

stereoisomeren Chinonoximen und den Azophenolen in Lösung auch die Methylphenylpikramide. Da letztere in Lösung nicht nur gleiche Absorption, sondern auch gleiche Dichte, gleiche Molekularrefraktion und gleiche innere Reibung besitzen, sich also nur in festem Zustande durch Schmelzpunkte und Löslichkeit unterscheiden, könnten diese Homochromisomeren am besten als »lösungsidentische Isomere« bezeichnet werden. Derartige Isomere können bisweilen wie gewisse Chromoisomere durch Impfen wechselseitig in einander verwandelt werden. Impferscheinungen oder gegenseitige Umwandlungen durch Keime sind daher nicht, wie Biilmann angenommen hat, ausschließlich charakteristisch bzw. beweiskräftig für Polymorphie. Deshalb ist auch nicht bewiesen, daß die labilen Zimtsäure-Modifikationen nur polymorph und nicht isomer sind.

Meinem Privatassistenten Dr. J. Lifschitz statue ich für seine Mitwirkung bei dieser Arbeit meinen besten Dank ab.

### 260. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer:

**Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (I. Identität des aliphatischen Terpens aus Hopfenöl mit Myrcen. II. Über einige Methylester von Dicarbonsäuren. III. Die Gewinnung von Isobornylformiat.)**

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

#### I. Myrcen im Hopfenöl.

Gelegentlich einer auf einem anderen Gebiete liegenden Arbeit wurde das Hopfenöl (*Humulus Lupulus* L.) von uns untersucht und daraus ein schon von anderen Forschern, so von Chapman<sup>1)</sup> beschriebenes olefinisches Terpen isoliert. Außer diesem aliphatischen Terpen ist im Hopfenöl noch ein bicyclisches Sesquiterpen vorhanden, von dem Deussen<sup>2)</sup> in letzter Zeit nachwies, daß es identisch sei mit dem inaktiven  $\alpha$ -Caryophyllen des Nelkenöles. Mit dem aliphatischen Terpen,  $C_{10}H_{16}$ , hat sich Chapman<sup>3)</sup> eingehender beschäftigt, so daß er schließlich die Vermutung ausspricht, daß es mit dem Myrcen nahe verwandt oder identisch sei; eine Identifizierung dieses aliphatischen Terpen ist bisher aber nicht erfolgt.

<sup>1)</sup> Chem. N. 68, 97; C. 1893, II, 650; Soc. 67, 54 und 780.

<sup>2)</sup> J. pr. 83, 483 [1911].

<sup>3)</sup> Soc. 83, 505 [1903]; Pharm. Rev. 21, 155 [1903]; P. Ch. S. 19, 72 [1903].

Das von uns untersuchte Hopfenöl war von der Firma Schimmel & Co. bezogen worden und zeigte folgende Daten:  $d_{20}^{23} = 0.8781$ ,  $\alpha_D = -0.1^\circ$ . Durch fraktionierte Destillation wurde es in zwei Hauptbestandteile zerlegt, von denen der niedrig siedende das aliphatische Terpen, der höher siedende das Sesquiterpen enthält. Die niedrig siedende Fraktion zeigte nach zweimaligem Destillieren über Kalium und Natrium: Sdp. 17 mm = 62–63°,  $d_{20} = 0.7937$ ,  $n_D = 1.4716$ ,  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ . Aus 140 g erhielten wir nach mehrmaliger Destillation 24 g des reinsten Kohlenwasserstoffes: letzterer bildet ein farbloses, leicht bewegliches, schwach riechendes Öl.

Dem Volumgewicht nach kann nur ein aliphatisches Terpen vorliegen; bisher ist von letzterer Art nur Myrcen, Ocimen und Alloocimen genauer charakterisiert worden. Mit Ocimen und Alloocimen kann unser Terpen wegen der Verschiedenheit der Brechungsindices nicht identisch sein, weswegen von diesen 3 Terpenen nur Myrcen in Betracht kommt.

*Dihydro-myrcen*,  $C_{10}H_{18}$ .

5 g des obigen Kohlenwasserstoffes wurden mit 12 g Natrium und Alkohol in der üblichen Weise reduziert. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir ein farbloses Produkt, das unter 17 mm bei 62–63° destilliert und folgende Daten zeigt:  $d_{20} = 0.7767$ ,  $n_D = 1.4507$ . Diese Daten stimmen vollständig überein mit dem Dihydromyrcen, für das Semmler<sup>1)</sup> angibt:  $d_{15} = 0.7802$ ,  $n_D^{20} = 1.4507$  und Enklaar<sup>2)</sup>  $d_{15} = 0.7852$ ,  $n_D^{17} = 1.4514$ .

*Dihydro-myrcen-Tetrabromid*,  $C_{10}H_{18}Br_4$ .

Zur weiteren Charakterisierung dieses durch Reduktion erhaltenen Kohlenwasserstoffes haben wir ihn mit Brom behandelt, um eventuell das Tetrabromid des Dihydro-myrcens zu erhalten.

4.5 ccm Dihydromyrcen werden mit etwas Eisessig verdünnt und mit 10.2 g Brom, in 12 ccm Eisessig gelöst, versetzt. Die Farbe wird zunächst violett, dann heller und endlich, nachdem alles Brom hinzugesetzt ist, zeigt sich die braune Farbe des überschüssigen Broms; nachdem man das Reaktionsgemisch etwa 15 Minuten stehen gelassen hat, wird alles in Wasser gegossen und Bisulfidlösung bis zum Verschwinden der Bromfärbung hinzugefügt, das Öl mit Äther aufgenommen, dieser getrocknet und bei niedriger Temperatur abgedampft. Es hinterbleibt ein etwas gefärbtes Öl, das nach einem Tage im Eis-

<sup>1)</sup> B. 84, 3126 [1901].

<sup>2)</sup> Proefschrift: Over Ocimen en Myrcen, S. 30, Utrecht.

schränk krystallinisch erstarrt war. Die Krystalle wurden auf Tonteller abgepreßt und aus Holzgeist umkrystallisiert; nach einmaligem Umkrystallisieren zeigte das Produkt den scharfen Schmp.  $87^{\circ}$  und war vollkommen identisch mit dem von Enklaar<sup>1)</sup> beschriebenen Tetrabrom-dihydromyrcen vom Schmp.  $87-88^{\circ}$ .

*Myrcenol*,  $C_{10}H_{18}O$ .

Aus dem aliphatischen Terpen des Hopfenöls, das demnach zweifellos identisch ist mit dem Myrcen, läßt sich nach der Vorschrift von Enklaar durch Hydratisierung der Alkohol Myrcenol,  $C_{10}H_{18}O$ , gewinnen, dessen Daten vollständig mit dem Myrcenol der Literatur übereinstimmen.

10 g Terpen, 30 g Eisessig und 0.5 g 50-prozentiger Schwefelsäure werden 4 Stunden auf  $40^{\circ}$  erwärmt, in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Soda und Wasser gewaschen. Im Vakuum destilliert, ergibt sich eine Fraktion, die zwischen  $110-125^{\circ}$  destilliert und  $2\frac{1}{2}$  g beträgt. Dieses Produkt wurde verseift, es wurde ein Alkohol erhalten, der unter 17 mm Druck von  $104-108^{\circ}$  siedet,  $d_{20} = 0.9027$  und  $n_D = 1.4790$  zeigte. Die von dem einen von uns angenommene Konstitution des Myrcens läßt natürlich eine mehrfache Anlagerung von Wasser zu. Bleibt bei dieser Anlagerung von Wasser das konjugierte System erhalten, so müßte bei der Reduktion des Myrcenols genau so wie bei jener des Myrcens eine Wasserstoffanlagerung statthaben, also ein Dihydromyrcenol entstehen. Die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche zeigten uns aber, daß keine Wasserstoffanlagerung stattfindet, daß demnach das konjugierte System des Myrcens durch die Wasseranlagerung zerstört ist. Wenn nun das Myrcenol ein einheitlicher Alkohol ist, was bisher durchaus nicht einwandfrei bewiesen ist, so kann in ihm entweder ein sekundärer oder primärer Alkohol vorliegen.

II. Isofenchoncarbonsäure-dimethylester,  $C_{12}H_{20}O_4$ .

Um die Methylester monocyclischer Dicarbonsäuren hinsichtlich ihrer physikalischen Daten für bestimmte Zwecke zu vergleichen, haben wir die Konstanten einer Anzahl von Methylestern bestimmt.

Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Geheimrat Wallach verdanken wir die Überlassung von Isofenchoncarbonsäure. Diese wurde in der üblichen Weise über das weiße, körnige Silbersalz mit Jodmethyl in den Methylester umgewandelt. Die ätherische Lösung schüttelten wir mit Soda durch, um event. noch vorhandene Säure oder sauren Ester zu entfernen. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt der Ester mit folgenden Eigenschaften:  $Sdp_{14} = 131$

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 35.

$-132^{\circ}$ ,  $d_{20} = 1.0515$ ,  $n_D = 1.4540$ ,  $\alpha_D = -19^{\circ}$ , Mol.-Ref. gef. 58.72, ber. für Dicarbonsäureester,  $C_{12}H_{20}O_4$  59.16.

*Camphersäure-dimethylester*,  $C_{12}H_{20}O_4$ . Der Siedepunkt, der für Camphersäuredimethylester in der Literatur von Brühl und Braunschweig<sup>1)</sup> angegeben wird, schien uns irrtümlich zu sein. Nach diesen Autoren soll der Dimethylester bei 11 mm bei  $149.5^{\circ}$ , unter 15 mm Druck bei  $155^{\circ}$  liegen und  $d_4^{20} = 1.0747$  und  $n_D = 1.4633$  besitzen. Letztere Daten fanden wir bestätigt, aber der Siedepunkt unseres Esters lag bei 14 mm Druck bei  $137 - 139^{\circ}$ .

*$\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure-dimethylester*,  $C_{12}H_{20}O_4$ <sup>2)</sup>. Das Silbersalz der Säure wird mit Jodmethyl in bekannter Weise behandelt, wobei der Dimethylester mit folgenden Eigenschaften resultiert:  $Sdp_{15.5} = 129 - 130^{\circ}$ ,  $d_{20}^{23} = 1.0525$ ,  $n_D = 1.4510$ ,  $\alpha_D = +148^{\circ}$ .

*$\beta$ -Methyl-adipinsäure-dimethylester*,  $C_9H_{16}O_4$ . Die  $\beta$ -Methyladipinsäure<sup>3)</sup> wurde in das Silbersalz übergeführt, letzteres auf Tonteller getrocknet und mit Jodmethyl in der üblichen Weise weiter behandelt, der erhaltene Ester zeigt:  $Sdp_{18} = 122 - 122.5^{\circ}$ ,  $d_{20} = 1.0372$ ,  $n_D = 1.4336$ .

### III. Isobornyl-formiat, $C_{11}H_{20}O_2$ .

Gelegentlich der Umwandlung des Caryophyllens in Isocaryophyllenhydrat wurden analoge Versuche mit Camphen unternommen. Es stellte sich dabei heraus, daß Camphen fast quantitativ in Isobornylformiat<sup>4)</sup> umgewandelt wird.

20 g Camphen werden mit 40 g Ameisensäure am Rückflußkühler gekocht. Es findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt und die Flüssigkeit färbt sich rotblau. Während anfangs zwei Schichten vorhanden waren, ist nach Verlauf einer kurzen Zeit nur eine einheitliche Flüssigkeitsschicht zu beobachten. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, das Formiat mit Äther extrahiert und letzterer mit Wasser und Soda gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, das Formiat, mit folgenden Eigenschaften:  $Sdp_{11} = 91 - 93^{\circ}$ ,  $d_{20} = 1.005$ ,  $n_D = 1.4726$ ; Ausbeute 24 g.

Das Isobornylformiat ergab beim Verseifen einen Alkohol, dessen Eigenschaften sich im wesentlichen mit jenen des Isoborneols decken, dem nur wenig Borneol beigemischt war.

Breslau, Technische Hochschule, im Juni 1911.

<sup>1)</sup> B. 25, 1809 [1892].

<sup>2)</sup> Vergl. David Thomson, Soc. 97, 1502; C. 1910, II, 1053.

<sup>3)</sup> B. 25, 3515 [1892]; 26, 774 [1893].

<sup>4)</sup> Vergl. auch Lafont, C. 1888, I, 107.