

## VII. Brom-piperonal + Resorcin.

Bei der Kondensation von Brompiperonal<sup>1)</sup> mit Resorcin bildete sich sofort in der Kälte ein violetter Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser rosafarben wurde. In Natronlauge löslich mit roter Farbe, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform.

0.1573 g Sbst.: 0.0892 g AgBr.

Ber. 1 : 1 Br 24.92. Gef. Br 24.13.

## VIII. Brom-zimtaldehyd + Resorcin.

Der gewöhnliche Zimtaldehyd ist mit Hydrochinon schon von v. Baeyer<sup>2)</sup> kondensiert worden. Er erhielt gelbliche Krystalle, deren Molekularverhältnis 2 Zimtaldehyd : 1 Hydrochinon war.

Bei der Kondensation von Monobromzimtaldehyd<sup>3)</sup>,  $C_6H_5.CBr:CH.CHO$ , mittels Salzsäure schied sich ein harzartiger Körper von rötlich violetter Farbe ab, der an der Luft dunkelbraun wurde. Löslich in Alkohol und Eisessig, in Natronlauge schwach gelb. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. Nach dem Schmelzen mit Chlorzink trat in der alkoholischen Lösung Fluorescenz auf, durch Anhydrierung der *ortho*-ständigen Hydroxylgruppen.

0.2246 g Sbst.: 0.1066 g AgBr.

Ber. 1 : 2 Br 19.36. Gef. Br 20.19.

**601. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über Carvenen,  $C_{10}H_{16}$ , und über „Terpinen“.)**

(Eingegangen am 21. Oktober 1909.)

Seit meiner letzten Veröffentlichung über Carvenen<sup>4)</sup> sind zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand erschienen und zwar von Auwers<sup>5)</sup> und Wallach<sup>6)</sup>. — Auwers spricht einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  als Carvenen ( $\alpha$ -Terpinen) an, den er durch mehrere Operationen hindurch aus dem *o*-Kresol gewinnt; dieser Kohlenwasserstoff zeigt u. a. folgende physikalische Daten:  $d_4^{20} = 0.834$ ,  $n_D = 1.478$ ,

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Oelker, diese Berichte **24**, 2593 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 1210 [1902].

<sup>3)</sup> Dargestellt nach Zincke und v. Hagen, diese Berichte **17**, 1814 [1884].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 4474 [1908].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **42**, 2417, 2424 [1909].

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. **368**, 13 [1909].

woraus sich ein Inkrement von ca. 0.7 berechnet, Sdp. 174.8—175.2°. Es soll an dieser Stelle über diese physikalischen Daten nur soviel gesagt werden, daß sie von jenen der bisher bekannten Terpene<sup>1)</sup> ganz erheblich abweichen; besonders auffallend ist das niedrige Volumgewicht, so daß ich vorläufig annehmen möchte, daß während der verschiedenen Umsetzungen, durch die schließlich Auwers zu dem Kohlenwasserstoff gelangt, doch Umlagerungen statthaben, aber hierüber müssen erst eingehende Untersuchungen entscheiden, an denen es Auwers sicherlich nicht fehlen lassen wird, zumal der Abbau seines Kohlenwasserstoffes bisher in wenig befriedigender Weise die  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure vom Schmp. 189° geliefert hat.

Was die Abhandlung von Wallach anlangt, so will ich dazu zunächst nur bemerken, daß die Darstellung des Chlor-carvenens außerordentlich glatt vor sich geht und stets ein einheitliches Produkt liefert, wenn man genau so verfährt, wie ich s. Zt. angegeben habe. Man hat nur nötig, zu dem mit Petroläther überschichteten Phosphorpentachlorid, das mit Petroläther verdünnte Carvenon innerhalb ca. 20 Min. unter Umschütteln hinzuzufügen, alsdann das Ganze ca. 1 Stunde auf der Schüttelmaschine durchzuschütteln; hierbei tritt eine ebenso einfache wie glatt verlaufende Reaktion ein: bei der darauffolgenden Destillation im Vakuum erhält man kein Dichlorid usw., sondern Monochlorid; ebenso verläuft die Reduktion des Chlorearvenens glatt.

Ich brauche wohl nicht zu erwähnen, daß ich mir selbst alle Einwürfe gemacht habe, die bei einer derartigen Umsetzung zu machen sind; nichtsdestoweniger habe ich nochmals das Carvenen in größerer Menge dargestellt, aboxydiert usw.

Das in verschiedenen Portionen erhaltene Carvenen zeigte stets folgende Daten: Sdp. 61.5—62.5°. Daß natürlich bei Destillation von 10 g bei einem auf solchem Wege dargestellten Körper einige Tropfen vor dem Siedepunkt übergehen und später, ist nicht zu verwundern, spricht aber auch nicht gegen die Reinheit der Substanz. Das Volumgewicht ergab:  $d_{20} = 0.845$ ,  $n_D = 1.4905$ ; diese Daten decken sich demnach vollkommen mit den früheren. Es wäre nun immerhin möglich, daß in diesem Kohlenwasserstoff Cymol,  $C_{10}H_{14}$ , enthalten wäre; aus diesem Grunde wurde nochmals eine Analyse gemacht.

0.0990 g Sbst.: 0.3219 g  $CO_2$ , 0.1053 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.24, H 11.77.

Gef. » 88.68, » 11.82.

Dagegen, daß etwa der hohe Brechungsindex durch die Anwesenheit von Cymol hervorgerufen würde, spricht auch, daß Cymol

<sup>1)</sup> Vergl. Semmler, »Ätherische Öle, Band II, S. 418 und Auwers, l. c. S. 2425.

selbst schon einen niedrigeren Brechungs-Exponenten hat (1.48456), außerdem hat Cymol ein Volumgewicht  $d_4^{20} = 0.8551$ , letzteres also wesentlich höher als die für Carvenen beobachtete Zahl; wäre aber  $C_{10}H_{14}$  zugegen, so müßte obiger Analyse nach auch  $C_{10}H_{18}$  anwesend sein; was aber direkt ausgeschlossen ist, schon wegen des hohen Siedepunktes.

Verfährt man demnach bei der Darstellung des Carvenens nach meinen Angaben, so ist die Bildung von Cymol ausgeschlossen. Nun könnte man auch annehmen, daß der durch die Analyse festgestellte Körper  $C_{10}H_{16}$  ein Gemenge verschiedener Terpene sei. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich die Oxydation mit Kaliumpermanganat ausgeführt<sup>1)</sup>.

10 g Carvenen wurden mit 500 g Eis, 500 g Wasser, 50 g Kaliumpermanganat und 10 g Kaliumhydroxyd auf der Schüttelmaschine geschüttelt, alsdann in der bekannten Weise verarbeitet. Zurückgewonnen wurden bei der Wasserdampf-Destillation ca. 2½ g; der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff zeigte fast dieselben physikalischen Daten wie das angewandte Carvenen. Nach der Wasserdampf-Destillation wurde der Manganschlämml abgeseugt und mit heißem Wasser nachgewaschen.

Zunächst wurde nun der Manganschlämml ausgeäthert, wobei ca. 1 g eines indifferenten Produktes gewonnen wurde. Das wäßrige Filtrat vom Manganschlämml ist alsdann unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft worden bis auf ca. 100 ccm. Diese eingedampfte Lösung wurde unter Aussalzen ausgeäthert, wobei der Äther nur ca. 0.2 g aufnahm. Schließlich wurde angesäuert und mit Essigäther verschiedene Male ausgezogen; im ganzen nahm der Essigäther ca. 6 g saure Produkte auf. Aus dem Essigäther selbst krystallisierte bereits 1 g reine Säure vom Schmp. 189° aus, die sich in allen ihren Eigenschaften mit jenen der von Wallach erhaltenen  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure deckte. Zu ihrer weiteren Charakterisierung wurde aus ihr mit Salzsäure das Dilacton vom Schmp. 72–73 g hergestellt; aber auch die in dem Essigäther verbleibende restliche Säure besteht im wesentlichen aus Dicarbonsäure; denn verjagt man den Essigäther und läßt den Rückstand stehen, so krystallisiert direkt noch Säure heraus, aber zur weiteren Überführung in das Dilacton behandelt man den ganzen Rückstand von ca. 5 g mit Salzsäure. Hierbei destilliert wiederum das Dilacton vom Schmp. 72–73° über.

Nach diesen Ergebnissen ist gar nicht daran zu zweifeln, daß wir in dem Carvenen das  $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-cymol haben, wofür Wallach

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Beschreibung dieser Oxydationsversuche usw., die in Gemeinschaft mit Hrn. cand. Dipl.-Ing. Schossberger ausgeführt wurden, wird letzterer an anderer Stelle bringen.

die Bezeichnung  $\alpha$ -Terpinen eingeführt hat und dem Wallach die Bildung des charakteristischen Nitrosits vom Schmp.  $155^{\circ}$  zuschreibt. Auwers gelang es nicht, aus seinem Kohlenwasserstoff direkt die Säure vom Schmp.  $189^{\circ}$  zu erhalten, ich sehe also gar keinen Grund ein, mein Carvenen als ein Terpen anzusehen, das weniger  $\alpha$ -Terpinen enthält, als der von Auwers auf synthetischem Wege erhaltene Kohlenwasserstoff. Durch die Darstellung dieses letzteren synthetischen Terpinens von Auwers ist die ganze Terpinen-Frage nunmehr noch komplizierter geworden. Es bleibt wirklich nichts übrig, als auf dem von mir eingeschlagenen Wege vorzugehen, nämlich die beiden Kohlenwasserstoffe  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrocymol und  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol in möglichster chemischer Reinheit darzustellen, um zuerst einmal die physikalischen Daten festzustellen, welche diesen beiden Terpenen zukommen. Ich kann deshalb dem Versuch von Kondakow<sup>1)</sup> nur zustimmen, der denselben Weg einschlagen will wie ich, und es ist nur zu wünschen, daß er nach der von ihm eingeschlagenen Methode zum Ziel gelangt. — Alle Terpinene, wie sie aus dem Terpeneol, Geraniol, Linalool, Terpinendihydrochlorid usw. gewonnen wurden, sind Gemenge; ich halte mein Carvenen für das reinste  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrocymol ( $\alpha$ -Terpinen), jedoch sind die Versuche durchaus nicht abgeschlossen. Eine andere Frage, die für mich ebensowenig erledigt ist, ist jene, welchem Dihydrocymol die Nitrositbildung zukommt. Wie ich immer betont habe, ist es sehr leicht möglich, daß aus verschiedenen Terpenen das Nitrosit vom Schmp.  $155^{\circ}$  entstehen kann.

In der ganzen Terpinen-Frage erkennt man so recht, wie schwer es ist, gerade Terpinen in reinem Zustande darzustellen; ich habe immer dagegen gekämpft, derartige Verbindungen als »rein« zu bezeichnen. Nebenher möchte ich nur noch erwähnen, daß sich aus dem Terpinhydrat durch Einwirkung von Säuren das am wenigsten reine Terpinen bildet, und wenn Auwers (l. c.) bei dessen Darstellung wiederum ein hohes Volumgewicht zu seiner Verwunderung erhält, so ist dies, trotzdem er über Natrium destilliert, nur zweifellos auf die Anwesenheit von Cineol zurückzuführen<sup>2)</sup>, das natürlich gegen Natrium ebenfalls indifferent ist. — Nur langsam kann die Terpinen-Frage in ihrer Aufklärung fortschreiten, gerade sie ist von allen Terpen-Fragen die am wenigsten geklärte.

Breslau, Technische Hochschule, Mitte Oktober 1909.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 497.

<sup>2)</sup> Vergl. Semmler, »Ätherische Öle«, Band II, S. 209.