

Flüssigkeiten vier Wochen lang stehen, so setzen sich smaragdgrüne, schwere rhombische, zu Drusen vereinigte Plättchen ab. Weiterhin haben sich noch ausgeschieden: das Cadmiumsalz in charakteristischen Kugelkrystallen, das Mangansalz in kugelig angeordneten, von einem Mittelpunkt ausstrahlenden, prismatischen Nadeln, das Calciumsalz in ganz großen, wasserklaren, derben Prismen und das Magnesiumsalz in feinen, weißen, gruppierten Nadelchen.

Carbazidiphenyloide Verbindungen.

C-1-*N*-1'-[2.4.5-Triazol]-[2'.5'-dimethyl-pyrrol-3'.4'-dicarbonsäureester].

1.3 g Diacetbernsteinsäureester und 0.4 g *C*-5-Amido-1.3.4-triazol werden in 5 ccm Eisessig gelöst und 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, scheidet beim Stehenlassen Krystalldrusen ab. Rohausbeute: 0.75 g; Schmp. 113°. Die im Exsiccator getrocknete Substanz wurde zweimal aus einem Gemisch von je 4 ccm Benzol und Ligroin umkrystallisiert und zuletzt noch langsam mit 5 ccm Benzol nachgewaschen, damit etwa noch anhaftendes Diketon entfernt wurde. Das reine Präparat wird zunächst einige Stunden bei 50°, dann im Vakuum getrocknet.

C-1-*N*-1'-[2.4.5-Triazol]-[2'.5'-dimethyl-pyrrol-3'.4'-dicarbonsäure] ist schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Essigester, läßt sich aus siedendem Benzol und Toluol umkrystallisieren, wird von Ligroin nur sehr schwer aufgenommen und schmilzt in kochendem Wasser zu einem Öle, welches aber beim Erkalten wieder erstarrt.

0.1471 g Sbst.: 0.2974 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 30.8 ccm N (15°, 726 mm).

C₁₄H₁₅O₆N₄. Ber. C 54.88, H 5.88, N 18.30.

Gef. » 55.14, » 5.80, » 18.36.

676. F. W. Semmler und Endre Schoßberger: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (I. Über Terpinolen, C₁₀H₁₆, und II. zur Richtigstellung über »Terpinen«).

(Eingegangen am 24. November 1909.)

I. Obgleich das Terpinolen, C₁₀H₁₆¹⁾, ein bei vielen Reaktionen auftretendes Terpen ist, so vermischen wir leider bisher genaue Angaben über die physikalischen Konstanten dieses Kohlenwasserstoffs. Gewöhnlich finden wir angegeben, daß der Siedepunkt höher liegt,

¹⁾ Literatur vergl. Semmler, Handbuch der ätherischen Öle II, 389.

als jener der anderen Terpene. v. Baeyer¹⁾ gibt für Terpinolen, das aus dem Tetrabromid durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig gewonnen wurde, $\text{Sdp}_{15} = 75^\circ$, unter gewöhnlichem Druck $183\text{--}185^\circ$ an, für ein Terpinolen aus dem Terpinylacetat, mit Chinolin gewonnen, $\text{Sdp. } 183\text{--}186^\circ$ (inaktiv). Dagegen finden wir Angaben über das Volumgewicht, den Brechungsexponenten usw. so gut wie gar nicht, namentlich nicht für das regenerierte Terpinolen. Und doch sind gerade diese physikalischen Konstanten von außerordentlicher Wichtigkeit in der »Terpinen«-Frage, da sowohl das 1.3-Dihydrocymol (Carvenen, α -Terpinen), als auch das 1.4-Dihydrocymol (Isocarvenen, γ -Terpinen) sehr häufig, wie ich bereits nachgewiesen habe, vom Terpinolen begleitet sind. Und gerade für das Carvenen (α -Terpinen) spielen die physikalischen Daten eine große Rolle; um daher die Frage nach dem reinen Carvenen, dem ja allein nach der Ansicht vieler Chemiker die Bildung des Nitrosits vom Schmp. 155° zukommen soll, zu fördern, haben wir uns entschlossen, möglichst reines Terpinolen herzustellen und seine physikalischen Konstanten zu bestimmen.

Zur Gewinnung des reinen Terpinolens dürfte man am besten ausgehen vom Terpinolen-tetrabromid vom Schmp. $115\text{--}116^\circ$. Will man aus diesem Tetrabromid das Terpinolen regenerieren, so muß man sicher sein, daß es frei ist von dem bei 125° schmelzenden Dipententetrabromid; beide Tetrabromide unterscheiden sich in der Krystallform. Reines Terpinolentetrabromid wurde nun nicht, wie v. Baeyer (l. c.) angibt, mit Zinkstaub und Eisessig reduziert, sondern mit Zinkstaub und Äthylalkohol; bei Versuchen nämlich, wo Eisessig verwendet wurde, stellte sich heraus, daß häufig ein Terpinolen erhalten wurde, das in weitem Intervall siedete. Dieses Terpinolen enthielt alsdann »Terpinen«, wie an der Nitrositbildung erkannt wurde. Zweifellos muß dabei eine Invertierung des Terpinolens zu »Terpinen« stattgefunden haben. Um diese Invertierung zu vermeiden, haben wir an Stelle von Eisessig Äthylalkohol angewandt.

60 g Terpinolentetrabromid wurden in ca. 1 l Alkohol aufgenommen, unter Zusatz von etwas Äther zur vollständigen Lösung, und alsdann unter fortwährendem Rühren ca. 100 g Zinkstaub eingetragen. Nach 24 Stunden wurden unter erneutem Zusatz von etwas Äther wiederum 100 g Zinkstaub hinzugefügt. Als dann wurde abgesaugt, das Filtrat in Wasser gegossen und mit Äther gut durchgeschüttelt. Der anwesende Alkohol wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser soviel wie möglich entfernt. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt ein fast halogenfreies Öl, das im Vakuum destilliert wurde unter Zusatz von etwas Kalium; nach einem geringen Vorlauf zeigte

¹⁾ Diese Berichte **27**, 448 [1894].

die Hauptmenge: Sdp₁₀. 67—68°; nur ein ganz geringer Rückstand hinterbleibt.

Dieses von 67—68° siedende Produkt haben wir nunmehr abermals in das Tetrabromid vom Schmp. 116° verwandelt, um sicher zu sein, daß sämtliche Beimengungen, vor allen Dingen das Dipenten, entfernt sind. Aus diesem Tetrabromid wurde nunmehr das Terpinolen wiederum mit Zinkstaub und Alkohol regeneriert: es hatte den Sdp₁₀. 67—68°.

Die auf diese Weise bei verschiedenen Darstellungen gewonnenen Terpinolene zeigten folgende physikalische Konstanten:

- I. Sdp₁₀. 67—68°, $d_{20} = 0.8546$, $n_D = 1.48228$.
- II. Sdp₁₀. 67—68°, $d_{20} = 0.8547$, $n_D = 1.48330$.
- III. Sdp₁₀. 67—68°, $d_{20} = 0.8520$, $n_D = 1.484$.

Im Durchschnitt ergaben sämtliche Darstellungen des Terpinolens für diesen Kohlenwasserstoff folgende Werte:

$$\text{Sdp}_{10}. 67-68^\circ, d_{20} = 0.854, n_D = 1.484,$$

woraus sich die Molekularrefraktion zu ca. 45.5 berechnet, während sich für C₁₀H₁₆|₂ 45.2 ergibt, so daß wir also auch hier ein Inkrement haben, das zweifellos zurückzuführen ist auf die doppelte Bindung zwischen Seitenkette und Kern, wie ja ein derartiges Inkrement für die Methylengruppe gefunden wurde, die an den Kern gebunden ist.

Aus obigen physikalischen Konstanten des Terpinolens ergibt sich, daß wir in diesem Dihydrocymol dasjenige monocyclische Terpen haben, das den höchsten Siedepunkt besitzt und das höchste Volumgewicht. Wir sind nunmehr imstande, auf Grund dieser physikalischen Daten einer eventuellen Rückschluß zu ziehen auf die Anwesenheit des Terpinolens in den Terpinenen. Der Brechungsexponent in der Höhe von ca. 1.484 ist ebenfalls von Interesse für das Carvenen (α -Terpinen), da für diesen Kohlenwasserstoff von dem einen von uns ein noch höherer Brechungsexponent (ca. 1.4991) beobachtet wurde. Die Verunreinigungen der meisten »Terpinene« durch Terpinolen stehen im Einklang mit den nunmehr bekannten Daten des Terpinolens.

II. Zur Richtigstellung von Auwers¹⁾ soll nur kurz Folgendes bemerkt werden:

1. Wenn die mittlere Exaltation 0.9 ist, wie ja Auwers aus seinen Versuchen am besten wird berechnen können, so stimmt dies

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4427 [1909].

mit meiner bereits früher ausgesprochenen Ansicht überein, daß die als »rein« bezeichneten »Terpinene« recht wenig vom α -Terpinen enthalten.

2. und 3. Meine Bemerkung über die wenig befriedigende Ausbeute, welche das »Terpinen« von Auwers an α, α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipinsäure vom Schmp. 189° gibt, bezog sich auf die eigene Angabe von Auwers: »in Abweichung von Wallachs Verfahren wurde nunmehr die zurückgewonnene Schmiere usw.« Mein Carvenen hatte im Gegensatz dazu, wie bereits hervorgehoben wurde, in sehr guter Ausbeute direkt obige Säure vom Schmp. 189° geliefert, so daß die Bemerkung von der wenig befriedigenden Ausbeute, die ja nur relativ dem Carvenen gegenüber gebraucht sein konnte, gemacht wurde.

Bezüglich der Darstellung des Chlor-carvenens muß noch im Anschluß an die Bemerkung von Auwers bemerkt werden, daß ja gerade auf die Destillation im Vakuum, bei der sowohl Klages und Kraith, als auch Wallach und Auwers schlechte Ausbeuten erhalten haben, alles ankommt. Es ist ausgeschlossen, daß so genaue Angaben gemacht werden können, daß nun gleich ein jeder befähigt ist, die allerbesten Ausbeuten zu erhalten. Das primär aus dem Carvenon entstehende Dichlorid spaltet langsam, aber bei geeignet geleiteter Destillation im Vakuum ein Molekül Salzsäure vollständig ab und bildet das Monochlorid, $C_{10}H_{15}Cl$. Hunderte von Gramm sind nach dieser Methode in glatter Weise binnen kurzer Zeit zu gewinnen: ca. 16 g Carvenon liefern ca. 13 g Chlorcarvenen.

Hoffentlich gelingt es Auwers recht bald, die für später in Aussicht gestellte Untersuchung seines »Terpinens« durchzuführen; mir erscheint nach wie vor ein Volumgewicht von 0.834 für ein 1.3-Dihydrocymol zu niedrig, und dadurch wurde die Bemerkung über die nunmehr kompliziertere Frage nach der Natur des »Terpinens« hervorgerufen.

Breslau, Technische Hochschule. Ende November 1909.