

Düse befindet. Am besten eignen sich Benzol und Wasser für den Apparat als Lösungsmittel. Wenn die Flüssigkeit nur in dem Fallrohr in die Höhe siedet, ohne daß die Düse bläst, und wenn das Thermometer dauernd steigt und sinkt, so ist zu stark geheizt. Dies äußert sich häufig erst nach dem Einwerfen der Substanz. Der Brenner muß dann näher an das Drahtnetz herangebracht und die Flamme entsprechend verkleinert werden.

Beispiele:

Azobenzol (Ber. 182) in Benzol: $s = 24.36$ mg, $\Delta_t = 0.105^\circ$, $M = 175$. — $s = 15.15$ mg, $\Delta_t = 0.066^\circ$, $M = 173$.

Carbazol (Ber. 167) in Benzol: $s = 12.23$ mg, $\Delta_t = 0.057^\circ$, $M = 162$. — $s = 16.33$ mg, $\Delta_t = 0.075^\circ$, $M = 164$.

Harnstoff (Ber. 60) in Wasser: $s = 31.16$ mg, $\Delta_t = 0.065^\circ$, $M = 62$. — $s = 32.88$ mg, $\Delta_t = 0.062^\circ$, $M = 64$.

344. I. Gasopoulos: Ein Beitrag zur Kenntnis der Reaktionen, die Pinen von Nopinen unterscheiden.

(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

Das β -Pinen oder Nopinen unterscheidet sich bekanntlich von α -Pinen durch die Stellung der doppelten Bindung. Es sollten also die daraus entstandenen Additionsprodukte verschieden sein und infolgedessen zur Charakterisierung der beiden Isomeren dienen können. Tatsächlich aber führen die meisten Additionsreaktionen der beiden Pinene, wie mehrere Forscher bewiesen haben, zu den gleichen Anlagerungsprodukten, so daß einer solchen Unterscheidung Schwierigkeiten im Wege stehen. Durch Salzsäure z. B. erhält man aus beiden Pinenen das gleiche Hydrochlorid, durch verd. Schwefelsäure das gleiche Terpin usw.

Als Reaktion, die speziell zur Charakterisierung der beiden Isomeren dienen könne, ist die Oxydation mit Kaliumpermanganat vorgeschlagen worden, bei der Pinen zu Pinonsäure und Nopinen zu Nopinsäure oxydiert wird¹⁾. Ferner wurde auch das Nitrosylchlorid empfohlen, das sich an Pinen unter Bildung von Pinen-Nitroschlorid anlagert, mit Nopinen aber kein Additionsprodukt bildet.

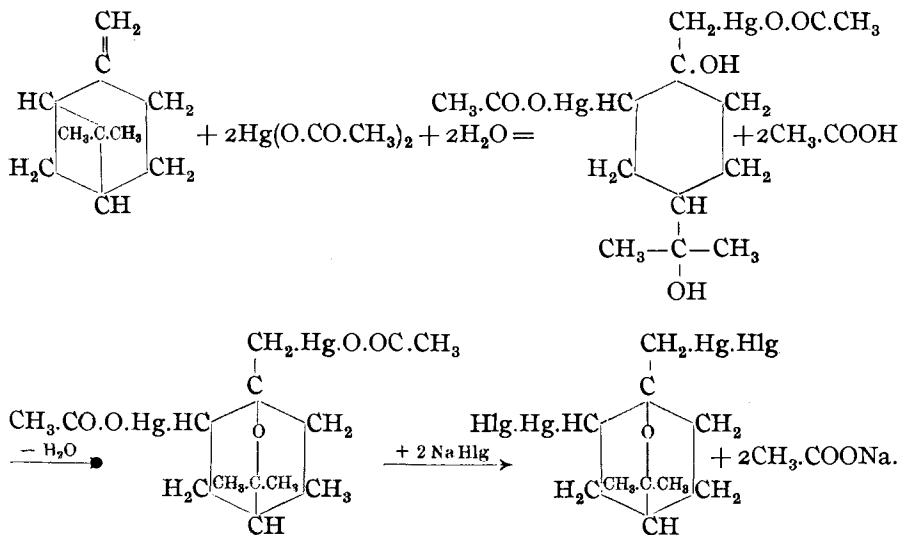
In der vorliegenden Arbeit machen wir zwecks Unterscheidung der beiden Isomeren von der Eigenschaft des Pinens Gebrauch, unter bestimmten Bedingungen viel schneller als Nopinen durch Quecksilberacetat oxydiert zu werden, während Nopinen Quecksilber-Additionsprodukte bildet, die leicht isoliert werden können. Dieser Unterschied wird sofort ersichtlich, wenn man auf eine kalte alkohol. Quecksilberacetat-Lösung Pinen bzw. Nopinen einwirken läßt. Hierbei scheidet das erstere sofort Mercuroacetat ab, während das letztere auch nach 2–3 Tage langem Stehen klar bleibt. Die Nopinen-Lösung zeigt dann keine Quecksilberreaktion mehr, woraus zu schließen ist, daß es Additionsverbindungen gebildet hat. Die Oxydationsprodukte des Pinens durch Quecksilberacetat sind von Henderson und Agnew²⁾ untersucht worden, die hierbei Sobrerol und Oxy-hydrocarvon erhalten haben.

¹⁾ Wagner, B. **27**, 2270 [1894], **29**, 881 [1896]; Wallach, A. **356**, 228 [1907].

²⁾ Soc. **95**, 289 [1909].

Für die Darstellung und Isolierung der Anlagerungsprodukte des Nopinen haben wir 2 Mol. Quecksilberacetat auf etwas mehr als 1 Mol. Nopinen in 95-proz. alkohol. Lösung in der Kälte einwirken lassen. Schon nach einigen Stunden zeigte die Lösung keine Quecksilberreaktion mehr. Die gebildeten Acetat-Verbindungen konnten wir jedoch nicht analysenrein isolieren, da sie sich bei der weiteren Behandlung leicht zersetzten. Die entsprechenden Halogenverbindungen kann man dagegen leicht isolieren, wenn man der Nopinen-Quecksilberacetat-Lösung Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumbromid oder Kaliumjodid versetzt, wobei die entsprechenden Halogenide ausfallen. Diese sind in Chloroform löslich und lassen sich mit Petroläther als feste Körper abscheiden. Ihre Elementaranalyse gab auf die allgemeine Formel $C_{10}H_{16}O(HgHlg)_2$ stimmende Zahlen.

Wenn wir uns auf die Eigenschaft des Quecksilberacetats stützen, sich leicht an doppelte Bindungen anzulagern, wobei das Metall an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom tritt³⁾, wenn wir ferner berücksichtigen, daß die Brücke 1.6 sehr labil ist, und endlich, daß die an der Stelle 1.8 befindlichen Hydroxylgruppen analog wie bei den aus dem Terpeneol entstandenen Quecksilberverbindungen Wasser abspalten und in Cineol-Derivate³⁾ umgewandelt werden, so dürfte sich die Reaktion folgendermaßen ausdrücken lassen:



Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Verbindung $C_{10}H_{16}O(HgCl)_2$.

Man löst auf dem Wasserbade 10 g Quecksilberacetat in 190 ccm 95-proz. reinem Alkohol unter Zufügen von einigen Tropfen Essigsäure, kühlt die Lösung auf 25° ab und setzt unter Umrühren 6 g in 10 ccm Alkohol gelöstes

³⁾ Hofmann und Sand, B. 33, 1355 [1900]; Sand und Singer, B. 35, 3170 [1902]; A. 329, 146, 166.

Nopinen⁴⁾ zu. Man läßt die Lösung ca. 2 Tage stehen, bis keine Quecksilber-Ionen mehr nachweisbar sind, filtriert dann ab und gibt zum Filtrat nach und nach 20 ccm 30-proz. Natriumchlorid-Lösung zu, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, bis keine Chlor-Ionen mehr nachweisbar sind, und dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur löst man den Niederschlag in Chloroform, filtriert und fällt aus dem Filtrat durch Petroläther einen weißen Körper, der über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wird. Das Produkt ist löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Essigester, Alkohol, Benzol und Ligroin. Mit Ammoniak, Schwefelammonium und Kaliumhydroxyd gibt es keine Reaktion, beim Erhitzen zersetzt es sich.

I. 0.2062 g Subst.: 0.1540 g HgS. — 0.1638 g Subst.: 0.1162 g CO₂, 0.0408 g H₂O. —
 II. 0.1984 g Subst.: 0.1484 g HgS. — 0.1662 g Subst.: 0.1172 g CO₂, 0.0386 g H₂O.
 C₁₀H₁₆O (HgCl)₂ (M.-G. 624). Ber. Hg 64.26, C 19.23, H 2.56.
 Gef. „ 64.30, 64.45, „ 19.35, 19.24, „ 2.70, 2.58.

Darstellung der Verbindung C₁₀H₁₆O(HgBr)₂.

5 g Quecksilberacetat werden auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Essigsäure in 90 ccm 95-proz. Alkohol gelöst; unter den gleichen Bedingungen wie beim Chlor-Derivat werden dann 1.5 g Nopinen zugesetzt. Nach 1 bis 2 Tagen wird filtriert und nach und nach eine 30-proz. Lösung von Kaliumbromid hinzugefügt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur wird in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr.

0.2406 g Subst.: 0.1564 g HgS. — 0.1797 g Subst.: 0.1116 g CO₂, 0.0344 g H₂O.
 C₁₀H₁₆O (HgBr)₂ (M.-G. 713). Ber. Hg 56.24, C 16.83, H 2.24.
 Gef. „ 56.02, „ 16.93, „ 2.14.

Darstellung der Verbindung C₁₀H₁₆O(HgJ)₂.

10 g Quecksilberacetat läßt man auf 3 g Nopinen in 200 ccm Alkohol von 95% unter den gleichen Bedingungen wie bei den oben erwähnten Halogenverbindungen einwirken. Auf Zusatz der berechneten Menge 30-proz. Kaliumjodid-Lösung fällt ein gelblicher Niederschlag aus, welcher mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Jodid löst nicht in den gewöhnlichen organischen Mitteln; beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt es sich.

I. 0.1950 g Subst.: 0.1121 g HgS. — 0.1798 g Subst.: 0.1015 g CO₂, 0.0344 g H₂O. —
 II. 0.1835 g Subst.: 0.1030 g CO₂, 0.0350 g H₂O.
 C₁₀H₁₆O (HgJ)₂ (M.-G. 807). Ber. Hg 49.69, C 14.86, H 1.99.
 Gef. „ 49.54, „ 15.41, 15.32, „ 2.14, 2.13.

Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Athen.

⁴⁾ Hrn. Techn. Direktor G. Dupont vom Institut du Pin (Bordeaux) spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für freundliche Überlassung des zu meinen Versuchen benötigten französischen Nopinens aus.