

## Mitteilungen.

### 47. L. Balbiano: Über die Verwendung wäßriger Mercuriacetat-Lösung zur Untersuchung des Terpen-Anteils der ätherischen Öle.

(Eingegangen am 8. Februar 1915.)

In einer im Jahre 1901 in der Chemiker-Zeitung<sup>1)</sup> erschienenen Mitteilung habe ich die kalt gesättigte wäßrige Lösung von Mercuriacetat als Reagens zum Nachweis von Olefinen in natürlichen Erdölen vorgeschlagen. Genanntes Reagens ist indifferent gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen, Paraffinen und den cyclisch-gesättigten »Naphthenen«, wirkt dagegen oxydierend auf Olefine, wobei sich das Mercuriacetat in unlösliches Mercurosalz verwandelt. Meine Versuche sind im letzten Jahrzehnt von anderen Chemikern bestätigt und erweitert worden. Hr. Dr. Jenö Tausz<sup>2)</sup> unterwarf die von mir für den Nachweis der Petroleum-Benzine in Vorschlag gebrachte Methode einer eingehenden experimentellen Prüfung und kam zu dem Ergebnis: »Die Methode ist somit für den Nachweis der unter 100° siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe brauchbar«. Tausz modifizierte die Methode in praktischer Weise dadurch, daß er das Mercuriacetat bei 100° statt bei gewöhnlicher Temperatur reagieren ließ; die Dauer der Reaktion wird dadurch auf drei Stunden abgekürzt.

Andere Chemiker benutzten die Oxydation mit Mercuriacetat-Lösung zur Prüfung auf Doppelbindungen in Fettkörpern, unter ihnen Leys<sup>3)</sup>, ohne mich zu zitieren, obwohl meine Arbeit sechs Jahre vor der seinigen erschienen ist.

C. Grimaldi und L. Prussia<sup>4)</sup> benutzten die Mercuriacetat-Lösung zur Erkennung und Bestimmung der Verfälschung von Terpenöl durch Erdölderivate.

Wie ich im Jahre 1909 gezeigt habe<sup>5)</sup>, kann meine Methode auch zur Trennung solcher natürlichen Verbindungen aus ätherischen Ölen dienen, welche die beiden Radikale »Allyl« und »Propenyl« enthalten. Behandelt man nämlich ein Gemisch solcher Verbindungen mit der

<sup>1)</sup> Ch. Z. 25, 932 [1901].

<sup>2)</sup> Beiträge zur Identifizierung und Kenntnis der Kohlenwasserstoffe des Erdöls. Inaug.-Dissert., Karlsruhe 1911.

<sup>3)</sup> Bl. [4] 1, 262, 543 [1907].

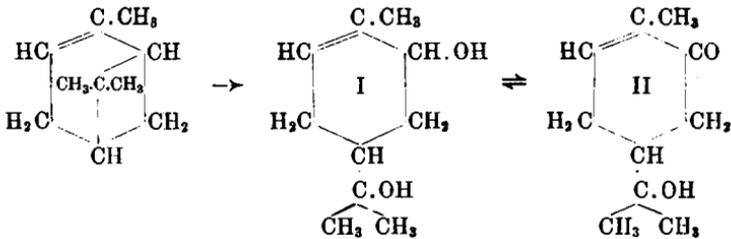
<sup>4)</sup> A. ch. appl. 1, 324 [1914].

<sup>5)</sup> R. A. L. [5] 28, I, 372 [1909]; B. 42, 1502 [1909].

berechneten Menge Mercuriacetat, so reagiert zunächst nur die Allylverbindung unter Bildung einer festen Mercuriacetat-Verbindung, während die Propenyl-Verbindung unangegriffen bleibt und mit Wasserdampf verflüchtigt werden kann. Bis jetzt ist dies die einzige brauchbare Methode zur Unterscheidung der beiden Verbindungsklassen.

Die Einwirkung des Mercuriacetats auf die bisher untersuchten Terpene verlief in zweierlei Art. Pinen wird zu Dioxy-pinen<sup>1)</sup> oxydiert, Camphen dagegen liefert die Mercuriacetat-Verbindung eines Oxy-camphens. Hier bietet sich also ein Mittel zur Trennung dieser beiden Terpene in den ätherischen Ölen, und ich habe ein analytisches Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, in einem Kohlenwasserstoffgemisch Paraffine, aromatische Kohlenwasserstoffe, Cycloparaffine, Olefine und Terpene mittels gesättigter Mercuriacetat-Lösung nachzuweisen und zu bestimmen. Die erhaltenen Resultate bilden den Inhalt dieser kurzen Mitteilung.

<sup>1)</sup> Auf die Bemerkungen von G. G. Henderson und J. W. Agnew, Soc. 95, 289 [1909], über die Konstitution des aus Pinen durch Mercuriacetat erhaltenen Dioxy-pinens habe ich nichts erwidert, weil ich ihren Schlüssen keine Tatsachen entgegen zu halten hatte. Sie konnten im ersten Stadium der Oxydation Sobrerol (I) isolieren; im zweiten Stadium verwandelt sich dieses in das Keton (II), aus welchem sie durch Reduktion mittels Natriums in feucht-ätherischer Lösung Sobrerol regenerieren konnten, während ich mit aus Aluminiumamalgam entwickeltem Wasserstoff diesen Übergang nicht hatte bewerkstelligen können. Ihre Schlußfolgerungen waren also begründet.



Indessen hatte ich mir die Bildung des Sobrerols im ersten Reaktionsstadium immer nur schwer erklären können, weil ich gefunden hatte, daß das durch Hydrierung von Pinen nach Sabatier-Senderens entstehende Pinan nicht mit wäßriger Mercuriacetat-Lösung reagiert. Ich folgerte hieraus, daß die Oxydationswirkung des Mercuriacetats nur durch die Äthylenbindung, nicht aber durch die Brückenbindung ausgelöst wird, wie ich in meiner Erklärung ausgeführt habe. Erteilt man dem Pinen die von Wagner und Baeyer durch den Abbau mit Permanganat begründete Formel, so befindet sich die Äthylenbindung nicht an dem Kohlenstoffatom, an welchem die Isopropylgruppe haftet; es mußte also zunächst eine Verschiebung der Doppelbindung im Pinen erfolgt sein. Ende 1911 wurde von Zelinski, B. 44, 2782

## Experimenteller Teil.

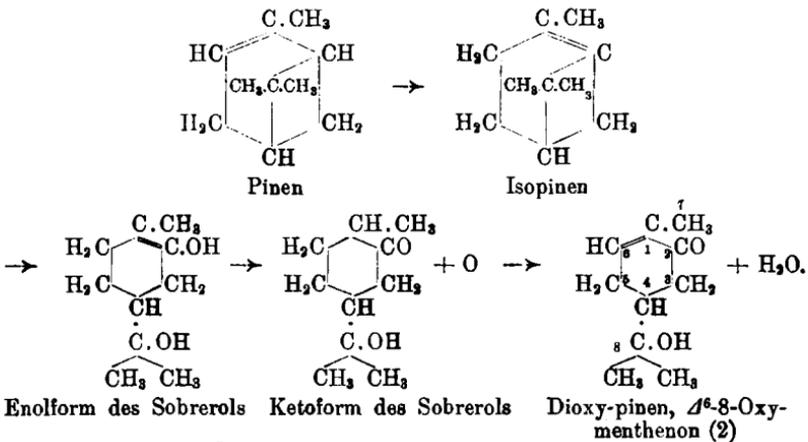
I. Zunächst hatte ich zu ermitteln, ob reines Pinen bei der Oxydation mit Quecksilberlösung kleine Mengen Cymol liefert oder nicht. Ich stellte nach der Vorschrift von Wallach<sup>1)</sup> aus Pinen-nitroschlorid durch Zersetzung mit alkoholischer Anilin-Lösung reines Pinen dar. Es zeigte unter 750 mm Druck den Sdp. 155.2—155.8°.

5 ccm Pinen wurden mit einer Lösung von 40 g trockenem Mercuriacetat in 160 ccm Wasser 40 Minuten geschüttelt; nachdem sich ein Niederschlag von Mercuracetat gebildet hatte, wurde die Masse 1½ Stunden im Ölbad an einem Soxhletschen Rückflußkühler mit doppelter Wasserzirkulation zu lebhaftem Sieden erhitzt. Man destillierte darauf etwa 90 ccm Flüssigkeit ab; aus dieser ließen sich mittels eines Scheidetrichters und einer in Hundertel geteilten Bürette 0.35 ccm eines aufschwimmenden Öls abscheiden, welches noch die Reduktion zu Mercuracetat hervorrief.

Bei einem anderen Versuche, bei welchem das Kochen am Rückflußkühler drei Stunden fortgesetzt worden war, lieferten 5 ccm Pinen 0.02 ccm Öl, welches noch die Reaktion mit Mercuriacetat zeigte.

[1911], gezeigt, daß Pinen von einem in geeigneter Weise hergestellten Palladiumschwarz bei gewöhnlicher Temperatur katalytisch zu Isopininen isomerisiert wird, in welchem sich die Doppelbindung an dem mit der Isopropylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom befindet.

Wir haben danach drei Reaktionsstadien anzunehmen: 1. Verschiebung der Doppelbindung, 2. Lösung der Brückenbindung, 3. Absättigung der freien Valenzen mit Hydroxyl, und wir gelangen so zur Ketoform des Sobrerols, welche schließlich zu Dioxy-pinen oxydiert wird. Die folgenden Formeln veranschaulichen diese Übergänge:



<sup>1)</sup> A. 258, 344 [1890].

Unter diesen Bedingungen waren also 99.6 % des Pinens oxydiert worden; 47.8 % waren in Dioxy-pinen verwandelt worden, wie sich aus der Menge des erhaltenen Semicarbazons, 3.248 g, ergab. Weitere Versuche mit rechtsdrehenden und linksdrehenden Pinenen, die durch fraktionierte Destillation von Handels-Terpentinölen erhalten worden waren, gaben unter Variation der Dauer des Erhitzens die folgenden Resultate:

	Dauer des Erhitzens	
<i>d</i> -Pinen Sdp. 158—159°	1½ Stdn.	5 ccm gaben 0.05 ccm mit Mercuriacetat reagierendes Öl
<i>l</i> -Pinen Sdp. 158—160°	2 Stdn.	5 ccm gaben 0.05 ccm mit Mercuriacetat reagierendes Öl
Pinen aus venetianischem Terpentin; im Laborat. destilliert und rektifiziert Sdp. 160—161°	4 Stdn.	5 ccm gaben 0.1 ccm mit Mercuriacetat reagierendes Öl

Resultat: Wird Pinen mit der erforderlichen Menge Mercuriacetat, gelöst in 4 Tln. Wasser, 2—4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, so wird es vollständig zersetzt; es verharzt zum großen Teil, doch werden etwa 50 % in Dioxy-pinen verwandelt. Hiermit ist festgestellt, daß bei der Oxydation keine merklichen Mengen Cymol entstehen.

II. Mit nach Wallach gereinigtem Pinen wurden folgende Versuche angestellt:

a) 4.5 ccm Pinen wurden mit 0.5 ccm Petroläther vom Sdp. 40—65° (welcher sich als indifferent gegenüber Mercuriacetat erwies) vermischt und mit 40 g Mercuriacetat, gelöst in 160 g Wasser, drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wurden 80—90 ccm Flüssigkeit abdestilliert, aus der sich 0.35 ccm eines mit Mercuriacetat nicht mehr reagierenden Öls abschieden.

b) Es wurde die Einwirkung wäßriger Mercuriacetat-Lösung auf Pinan  $C_{10}H_{18}$ , welches aus Terpentinöl-Pinen durch Hydrierung nach Sabatier-Senderens erhalten war, untersucht. Das angewandte Pinan siedete bei 166° und reagiert weder in der Kälte noch in der Wärme mit Mercuriacetat-Lösung.

5 ccm Pinan wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 40 g trockenem Mercuriacetat, gelöst in 160 ccm Wasser geschüttelt. Nach 48 Stunden war die Lösung noch vollständig klar. Darauf wurde 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und alsdann wurden etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert, auf welcher

4.7 ccm unverändertes Pinan schwammen. Die wäßrige Lösung war nach dem Kochen schwach gelb gefärbt, und es hatte sich durch Hydrolyse des Mercuriacetats eine kleine Menge roten Quecksilberoxyds abgesetzt.

c) Eine Mischung von 4.5 ccm Wallachschem Pinen und 0.5 ccm Pinan wurden mit 40 g trockenem Mercuriacetat, gelöst in 160 ccm Wasser, behandelt und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht; darauf wurden etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert; aus dieser schieden sich 0.7 ccm eines mit Mercuriacetat in der Kälte reagierenden Öls ab. Man ließ darauf unter Zusatz von 10 ccm gesättigter Acetat-Lösung die Reaktion sich während 48 Stunden in der Kälte vollenden und destillierte dann im Dampfstrom etwa 10 ccm ab, aus welchen sich 0.3 ccm eines nicht mehr mit Mercuriacetat reagierenden Öls abschieden. Aus diesem Versuche folgt, daß das Pinen vollständig oxydiert war, und daß 60 % des Pinans aus dem Gemisch wiedererhalten wurden.

III. Das angewandte Camphen stammte aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum; es destillierte von 155—156°. Die Reaktion wurde in saurem Medium bewerkstelligt; die zum Ansäuern benutzte Essigsäure war vorher auf ihre Indifferenz gegenüber Mercuriacetat geprüft worden<sup>1)</sup>.

a) 2 g Camphen wurden sieben Stunden mit 16 g Mercuriacetat — die theoretische Menge wäre 9.3 g —, gelöst in 64 g Wasser, unter Zusatz von 5 ccm Eisessig gekocht. Das Camphen war vollständig in Reaktion getreten und hatte sich in die unlösliche Mercuriacetat-Verbindung verwandelt. Diese war als gelblichweißer Niederschlag ausgeschieden; sie wurde mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten wurden 10.5 g vom Schmp. ca. 187°. Für 2 g Camphen berechnen sich 9.8 g der Verbindung  $C_{10}H_{16}O(HgO_2C_2H_3)_2$ . Die 10.5 g wurden in verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Säure + 1 Vol. Wasser) suspendiert und in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben im Wasserbade 8 Stunden mit granuliertem Zink (15—20 g) erhitzt. Darauf wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei 1.5 g Camphen überging.

b) 2 g Camphen, gelöst in 5 ccm Benzol, wurden mit derselben Menge Mercuriacetat-Lösung wie unter a) (16 g in 64 g Wasser) 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und darauf mit Wasserdampf destilliert. Es gingen 4.3 ccm Benzol über, welches nicht mit Mercuriacetat reagierte; aus dem Niederschlag, der gewaschen und

<sup>1)</sup> Die von Kahlbaum laut Katalog unter Spezialmarke gelieferte Essigsäure entspricht dieser Bedingung. Viele von verschiedenen Fabriken bezogene Säuren reduzieren Mercuriacetat mehr oder weniger stark je nach der Menge der in ihnen enthaltenen ungesättigten Säuren.

getrocknet 9.63 g wog und gegen 190° schmolz, wurden 1.88 g Camphen wiedergewonnen.

c) 2 g Camphen wurden in 5 ccm Pinan gelöst und mit derselben Menge Mercuriacetat-Lösung wie unter a) (16 g in 64 g Wasser) 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Destillieren wurden 4.5 ccm Pinan erhalten und aus der Mercuriacetat-Verbindung (10 g vom Schmp. 188—189°) wurden 1.7 g Camphen regeneriert.

d) 1 g Camphen wurde in 2 ccm Wallachschem Pinen gelöst und 2½ Stunden mit 23 g Mercuriacetat, gelöst in 92 g Wasser, unter Zusatz von 2 ccm Eisessig unter Rückfluß gekocht. Beim Destillieren mit Wasserdampf wird kein unverändertes Terpen mehr gefunden.

Der Niederschlag besteht aus Mercuroacetat und aus der Mercuriacetat-Verbindung des Camphens; außerdem ist er mit Quecksilbertropfchen durchsetzt. Er wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und darauf im Wasserbade mit Zink und Salzsäure erhitzt. Nach 8-stündigem Erhitzen am Rückflußkühler wurde mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat sammelten sich etwa 0.7 g Camphen. Die abfiltrierte, wäßrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und destilliert; hierbei blieb ein öliger Rückstand, welcher bei der Behandlung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat 0.95 g Semicarbazon des Dioxy-pinens lieferte, entsprechend 30% des angewandten Pinens.

IV. Eine Mischung von 5 ccm Wallachschem Pinen, 2 ccm Cymol, 2 ccm Pinan und 1 g Camphen wurden mit 33 g trockenem Mercuriacetat, gelöst in 132 ccm Wasser, unter Zusatz von 5 ccm Eisessig, behandelt. Die Masse wurde 2½ Stunden am Rückflußkühler in lebhaftem Sieden erhalten und zwecks feiner Verteilung der sich allmählich abscheidenden Quecksilberverbindungen häufig geschüttelt. Aus dem Wasserdampf-Destillat schieden sich 3.5 ccm eines öligen Gemisches von Cymol und Pinan ab; dieses Öl reagiert nicht mit Mercuriacetat, ein Beweis, daß die Reaktion vollendet war. Aus dem Niederschlag von Mercuroacetat und Camphen-Mercuriacetat-Verbindungen wurde durch Behandlung mit Zink und Salzsäure und nachfolgende Dampfdestillation etwa 0.6 g Camphen regeneriert, welches einige Tage flüssig blieb, dann aber krystallinisch wurde.

Die wäßrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich verdampft. Es verblieb ein rotgelbes Öl, welches in Alkohol gelöst und mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat behandelt wurde. So wurden

0.85 g Semicarbazon des Dioxy-pinens erhalten, entsprechend etwa 25% des angewandten Pinens.

Aus vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich:

1. Die oxydierende Wirkung einer wäßrigen Mercuriacetat-Lösung wird durch den Einfluß der Wärme bedeutend erleichtert, auch im Falle der Entstehung einer Terpen-Mercuriacetat-Verbindung, wie beim Camphen.

2. Mercuriacetat reagiert weder mit aromatischen Kohlenwasserstoffen — wie schon durch meine Untersuchungen aus dem Jahre 1901 festgestellt — noch mit Cycloparaffinen, wie ich im Jahre 1904<sup>1)</sup> mit Dr. Angelucci am 1.3-Dimethyl-cyclohexan aus Camphersäure gezeigt habe, noch mit bicyclischen Kohlenwasserstoffen  $C_{10}H_{18}$  (Typus Pinan). Diese Tatsachen wurden von Tausz bestätigt und ergänzt durch die Prüfung der Paraffine, die sich als indifferent gegenüber Mercuriacetat erwiesen haben.

3. Mercuriacetat reagiert quantitativ mit Camphen unter Bildung der Mercuriacetat-Verbindung eines Oxy-camphens, welche bei der Zersetzung mit Zink und Salzsäure Camphen im Betrage von 70—94% der angewandten Menge zurüchliefert. Das Manko wird bedingt durch die technische Schwierigkeit, kleine Mengen Camphen bei der Dampfdestillation quantitativ zu kondensieren.

4. Aus einem Gemisch von Terpenen, Cycloparaffinen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Paraffinen lassen sich durch wäßrige Mercuriacetat-Lösung die Terpene abtrennen.

Ich benutze die Gelegenheit, an diejenigen Fachgenossen, welche neue Terpene auffinden und bearbeiten, die Bitte zu richten, sie auf ihr Verhalten zu der genannten Lösung prüfen zu wollen. Auf diese Weise würde die direkte Analyse des Terpenanteils der ätherischen Öle, wie sie durch meine Untersuchungen angebahnt ist, vervollständigt werden.

Turin, Organ.-chem. Laboratorium des Kgl. Polytechnikums,  
Februar 1915.

<sup>1)</sup> R. A. L. [5] 13, II, 142 [1904].