 1.49021$ ;  $n_F^{14.0} = 1.50118$ ;  $n_G^{14.0} = 1.51098$ .

	$M_x$	$M_D$	$M_3$	$M_7$	$M_7 - M_x$
Ber.	44.97	45.24	—	—	1.43.
Gef. I.	45.71	46.08	46.87	47.60	1.89.
» II.	45.90	46.27	47.07	47.83	1.93.
» III.	46.02	46.31	47.24	48.02	2.00.
» IV.	46.28	46.62	—	48.31	2.03.

<sup>1)</sup> Der für Wasserstoff gefundene Wert ist in der Semmlerschen Arbeit irrtümlich zu 8.95% berechnet worden, beträgt aber in Wirklichkeit 9.6%.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 523 [1909].

Zum besseren Vergleich setze ich noch die für  $t = 20^{\circ}$  umgerechneten Werte für Dichte und Brechungsindex her und füge als Präparat V das von Semmler selbst untersuchte hinzu.

	I.	II.	III.	IV.	V.
$n_D^{20}$	0.849	0.845	0.844	0.844	0.844.
$n_D^{20}$	1.4886	1.4876	1.4875	1.4907	1.4910.
$M_D$	46.08	46.27	46.31	46.62	46.74.

Obwohl die Darstellung des Chlorcarvenens und des Carvenens selbst unter möglichster Einhaltung der von Semmler vorgeschriebenen Bedingungen ausgeführt wurde, ist es mir, wie die Zusammenstellung zeigt, nicht gelungen, ein Präparat zu gewinnen, das einen ebenso hohen Brechungsindex besaß wie die seinigen. Vielleicht liegt dies daran, daß wir nicht genau gleiche Fraktionen der Reduktionsprodukte untersucht haben, denn der Brechungsindex höherer Fraktionen solcher Kohlenwasserstoffe pflegt nach meinen Beobachtungen etwas größer zu sein als der der niedrigeren. (Vergl. S. 2428 die Bestimmungen an dem Terpinen aus Dihydrocarveol). Jedenfalls zeigen aber die Semmlerschen Versuche, daß man aus Carvenon ein Cyclohexadien gewinnen kann, dessen Molrefraktion die der anderen bekannten Glieder dieser Körpergruppe noch übertrifft. Auch die Exaltation der Moldispersion ist etwas stärker, jedoch ist hier der Unterschied nur unbedeutend.

Semmler betrachtet sein Carvenen als besonders reines  $\alpha$ -Terpinen. Ich möchte dies vorläufig noch nicht als bewiesen ansehen, denn die im hiesigen Laboratorium dargestellten Präparate siedeten bedeutend weniger scharf als die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Kohlenwasserstoffe, und es bedurfte mehrfacher Fraktionierung, um ganz konstant siedende Anteile zu erhalten. Auch das von Hrn. Semmler übersandte Präparate verhielt sich nicht anders.

In der Tat bietet der Weg vom Carvenon zum Carvenen, so kurz und einfach er erscheint, doch keine sichere Gewähr für ein einheitliches Endprodukt, da der Kohlenwasserstoff in Gegenwart naszierender Salzsäure entsteht, also unter Bedingungen, die Atom- und Bindungsverschiebungen begünstigen.

Gegen die Gleichförmigkeit der nach Semmler gewonnenen Carvenen-Präparate spricht der Umstand, daß sie sich, wie Semmler angibt, bei der Nitrosit-Bildung verschieden verhielten. Nach meinen Erfahrungen reagiert Carvenen langsamer mit salpetriger Säure als andere Terpinene, liefert aber schließlich Nitrosit in normaler Menge.

Daß Carvenen  $\alpha$ -Terpinen enthält, ist nicht zu bezweifeln, da Semmler bei der Einwirkung von Ozon auf den Kohlenwasserstoff

Dimethyl-acetylaceton erhielt. Indessen deutet der Zusatz, daß die Ausbeute an diesem Keton mit der Reinheit des Ausgangsmaterials wächst, wieder direkt darauf hin, das zum mindesten manche der Semmlerschen Carvenen-Präparate Gemische gewesen sind. Ein Beweis dafür, daß andere einheitlich waren, fehlt vorläufig, da nicht angegeben ist, ob das genannte Keton in irgend einem Fall das einzige Produkt der Oxydation bildete.

Bei der hohen Molrefraktion des Carvenens werden eventuelle Beimengungen vermutlich durch die gleiche Eigenschaft ausgezeichnet sein. Es sei daher daran erinnert, daß bereits mehrere *p*-Menthadiene mit abnorm hohem Brechungsvermögen bekannt sind<sup>1)</sup>, beispielsweise der von Harries<sup>2)</sup> aus Dihydrocarvylamin erhaltene Kohlenwasserstoff, der kein Nitrosit liefert und die Molrefraktion  $M_D = 46.29$  besitzt<sup>3)</sup>.

Von einer näheren chemischen Untersuchung des Carvenens habe ich abgesehen, da Semmler sie in Aussicht gestellt hat. Erst wenn diese vorliegt, wird man sich ein Urteil über die Natur dieses Präparats bilden können.

Von dem Carvenen aus Carvenylamin (Harries und Majima) sind bisher nur die physikalischen Konstanten und sein Verhalten gegen salpetrige Säure — reichliche Bildung von Terpinennitrosit — bekannt. Über die Einheitlichkeit des Präparats läßt sich daher vorläufig nichts aussagen.

Die Untersuchung des  $\alpha$ -Terpinens aus *o*-Kresol ist in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilt. Sie hat wahrscheinlich gemacht, daß das Präparat eine recht reine Form jenes Kohlenwasserstoffs darstellt, doch ist dies noch weiter zu prüfen.

Bemerkenswert erscheint, daß von allen bisher dargestellten Terpinen diese Substanz den niedrigsten Siedepunkt und die geringste Dichte besitzt. Nur das von Semmler aus Sabinen gewonnene Präparat X kommt ihr nahe. Alle anderen Terpinen-Präparate sieden unter gewöhnlichem Druck ungefähr zwischen 177—181°, und das spezifische Gewicht der besseren beträgt bei 20° 0.844—0.847. Dagegen liegt der Siedepunkt des Kresol-Terpinens bei etwa 175—176°, und seine Dichte wurde im Mittel zu 0.834 gefunden, wenn die Proben bei ihrer Darstellung mit Säure nicht in Berührung gekommen waren. Auch der Brechungsindex  $n_D^{20}$  des neuen Terpinen-Präparates, 1.478 im Mittel, ist kleiner als der der anderen, durch starke Exaltation hervor-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **39**, 3754 [1906].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **328**, 324 [1903].

<sup>3)</sup> Diesen Wert erhält man, wenn man das spez. Gewicht der Substanz auf Wasser von 4° bezieht.

ragenden Präparate, bei denen er — wieder mit Ausnahme von Präparat X — zwischen 1.485 und 1.491 schwankt.

Hervorzuheben ist auch das verschiedene Verhalten des Semmler'schen Carvenens und des Kresol-Terpinens beim Kochen mit Schwefelsäure, denn bei jenem sinkt durch diese Behandlung der Brechungsindex, während er bei diesem anscheinend steigt. Auch hieraus ergibt sich, daß beide Präparate nicht völlig wesensgleich sind.

Beiläufig sei bemerkt, daß mir die Einführung eines besonderen Namens — Isocarvenen — für das Produkt, das Semmler bei diesem Prozeß erhielt, nicht zweckmäßig erscheint. Diese Bezeichnung erweckt den Eindruck, als ob es sich um einen einheitlichen, mit Carvenen isomeren Kohlenwasserstoff handle. Allerdings gibt Semmler an<sup>1)</sup>, daß die Substanz in der Hauptsache aus 1<sup>1</sup>.4-Dihydrocymol, also Wallachs  $\gamma$ -Terpinen, bestehe, doch ist ein experimenteller Beweis hierfür seinen verschiedenen Mitteilungen nicht zu entnehmen. Im Gegenteil kann man aus seinen Angaben über das fragliche Produkt vorläufig nur schließen, daß es ein Gemisch von vermutlich zwei Terpinenen und Terpinolen ist, und es bleibt abzuwarten, ob sich dieses Präparat von anderen in dieser Arbeit besprochenen Terpinen-Gemischen wesentlich unterscheidet.

Nachdem Wallach das  $\alpha$ -Terpinen als den charakteristischen Bestandteil aller Terpinen-Präparate erkannt hat, wird es sich jetzt in erster Linie darum handeln, durch eine gründliche, vergleichende chemische Untersuchung der Terpinene aus Carvenylamin, Carvenon und *o*-Kresol festzustellen, welche dieser drei Substanzen jenen Körper in reiner Form enthält.

Daß das Terpinen oder die Terpinene in optischer Beziehung keine Ausnahme von den Brühlschen Regeln bilden, darf jedoch bereits jetzt als unzweifelhaft erwiesen gelten.

Nachdem ferner das Gleiche für eine Anzahl anderer Cyclohexadiene teils früher, teils neuerdings festgestellt worden ist, und die widersprechenden Angaben von Zelinsky und Gorski<sup>2)</sup> über das Dihydrobenzol durch Harries und v. Splawa-Neyman<sup>3)</sup> widerlegt werden konnten, darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß zum mindesten einfachere Cyclohexadien-Derivate ohne besondere Eigentümlichkeiten der Struktur sämtlich den genannten Regeln folgen werden. Damit erhält die physikalische und im besonderen die optische Untersuchung als Hilfsmittel zur Konstitutionsbestimmung

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 965 [1909]    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2480 ff. [1908].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 693 [1909].

neben der chemischen Prüfung auf diesem Gebiet erhöhten Wert, und beide Forschungsmethoden sollten, wie dies ja schon vielfach geschieht, grundsätzlich zusammen angewandt werden, da jede für sich allein zu Irrtümern führen kann.

Besonders erwünscht wäre m. E. für die weitere Nutzbarmachung der physikalischen Hilfsmittel, wenn in einer größeren Zahl von Fällen an möglichst reinen Präparaten mehrfach ungesättigter cyclischer Verbindungen durch gleichzeitige physikalische und chemische Untersuchung festgestellt werden könnte, in welcher Weise Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex einmal durch Verschiebung von Doppelbindungen und zweitens durch Polymerisation verändert werden. Gelänge es, leicht bestimmbare und genügend zuverlässige Merkmale für diese beiden Prozesse aufzufinden, auf denen bei den monocyclischen Terpenderivaten, abgesehen von freiwilliger Oxydation, fast alle Veränderungen beruhen, so würde vermutlich in vielen Fällen die Reindarstellung empfindlicher Präparate und die Bestimmung ihrer Konstitution erleichtert werden. Ansätze dazu, beispielsweise die umlagernde Wirkung, die Säuren oder Alkalien auf bestimmte Verbindungen ausüben, auf physikalisch-chemischem Wege zu verfolgen, sind bereits vorhanden; es fragt sich nur, wie weit sich diese Methoden ausdehnen und verfeinern lassen werden.

Einige Versuchsreihen in dieser Richtung sind im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen. Gleichzeitig soll weiter geprüft werden, ob die Regeln über die optische Wirkung konjugierter Doppelbindungen in dem von Brühl angegebenen Umfang streng gelten. Neuere Versuche, die allerdings noch der Bestätigung bedürfen, lassen nämlich vermuten, daß es Ausnahmen von ihnen gibt, die jedoch nicht regellos sind, sondern gleichfalls in bestimmter Weise mit der Konstitution der fraglichen Verbindungen zusammenhängen.

Für die sorgfältige Unterstützung bei dem experimentellen Teil dieser Untersuchung sage ich meinem Assistenten, Hrn. Dr. H. Dannehl, besten Dank.

Greifswald, Chemisches Institut.