

COOK.  $(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOK} + 5 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (762.4).

.Ber. K 10.26, C 53.51, H 4.76,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  72.16.

Gef. a) » 10.19, 10.29, » —, » —, » 69.8, 69.5.

» b) » 10.11, » 53.82, » 5.18, » 71.0.

#### 4. Natrium-salicylat + Brenzcatechin.

Man löst 5.5 g Brenzcatechin und 8.0 g Natriumsalicylat (Natriumsalicylat:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1:1$ ) in 30 ccm Wasser und läßt im Vakuum über Schwefelsäure krystallisieren.

Man streicht das farblose, äußerst feinnadelige Salz auf Ton und läßt es über Schwefelsäure trocknen. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus ganz schwach sauer.

0.2000 g Sbst.: 0.0486 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.6070 g Sbst.: 0.1492 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
0.2256 g  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ . — 0.1410 g Sbst.: 0.2800 g  $\text{CO}_2$ , 0.0560 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{COONa} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (288.1).

Ber. Na 7.98, C 54.14, H 4.55,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  38.20.

Gef. » 7.87, 7.96, » 54.16, » 4.44, » 37.2.

Tübingen, 27. Juni 1914.

### 317. F. W. Semmler und W. Jakubowicz: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle (Einwirkung hoher Temperaturen auf die Sesquiterpene, Abspaltung von Terpinen, künstliche Darstellung der in vielen ätherischen Ölen enthaltenen blauen Verbindung).

(Eingegangen am 29. Juni 1914.)

In der gemeinschaftlich veröffentlichten früheren Arbeit über die Gurjunene<sup>1)</sup> wurde schon die Vermutung ausgesprochen, daß diese Sesquiterpene in naher Beziehung zu den Terpenen stehen, und daß ferner die von dem einen von uns<sup>2)</sup> vertretene Ansicht über die Konstitution der Sesquiterpene in den Gurjunenen eine neue Bestätigung gefunden hat. Daß sich ferner durch Synthese Sesquiterpene resp. Diterpene synthetisieren lassen, wurde von dem einen von uns gemeinschaftlich mit mehreren Schülern<sup>3)</sup> ebenfalls nachgewiesen.

Immerhin fehlte aber noch der bündige Beweis für die Ansicht, daß die Terpene zu den Sesquiterpenen in naher Beziehung stehen,

<sup>1)</sup> F. W. Semmler und W. Jakubowicz, B. 47, 1141 [1914].

<sup>2)</sup> F. W. Semmler, »Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole«, Breslau 1910 (unveröffentlichte Arbeit).

<sup>3)</sup> F. W. Semmler und Irene Rosenberg, B. 46, 768 [1913]; F. W. Semmler und K. Jonas, B. 47, 1566 [1914].

insofern als es bis dahin nicht gelungen war, ein Terpen oder einen terpenartigen Körper aus einem Sesquiterpen abzuspalten. Alle Versuche, die in dieser Hinsicht von früheren Forschern vorgenommen wurden, scheiterten. Wir sagten uns jedoch, daß eine Aufspaltung unter Druck und bei höherer Temperatur eintreten müßte, wenn die Ansicht richtig war, daß die Sesquiterpene Kondensationsprodukte von Isopren resp. Isopren und Terpenen sind. Es war nur nötig, die richtige Temperatur resp. den richtigen Druck herauszufinden, wenn andererseits die Theorie richtig war.

Viele Versuche, die von uns ausgeführt wurden, haben nun ergeben, daß eine derartige Aufspaltung zu Terpenen und wahrscheinlich primärem Isopren in der Tat möglich ist. Es sei vorausgeschickt, daß das Optimum dieser Abspaltung bei den meisten Sesquiterpenen bei einer Temperatur von  $330^{\circ}$  liegt, wenn eine Bombe ungefähr zum zwanzigsten Teil mit den Sesquiterpenen beschickt und der erwähnten Temperatur ca. 12 Stunden ausgesetzt wird.

Es war nun von Hause aus ohne weiteres klar, daß die bei dieser hohen Temperatur gewonnenen Terpene resp. das Isopren einer weiteren Wärmeeinwirkung unterliegen müssen, sei es, daß die Terpene aufeinander einwirken, sei es, daß das Isopren auf Sesquiterpene einwirkt, sei es, daß das Isopren sich selbst kondensiert. In der Tat läßt sich nun das Isopren primär nicht mehr nachweisen; daß es wirklich entsteht, geht daraus hervor, daß gleichzeitig gewisse Diterpene entstehen, von denen man annehmen muß, daß sie durch Einwirkung von Isopren auf Sesquiterpene entstanden sind.

Die angestellten Versuche haben nun das Resultat ergeben, daß bei der Aufspaltung des  $\beta$ -Gurjunens, also des tricyclischen Gurjunens (Cedrentypus) (l. c.) einwandfrei Terpinen nachgewiesen werden konnte. Aus dem  $\alpha$ -Gurjunen (Tricyclen-gurjunen) wurde ebenfalls ein Terpen abgespalten; es ergab aber kein festes Nitrosit, dürfte also nicht identisch mit dem Terpinen sein. Aus dem tricyclischen Cedren wurde ebenfalls ein terpenartiger Körper  $C_{10}H_{16}$  abgespalten, desgleichen aus dem bicyclischen Caryophyllen (Terpentypus).

Hieraus, sowohl wie aus den Synthesen der Sesquiterpene und Diterpene, folgt das wichtige Gesetz, daß niedere Kohlenwasserstoffe, wie Isopren und Terpinen, sich bei einer gewissen Temperatur zu höheren kondensieren, daß aber diese Temperatur, über das Optimum hinausgehend, das Gegenteil erzeugt insofern, als über  $300^{\circ}$  keine Kondensation mehr statthat, sondern die umgekehrte Reaktion eintritt: das komplizierte Molekül wird wieder in seine Komponenten zerlegt.

Außerdem ergab das Erhitzen des  $\alpha$ -Gurjunens die interessante Tatsache, daß hierbei der sich in vielen ätherischen Ölen vorfindende

prachtvoll blau gefärbte Körper entsteht, der sich bisher als in jeder Beziehung identisch mit den natürlich vorkommenden blauen Anteilen der ätherischen Öle erwies. Entweder kann man nun annehmen, daß dieser blaue Körper der ätherischen Öle bereits in vielen Pflanzen vorhanden ist oder aber, daß er erst bei der Destillation aus einem Körper mit niedrigerem Molekulargewicht durch teilweise Oxydation entsteht.

#### Aufspaltung von $\beta$ -Gurjunen (Tricyclo-gurjunen).

Über die Gewinnung dieses rechtsdrehenden Gurjunens, das in seinen physikalischen Daten usw. große Ähnlichkeit mit dem Cedren hat, wolle man unsere früheren Arbeiten vergleichen: es läßt sich dieser Kohlenwasserstoff bei großer Sorgfalt in vollständiger Reinheit darstellen.

10 g des nach unserem Verfahren erhaltenen, ca. 74.5° nach rechts drehenden Kohlenwasserstoffs werden in einer Bombe ca. 12 Stunden auf ca. 330° erhitzt; ist das angewandte  $\beta$ -Gurjunen frei von  $\alpha$ -Gurjunen, also von dem links drehenden Gurjunen, so bildet das resultierende Produkt in der Bombe ein braunes, etwas fluoreszierendes Öl, das der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen wird. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I: Sdp<sub>10</sub>. bis 90°. — Fraktion II: Sdp<sub>10</sub>. = 90—130°. — Fraktion III: Sdp<sub>10</sub>. = 130—180°.

Fraktion I. Diese Fraktion wurde lange Zeit über Natrium am Rückflußkühler gekocht; der Hauptbestandteil siedete alsdann bei 10 mm Druck von 60—65° und hatte folgende Eigenschaften:  $d_{20} = 0.8520$ ,  $n_D = 1.4800$ ,  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ .

Mol.-Ref. Ber.  $|\bar{\sigma}$  45.24. Gef. 45.32.

0.1909 g Sbst.: 0.3255 g CO<sub>2</sub>, 0.1095 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.23, H 11.78.

Gef. » 87.99, » 12.06.

Die Ausbeute betrug 12 %.

Der Geruch erinnerte auffallend an den cymolartigen des Terpinens; wenn überhaupt Terpinen vorlag, so konnte es im wesentlichen nur das  $\alpha$ -Terpinen sein, daß die beiden doppelten Bindungen in gegenüber liegender Stellung enthält. Natürlich können auch geringe Mengen des  $\beta$ -Terpinens, von dem der eine von uns nachgewiesen hat, daß es identisch ist mit dem Carvenen, vorhanden sein. Diese beiden Terpene pflegen ja überhaupt zusammen vorzukommen, da das eine leicht in das andre übergeht; in vorliegendem Falle ist aber hauptsächlich das  $\alpha$ -Terpinen anwesend, wie schon aus der Molekularrefraktion hervorgeht. Es ist wichtig, diese Tatsache fest-

zulegen, da wir im Auge behalten müssen, daß auch diese Anordnung der Atome und Bindungen im  $\beta$ -Gurjunen-Molekül vorhanden sein wird.

#### Nachweis von Terpinen.

5 g der Terpenfraktion wurden in 3 g Eisessig und 2 Tropfen Wasser gelöst und unter Umrühren eine konzentrierte, wäßrige Lösung von  $2\frac{1}{2}$  g Natriumnitrit in kleinen Portionen unter sorgfältiger Kühlung eingetragen. Nach Verlauf von 3 Tagen fand eine Ausscheidung von Krystallen statt. Durch Umkrystallisieren aus Aceton zeigten die Krystalle einen Schmelzpunkt von  $154^{\circ}$ . Der vorgenommene kombinierte Schmelzpunkt mit einem Nitrosit, welches aus einem Terpinen, das uns die Firma Schuchardt-Görlitz lieferte, dargestellt wurde, zeigte keine Depression.

Fraktion II zeigte folgende Daten:  $d = 0.9340$ ,  $n_D = 1.51875$ ,  $\alpha_D = +2^{\circ}$ .

Hieraus folgt, daß wohl im wesentlichen noch unverändertes  $\beta$ -Gurjunen vorhanden sein dürfte.

Die Fraktion III siedete nach wiederholter Destillation über metallischem Natrium hauptsächlich bei 10 mm Druck bei  $170^{\circ}$ ; sie zeigte folgende Daten:  $d_{20} = 0.9603$ ,  $n_D = 1.54043$ ,  $\alpha_D = \pm 0$ .

0.1112 g Subst.: 0.3601 g  $\text{CO}_2$ , 0.1152 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$(\text{C}_5\text{H}_8)_x$ . Ber. C 88.31, H 11.52.

Gef. » 88.25, » 11.75.

Dem Siedepunkt nach kann weder ein Terpen noch ein Sesquiterpen vorliegen, sondern nur ein Diterpen. Man kann annehmen, daß das Diterpen entstanden ist durch Aneinandertreten von 4 Molekülen Isopren oder aber, was hier wahrscheinlicher ist, aus einer Anlagerung von Isopren an  $\beta$ -Gurjunen.

Das beim Erhitzen des  $\beta$ -Gurjunens primär entstehende  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$  müßte sich, wenn es nicht Isopren wäre, noch innerhalb des Bombenrohrs vorfinden, es konnte aber auf keine Weise festgestellt werden. Es ist demnach anzunehmen, daß das Isopren, da sich auch kein Limonen feststellen läßt, das gewöhnlich beim Erhitzen des Isoprens in der Bombe bei  $200^{\circ}$  entsteht, sich direkt an  $\beta$ -Gurjunen anlagert.

#### Aufspaltung von $\alpha$ -Gurjunen.

Über die Darstellung des möglichst reinen, stark nach links drehenden Gurjunens vergleiche man ebenfalls die früheren Arbeiten. Inzwischen verdanken wir der Firma Schimmel & Co., Leipzig, wofür wir an dieser Stelle nochmals unseren verbindlichsten Dank aussprechen, Präparate des  $\alpha$ -Gurjunens, die durch sorgfältiges, außerordentlich oft wiederholtes Fraktionieren gewonnen wurden, indem immer die am stärksten links drehenden Anteile vereinigt wurden.

Das auf diese Weise erhaltene  $\alpha$ -Gurjunen bestätigte unsere früher ausgesprochene Ansicht, daß das  $\alpha$ -Gurjunen ca.  $-110^\circ$  dreht; die am stärksten nach links drehende, übersandte Fraktion drehte, über Natrium destilliert, ca.  $-113^\circ$ . Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß ganz reines Gurjunen nicht noch etwas höher dreht, wenn man nicht annehmen will, daß außer den beiden Gurjunenen noch in geringer Menge ein bicyclisches, sehr stark links drehendes Gurjunen vorhanden ist.

10 g dieses stark nach links drehenden  $\alpha$ -Gurjunens werden in der Bombe auf  $330^\circ$  ca. 12 Stunden erhitzt; der Inhalt der Bombe zeigte eine prachtvolle, dunkelblaue Farbe. Durch Destillieren im Vakuum wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I:  $S_{D_{11}} = 60-90^\circ$ . — Fraktion II:  $S_{D_{11}} = 90-140^\circ$ .  
— Fraktion III:  $S_{D_{11}} = 140-180^\circ$ .

Mit Ausnahme der ersten Fraktion zeigten Fraktion II und III die blaue Farbe, die besonders intensiv und am schönsten in der letzten Fraktion auftritt.

Fraktion I wurde wiederholt über Natrium destilliert und es wurde ein  $S_{D_{11}}$  von  $60-70^\circ$  erhalten; die Daten waren:  $d = 0.8643$ ,  $n_D = 1.49143$ ,  $\alpha_D = +0$ .

Mol.-Ref. Ber.  $|\bar{2}$  45.24. Gef. 45.51.

0.1013 g Sbst.: 0.3271 g  $CO_2$ , 0.1088 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.24, H 11.80  
Gef. » 88.09, » 11.92.

Hieraus folgt, daß ein Terpen vorliegt, das also aus dem  $\alpha$ -Gurjunen,  $C_{10}H_{16}$ , abgespalten ist; ein festes Nitrosit resp. Dichlorhydrat konnte nicht aus diesem Terpen erhalten werden.

Fraktion II. Diese Fraktion zeigte folgende Daten:  $d = 0.9162$ ,  $n = 1.50800$ ,  $\alpha_D = +4$ . Sie besteht also hauptsächlich aus unverändertem Tricyclen-gurjunen und unterscheidet sich von diesem nur durch seine Drehung, da durch Erhitzen in der Bombe eine teilweise Inaktivierung stattfindet. Die Fraktion besaß eine schöne blaue Farbe, die erst durch Kochen über Natrium am Rückflußkühler verschwand.

Fraktion III. Destilliert man diese Fraktion über Natrium, so verschwindet die blaue Farbe genau so, wie beim Kamillenöl. Es wurden nun folgende Fraktionen erhalten: I.  $S_{D_{13}} = 130-160^\circ$ , II.  $S_{D_{13}} = 160-175^\circ$ .

Die zweite Fraktion, welche das Diterpen enthalten dürfte, wurde nochmals über Natrium übergenommen, und es resultierte eine Fraktion von folgenden Eigenschaften:  $S_{D_{13}} = 163-175^\circ$ ,  $d_{20} = 0.9495$ ,  $n_D = 1.54125$ ,  $\alpha_D = +0^\circ$ .

Mol.-Ref.  $C_{20}H_{32}$ . Ber.  $|\bar{3}$  88.70. Gef. 90.03.

Es sei hinzugefügt, daß in dem blauen Öl bisher kein Stickstoff nachgewiesen werden konnte; es wäre möglich gewesen, daß bei der

hohen Temperatur der in der Luft vorhandene Stickstoff auf  $\alpha$ -Gurjunen eingewirkt hätte unter Bildung eines blauen Körpers. In dem blauen Körper dürfte demnach ein Oxydationsprodukt vorliegen; füllt man nämlich die Bombe anstatt mit Luft mit Sauerstoff, so bekommt man ebenfalls den blauen Körper. Es ist sehr leicht möglich, daß Wasserstoff durch Oxydation abgespalten ist und mehrere doppelte Bindungen entstanden sind, durch deren Anhäufung ein Farbstoffcharakter bedingt wird; es kann aber auch der Fall sein, daß der Farbstoffcharakter durch eine chromophore Gruppe CO hervorgerufen wird, oder daß auch ein Molekül mit oxoniumartigem Sauerstoff vorliegt.

#### Aufspaltung von Cedren.

10 g Cedren von folgenden Eigenschaften:  $Sdp_7 = 119-130^\circ$ ,  $d = 0.941$ ,  $n = 1.50200 - 42^\circ$  wurden in analoger Weise wie die bisher erwähnten Sesquiterpene in der Bombe auf  $330^\circ$  erhitzt; der Kolbeninhalt, der eine dunkelbraune Farbe zeigte, wurde alsdann der fraktionierten Destillation unterworfen, und es wurden hierbei wiederum folgende drei Fraktionen aufgefangen:

Fraktion I:  $Sdp_{10} = 70-90^\circ$ . — Fraktion II:  $Sdp_{10} = 90-130^\circ$ .  
— Fraktion III:  $Sdp_{10} = 130-190^\circ$ .

Fraktion I wurde wiederum über Natrium destilliert und ergab einen Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften:  $Sdp_{10} = 65-70^\circ$ ,  $d = 0.8692$ ,  $n = 1.48900$ ,  $\pm 0$ .

Mol.-Ref.  $C_{10}H_{16}$ . Ber. 45.24. Gef. 45.93. Inkrement 0.69.

Terpinen konnte bisher nicht nachgewiesen werden; das Inkrement spricht dafür, daß ein Kohlenwasserstoff mit 2 benachbarten doppelten Bindungen vorliegt. Auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff konnte kein festes Dihydrochlorid erhalten werden. Nichtsdestoweniger ist es nicht ausgeschlossen, daß trotzdem Terpinen vorhanden ist, da die geringste Verunreinigung das Auskrystallisieren des Nitrils verhindert.

Fraktion II. Diese Fraktion zeigte folgende Daten:  $d = 0.9203$ ,  $n_D = 1.50274$ ,  $\alpha_D = -6$ .

Fraktion III wurde nochmals über Natrium destilliert, dabei eine Fraktion von folgenden Eigenschaften erhalten:  $Sdp_{12} = 170-178^\circ$ ,  $d = 0.9500$ ,  $n_D = 1.53800$ ,  $\alpha_D = \pm 0$ .

Mol.-Ref.  $\sqrt[3]{8}$ . Ber. 88.70. Gef. 89.50. Inkrement 0.73.

#### Aufspaltung von Caryophyllen.

Sehr wichtig war nun die Untersuchung eines bicyclischen Sesquiterpens, das zweifellos in naher Verwandtschaft zum Pinen steht und vielleicht denselben oder einen ähnlichen Vierringtypus enthält<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Semmler und Mayer, B. 44, 3657 [1911].

10 g Caryophyllen von folgenden Eigenschaften:  $d = 0.9062$ ,  $n_D = 1.4996$ ,  $\alpha_D = -8.5$  wurden ähnlich wie die früheren Sesquiterpene in der Bombe erhitzt, und das erhaltene Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation weiter getrennt; es wurden folgende drei Fraktionen erhalten:

Fraktion I:  $Sdp_{15} = \text{bis } 100^\circ$ . — Fraktion II:  $Sdp_{15} = 100-150^\circ$ .  
Fraktion III:  $Sdp_{15} = 150-240^\circ$ .

Fraktion I. Durch wiederholte Destillation über Natrium wurde eine Fraktion vom  $Sdp. 60-70^\circ$  mit folgenden Eigenschaften erhalten:  $d = 0.8340$ ,  $n_D = 1.46512$ ,  $\alpha_D = -0.5^\circ$ .

0.1196 g Stbst.: 0.3600 g  $CO_2$ , 0.1153 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 88.32, » 11.54.

Genau so wie bei den bisher besprochenen Sesquiterpenen muß das ganze bicyclische System im Caryophyllen aufgespalten sein, und es resultierte ein spezifisch sehr leichter Kohlenwasserstoff, der zweifellos zur Terpenreihe gehört; es ist aber sehr leicht möglich, daß, wie an anderer Stelle (l. c.) angegeben wurde, die Methylgruppen etwas anders stehen als im Pinen, daher das vom Limonen und Terpinen abweichende Volumgewicht. Eine kristallinische Verbindung konnte nicht erhalten werden.

Fraktion II hatte  $d_{20} = 0.903$ ,  $n_D = 1.5000$ ,  $\alpha_D = -4$ . In dieser Fraktion dürfte noch unverändertes Caryophyllen vorhanden sein; es wurde ein festes Dihydrochlorid vom Schmp.  $69^\circ$  erhalten, das für das Caryophyllen charakteristisch ist.

Fraktion III wurde wiederholt über Natrium destilliert, und es wurde eine Fraktion von folgenden Eigenschaften erhalten:  $Sdp_{10} = 160-172^\circ$ ,  $d = 0.9372$ ,  $n_D = 1.5201$ ,  $\alpha_D = -2$ .

Mol.-Ref. Ber. 87.06. Gef. 88.21.

Diese Fraktion unterscheidet sich von den andren Diterpenen durch das leichtere Volumgewicht, eine Erscheinung, die sich daraus erklärt, daß die tricyclischen Systeme spezifisch schwerer sind, als die bicyclischen.

#### Aufspaltung von Cadinen.

Auffallend ist das Verhalten des Cadinens beim Erhitzen in der Bombe, das allerdings im Einklang damit steht, daß das Cadinen dem Naphthalintypus angehören dürfte. Cadinen, das durch Zersetzung des Dichlorhydrates mit folgenden Daten erhalten wurde:  $Sdp_{11} = 136-139^\circ$ ,  $d = 0.9227$ ,  $n_D = 1.5040$ ,  $\alpha_D = -103^\circ$  wurde in der Bombe auf  $330^\circ$  erhitzt; nach dem Erhitzen wurde fraktioniert destilliert und es wurden folgende drei Fraktionen erhalten:

Fraktion I: Sdp. = 120—130°. — Fraktion II: Sdp. = 130—140°. — Fraktion III: Sdp. = 140—145°.

Fraktion I zeigte Daten  $d = 0.9025$ ,  $n_D = 1.50829$ ,  $\alpha_D = -7^\circ$ . Es ist auffallend, daß hier eine Fraktion entsteht, die sichtlich sehr wenig  $C_{10}H_{16}$  enthält; wahrscheinlich liegt ein monocyclisches Sesquiterpen vor vermengt mit Cadinen, das besonders in der nächsten Fraktion enthalten ist. Das monocyclische System wäre dadurch entstanden, daß der eine Ring des hydrierten Naphthalins aufgeht.

Fraktion II. Diese Fraktion zeigt fast unverändertes Cadinen, wie die Gewinnung des Cadinen-dihydrochlorides ergab.

Fraktion III besteht ebenfalls im wesentlichen aus Cadinen.

Das Verhalten des Cadinens bei der Einwirkung von Wärme ist von den bisher untersuchten Sesquiterpenen außerordentlich verschieden; es scheint dies eine Eigentümlichkeit des Naphthalintypus zu sein, wodurch vielleicht ein Fingerzeig bei Konstitutionsbestimmungen für die Zukunft gegeben wird.

#### Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Isopren, Terpene, Sesquiterpene usw. lassen sich bis zu einer bestimmten Temperatur (ca. 275°) kondensieren; bei 330° findet hauptsächlich eine umgekehrte Reaktion statt, indem z. B. Sesquiterpen-Systeme wiederum in ihre Komponenten zerlegt werden.

2. Rechtsdrehendes  $\beta$ -Gurjunen (Tricyclo-gurjunen, Cedrentypus) wird beim Erhitzen auf 330° in ein Terpinen  $C_{10}H_{16}$  und wahrscheinlich auch in Isopren gespalten; letzteres unterliegt aber bei sinkender Temperatur weiteren Kondensationen. Außerdem entstehen Diterpene.

3. Linksdrehendes  $\alpha$ -Gurjunen (Tricyclen-gurjunen) liefert beim Erhitzen in der Bombe ebenfalls einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ ; wahrscheinlich wird auch Isopren abgespalten. Ferner entsteht auch hier ein Diterpen.

4. Beim Erhitzen des  $\alpha$ -Gurjunens in der Bombe entsteht ferner die in vielen ätherischen Ölen vorhandene prachtvolle blaue Verbindung. Es ist vielleicht anzunehmen, daß diese Verbindung teilweise in analoger Weise bei der Destillation der Pflanzenteile mit Wasserdampf entsteht, resp. es findet schon in der Pflanze die Oxydation von Sesquiterpenen, die vielleicht nahe verwandt mit dem  $\alpha$ -Gurjunen sind, statt.

5. Cedren und Caryophyllen spalten ebenfalls bei hoher Temperatur  $C_{10}H_{16}$  ab.

6. Das Cadinen verhält sich etwas anders; wenn überhaupt ein Terpen entsteht, so kann es sich nur in geringer Menge bilden; hauptsächlich entsteht ein monocyclisches Sesquiterpen, während ein großer Teil des Cadinens unverändert bleibt.

Breslau, Technische Hochschule, Ende Juni 1914.