

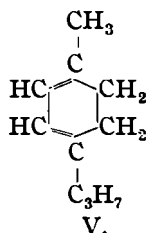
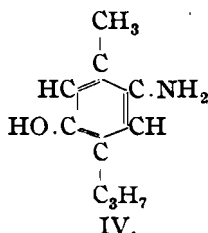
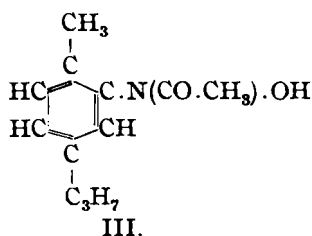
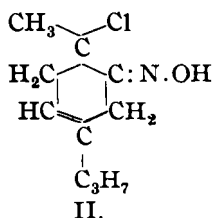
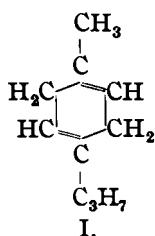
**256. Friedrich Richter und Werner Wolff:
Beiträge zur Kenntnis des γ -Terpinens, (II. Mittel.)¹⁾.**

(Eingegangen am 2. Juni 1930.)

In seinen „Bemerkungen zur Terpinen-Frage“ hat Wallach vor längerer Zeit der Meinung Ausdruck gegeben, „daß keine der Hauptkomponenten des Terpinens, also weder das $\Delta^{1.3-}$, noch das $\Delta^{1.4}$ -Dihydro-cymol bisher in einwandfrei reinem Zustande zugänglich ist“, und hat die Ermittlung der physikalischen Konstanten dieser Kohlenwasserstoffe als eine wichtige Aufgabe bezeichnet²⁾. Es ist immerhin merkwürdig, „daß die chemische Bearbeitung des Terpinen-Gebiets mit dieser Feststellung im wesentlichen ihren Abschluß gefunden hat, obwohl man zur gleichen Zeit durch eine gründliche Untersuchung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. im Ajowanöl eine ergiebige Quelle für γ -Terpinen kennengelernt hatte³⁾.

Wir haben in unserer I. Mittel. den Nachweis zu führen versucht, daß das bei III⁰ schmelzende Nitrosochlorid des „Crithmens“ aus Seefenchel-Öl nichts anderes als das bisher unbekannte Nitrosochlorid des γ -Terpinens (I) ist. Unsere weiteren Untersuchungen haben nun gezeigt, daß es ohne allzu große Mühe möglich ist, das γ -Terpinen aus der Kohlenwasserstoff-Fraktion des Ajowan-Öls, dem „Thymen“ des Handels, in größeren Mengen und reinem Zustande zu isolieren. Wir waren infolgedessen in der Lage, diesen interessanten und bisher nur unvollkommen charakterisierten Kohlenwasserstoff etwas eingehender zu untersuchen, und haben zunächst festgestellt, daß das γ -Terpinen des Ajowan-Öls die gleichen kristallisierten Derivate (Nitrosochlorid, Nitrolpiperidid, Nitrosat, Dihydrochlorid) wie das „Crithmen“ gibt. An der Identität der beiden Kohlenwasserstoffe ist also nicht mehr zu zweifeln.

Die Konstitution des Nitrosochlorids (II) ergibt sich aus dem bereits früher mitgeteilten Übergang in 2-Azoxy-*p*-cymol bei der Einwirkung von Natriumäthylat. Bewirkt man die HCl-Abspaltung mit Natriumacetat in Eisessig, so entsteht neben einem roten Öl, das Azoxy-



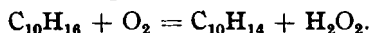
¹⁾ I. Mittel.: B. 60, 477 [1927].

²⁾ A. 374, 224 [1910].

³⁾ Schimmel & Co., Bericht Oktober 1909, 14.

und Azo-cymol enthält, in geringer Menge eine farblose, an der Luft beständige Verbindung, die wir mit Vorbehalt als ein Acetat des 2-Hydroxyl-amino-*p*-cymols (III) auffassen möchten⁴). Sie wird durch Schwefelsäure in *p*-Amino-thymol (IV) übergeführt, durch Benzopersäure in eine grüne Nitrosoverbindung verwandelt und durch Chromsäure zu Thymochinon oxydiert. Mit der angenommenen Formel des Nitroschlorids stehen diese Umwandlungen in gutem Einklang. Von kristallisierten Derivaten des γ -Terpinens haben wir ferner ein bei 128° schmelzendes Tetrabromid isoliert, das für die Identifizierung des Kohlenwasserstoffs von Wert ist.

Überaus interessant ist das Verhalten des γ -Terpinens bei der Autoxydation und bei der katalytischen Hydrierung. Schon bei unseren Versuchen mit Seefenchel-Öl war uns aufgefallen, daß bestimmte Fraktionen sich auch nach wiederholter Destillation immer wieder an der Luft trübten. Diese Trübung besteht aus konz. Wasserstoffperoxyd, das sich bei längerem Stehen in beträchtlicher Menge abscheidet. Als Reaktionsprodukt findet man fast ausschließlich *p*-Cymol:



Spuren von Hydrochinon zeigen die bekannte „antioxygene“ Wirkung, indem sie die Autoxydation des γ -Terpinens gänzlich verhindern. Bei der Einwirkung von Sauerstoff und Osmium auf γ -Terpinen hatten wir in Analogie zum Verhalten des Pinens und Cyclohexens ein Keton, in diesem Falle Thymochinon, erwartet. Dieses entsteht jedoch nur in Spuren; das Hauptprodukt ist wiederum *p*-Cymol.

Versucht man, das γ -Terpinen mit Palladiumschwarz und Wasserstoff in Äther zu hydrieren, so tritt eine heftige Reaktion ein, und es werden nur ca. 25% der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt ist gegen Benzopersäure beständig, enthält also keine aktive Doppelbindung mehr. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß das Palladium den Kohlenwasserstoff zu Menthan, Menthen und *p*-Cymol disproportioniert. Es erfolgt also eine ähnliche Reaktion, wie sie Wieland⁵) früher bei dem analog konstituierten 1,4-Dihydro-naphthalin beschrieben hat.

Die mit dem γ -Terpinen gemachten Erfahrungen luden dazu ein, auch das α -Terpinen (V) einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Der nach der Wallachschen Vorschrift⁶) durch Einwirkung von Anilin auf Terpinen-Dihydrochlorid gewonnene Roh-Kohlenwasserstoff ließ sich unerwarteterweise im Vakuum recht gut in einzelne Fraktionen zerlegen. Die Hauptfraktion ist α -Terpinen, dessen physikalische Konstanten nicht unerheblich von den im Durchschnitt in der Literatur angeführten Werten abweichen. Dagegen besteht gute Übereinstimmung mit dem α -Terpinen von v. Auwers⁷). In den höher siedenden Fraktionen konnten γ -Terpinen und Terpinolen als Tetrabromide nachgewiesen werden. Das Vorkommen von Terpinolen in dem Misch-Terpinen war bisher nicht bekannt, wenn man von einer schwer erklärlichen Beobachtung Semmlers⁸) absieht. α -Terpinen verhält sich nun gegen Palladiumwasserstoff ganz ähnlich wie das γ -Isomere. Auch hier ist nach der Disproportionierung der größte Teil der titrierbaren und leicht hydrierbaren aktiven Doppelbindungen verschwunden.

⁴) Ein Acetyl-Derivat des Phenyl-hydroxylamins hat Bamberger, B. 51, 636 [1918]. beschrieben. ⁵) B. 45, 486 [1912]. ⁶) A. 350, 148 [1906]. ⁷) B. 42, 2420 [1909].

⁸) B. 42, 525 [1909]; vergl. Wallach, A. 374, 227 [1910].

Ein analoges Verhalten gegen Palladium haben wir schließlich auch beim α -Phellandren, ja sogar beim Limonen feststellen können. Alle diese Verbindungen sind demnach gegen Palladium schon bei Zimmer-Temperatur instabil⁹⁾. Über eine Ringsprengung beim Sabinen unter dem Einfluß von Palladium werden wir in Kürze berichten. Man wird aus diesen Beobachtungen den Schluß ziehen müssen, daß die katalytische Hydrierung mit Palladium auch bei Zimmer-Temperatur durchaus nicht immer zu den milden, ohne Bindungsverschiebung verlaufenden Reaktionen gehört.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Unterstützung, die sie uns für diese Arbeit gewährt hat, unseren ergebenen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von γ -Terpinen.

Da der Hauptbestandteil des „Thymens“, das *p*-Cymol, bei 177° siedet, das γ -Terpinen dagegen erst bei 183°, so wurde als Ausgangsmaterial eine bei 179–181° siedende Fraktion des Thymens benutzt ($d^{15} = 0.8557$; $\alpha_D = +0^\circ 7'$)¹⁰⁾. Für eine erfolgreiche Zerlegung komplizierterer Terpen-Gemische durch Fraktionierung ist es unbedingt erforderlich, im Vakuum und möglichst unter Ausschluß von Luft (Stickstoff-Atmosphäre) zu arbeiten. Denn bei anhaltendem Erhitzen unter Atmosphärendruck findet stets eine gewisse Zersetzung statt, die nach einiger Zeit den Erfolg jeder Fraktionierung illusorisch macht. Bei der langen Dauer der Fraktionierungen ist überdies (falls man nicht über eine Ölpumpe verfügt), eine Vorrichtung zur Konstanthaltung des Druckes erforderlich; wir haben befriedigende Resultate mit einer Vorrichtung erzielt, wie sie ähnlich von Drucker¹¹⁾ angegeben worden ist. Wir sind von 3 kg Thymen-Fraktion ausgegangen und haben diese zunächst 9-mal unter 18 mm Druck in einer 12-bödigen Youngschen Kolonne (in der von Dupont¹²⁾ angegebenen modifizierten Form) destilliert.

Die Bilanz der 9. Destillation ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Frakt.	Sdp. ₁₈	n_D^{15}	g	
1	—66.6°	1.489	100	<i>p</i> -Cymol
2	—67.5°		365	
3	—68.5°		217	
4	—69.0°		140	
5	—69.5°		300	
6	—69.9°		283	
7	—70.3°		96	
8	—70.7°		202	
9	—71.3°		210	
10	—71.9°		280	
11	—72.5°	1.475	365	γ -Terpinen
			2558	

Die ersten Fraktionen bestehen überwiegend aus *p*-Cymol und Dipenten, die letzten größtenteils aus γ -Terpinen. Die 11. Fraktion wurde sodann einer weiteren mehrmaligen Fraktionierung in einer kleinen Glas-

⁹⁾ Über analoge Disproportionierungen mit Palladium bei 200° vergl. z. B. Zelinsky, Lewina, B. 62, 341 [1929].

¹⁰⁾ Für die Überlassung von Thymen sind wir der Firma Schimmel & Co., insbesondere Hrn. Prof. H. Wienhaus zu großem Dank verpflichtet.

¹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 74, 612 [1910]. ¹²⁾ Chimie et Industrie 8, 549 [1922].

perlen-Kolonne unterworfen und ergab schließlich ein einheitlich siedendes γ -Terpinen von folgenden physikalischen Eigenschaften:

$$\text{Sdp.}_{760} = 183^{\circ}; \text{Sdp.}_{18} = 72.5^{\circ}; d_4^{15} = 0.853; d_4^{20} = 0.849; n_D^{14.5} = 1.4765.$$

Hrn. Prof. W. A. Roth und Frl. Banse verdanken wir noch die folgenden

Daten:

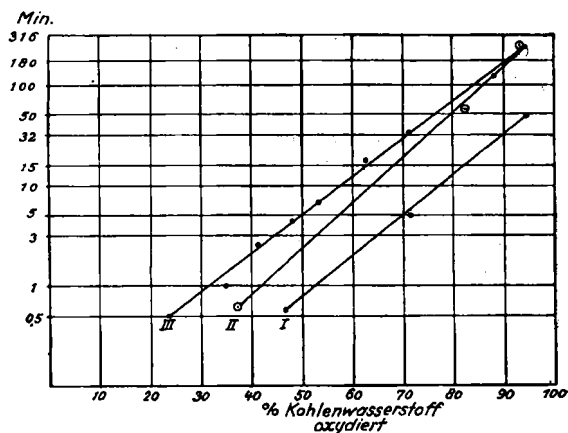
$n_a^{15.6} = 1.4720$; $n_D^{15.6} = 1.4754$; $n_{\beta}^{15.6} = 1.4827$; $n_{\gamma}^{15.6} = 1.4894$. Verbrennungswärme 10799 cal/g bzw. 1472.4 kcal/Mol bei konst. Druck.

Mol.-Refr.	M_{γ}	M_D	M_{β}	M_{γ}
ber.	44.98	45.24	45.87	46.40
gef.	44.69	45.01	45.55	46.09

Über das ultraviolette Absorptionsspektrum wird Hr. Prof. G. Scheibe gesondert berichten.

Als wertvolles Hilfsmittel zur Beurteilung des Fortschritts der Reinigungs-Operationen erwies sich die Titration mit Benzopersäure, von der wir zur Gehaltsbestimmung unserer Kohlenwasserstoff-Gemische ständig Gebrauch gemacht haben. Wir sind bald davon abgekommen, die Titration in der von Nametkin und Brüssoff¹³⁾ angegebenen Form auszuführen. Denn bei der wechselnden und katalytischen Einflüssen in schwer kontrollierbarer Weise unterworfenen Beständigkeit der Benzopersäure-Lösungen erscheint es unzulässig, Korrekturfaktoren aus Blindversuchen abzuleiten. Auch sind die Terpen-Kohlenwasserstoffe, wie ausgedehnte, später zu veröfentlichende Versuche gezeigt haben, gegen einen Überschuß von Benzopersäure in sehr verschiedener Weise beständig. Wir haben daher zur Gehaltsbestimmung ausschließlich die von Meerwein¹⁴⁾ befolgte Methode der kinetischen Messung angewandt. Nach dieser Methode ergab sich für die II. Fraktion der 9. Destillation ein Gehalt von 96.5%, für reines γ -Terpinen ein Gehalt von 99.4%.

Ein annäherndes Bild von der Geschwindigkeit der Reaktion geben die nachstehenden Kurven (das Vol. der Lösung in Chloroform betrug 50 ccm, die Temperatur 0°):



	Millimol		
	I	II	III
γ -Terpinen	2.7	1.96	2.56
Benzopersäure	14.3	5.8	6.5

¹³⁾ Nametkin, Brüssoff, Journ. prakt. Chem. [2] 112, 169 [1926]; Nametkin, Abakumowskaja, Petroleum-Industrie (russ.) 11, 58; C. 1927, I 830.

¹⁴⁾ Meerwein, Journ. prakt. Chem. [2] 113, 9 [1926].

Infolge der großen Leichtigkeit, mit der sich γ -Terpinen an der Luft unter Bildung von H_2O_2 autoxydiert, muß man es in sorgfältig mit Stickstoff gefüllten Flaschen oder besser in Einschmelzgefäßen aufheben. Unter dieser Bedingung ist es jahrelang unverändert haltbar. Die hemmende Wirkung von Hydrochinon zeigt der folgende Versuch: 10 g Terpinen wurden unter Zusatz von 1 mg Hydrochinon 3 Wochen in einem Kölbchen mit Watter-Verschluß stehen gelassen. Der Kohlenwasserstoff blieb klar und zeigte nach Ablauf dieser Zeit einen Gehalt von 94%. In einem Parallel-Versuch ohne Hydrochinon hatte sich ca. 1 ccm wäßrige Schicht abgeschieden, und der Terpen-Gehalt war auf 65% gesunken.

Oxydation mit Sauerstoff in Gegenwart von Osmium: 30 g Terpinen nahmen bei 15°, anfangs unter leichter Erwärmung, innerhalb von ca. 70 Stdn. 4914 ccm Sauerstoff von 0°, d. h. 99.6% der für 1 Mol. O_2 berechneten Menge auf¹⁵⁾. Der Versuch wurde mit 27 g Terpinen wiederholt. Die vereinigten Reaktionsprodukte gaben bei der Destillation 56 g gelbes, deutlich nach Thymochinon riechendes Destillat, das bei erneuter Behandlung mit Sauerstoff und Osmium nichts mehr aufnahm. Nach abermaliger Dampf-Destillation und Vakuum-Fraktionierung wurden schließlich 35 g konstant bei 66.6–66.8° (17.6 mm) siedendes *p*-Cymol erhalten; $d_4^{20} = 0.8568$, $n_D^{20} = 1.4897$. Demnach sind mindestens 70% des Ausgangsmaterials in Form von reinem *p*-Cymol wiedergewonnen worden. Der Rest besteht aus Verlust und wenigen Gramm nicht destillierbarer Harze.

Disproportionierung des γ -Terpinens: Schüttelt man Terpinen kurze Zeit in einer Schüttelbirne in ätherischer Lösung unter Stickstoff mit Palladiumwasserstoff, so erfolgt eine heftige Reaktion, nach deren Ablauf die physikalischen Eigenschaften stark verändert sind:

	γ -Terpinen	Umlagerungsprodukt
Sdp. ₇₅₂	182.5°	174–176°
d_{17}^{17}	0.852	0.841
n_D^{13}	1.476	1.476

Titriert man das Umlagerungsprodukt mit Benzopersäure, so findet man nur noch 9% $C_{10}H_{16}$ bzw. 18% $C_{10}H_{18}$ wieder. Durch lange fortgesetzte Vakuum-Fraktionierung gelingt es, die entstandenen Kohlenwasserstoffe wenigstens teilweise zu trennen. 15-malige Fraktionierung von 250 g eines solchen Produkts ergab schließlich:

Frakt.	Sdp. ₁₈	Sdp. ₇₄₈	d_{18}^{16}	n_D^{14}	% $C_{10}H_{18}$	Gewicht
1	–62.4°	170.4–171.1°	0.8135	1.4519	37	18 g
2	–63.0°				32	9 g
3	–64°					9.5 g
4	–65°					6.5 g
5	–66°				23	8 g
6	–67°					18 g
7	–68°			1.4828		43 g
8	–68.4°	176.5–176.7°	0.8557	1.4884	14	33 g
						145 g

Ein analoger Versuch mit 200 g Terpinen ergab nach 19 Destillationen eine niedrigsiedende Fraktion Sdp.₁₈ 61°; $d_{18}^{16} = 0.8116$; $n_D^{19} = 1.447$; 35% $C_{10}H_{18}$ und eine hochsiedende Fraktion Sdp.₁₈ 67°; $n_D^{19} = 1.4860$; 13% $C_{10}H_{18}$.

¹⁵⁾ Bezügl. der Versuchsbedingungen siehe Wienhaus, Schumm, A. 439, 31 [1924]

Man erkennt mithin deutlich die Anreicherung von *p*-Menthan im Vorlauf und von *p*-Cymol im Nachlauf.

Tetrabromid des γ -Terpinens: Zu einer Lösung von 10 g Terpinen in 20 ccm Petroläther setzt man unter Eis-Kochsalz-Kühlung langsam 20 g Brom in 20 ccm Petroläther und dunstet im Luftstrom ein. Ausbeute ca. 5 g.

19.630 mg Stbst.: 32.255 mg AgBr. — $C_{10}H_{16}Br_4$. Ber. Br 70.13. Gef. Br 69.9.

Das Bromid bildet silberglänzende Blättchen, die bei 128° unter geringer Zersetzung schmelzen. Eine Mischung mit Dipenten-Tetrabromid (Schmp. 124°) schmilzt bei 116—118°. Die bei 17° gesättigte Lösung in Essigester enthält 5.5% Terpinen-Tetrabromid. Die Verschiedenheit der beiden Tetrabromide wurde überdies durch eine röntgenographische Untersuchung nach Debye-Scherrer sichergestellt, die wir der Freundlichkeit von Hrn. Prof. A. Schleede verdanken. Da beide Bromide sich unter dem Einfluß von Röntgen-Strahlen zersetzen, erhält man keine sehr guten Diagramme; doch ist die Verschiedenheit der Linienverteilung deutlich.

Nitrolpiperidid des γ -Terpinens: Die nach der Vorschrift von Longuet¹⁶⁾ dargestellte Verbindung bildet gut ausgebildete, quadratische Tafeln vom Schmp. 149°.

4.571 mg Stbst.: 12.095 mg CO₂, 4.27 mg H₂O. — 2.983 mg Stbst.: 0.291 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{18}H_{28}ON_2$. Ber. C 71.94, H 10.47, N 11.20. Gef. C 72.17, H 10.45, N 11.2.

Nitrosat des γ -Terpinens: Aus 5 g Terpinen, 3 ccm Äthyl-nitrit (50-proz. alkohol. Lösung), 2 ccm Essigsäure und 4 g 50-proz. Salpetersäure bei 0° wurden 0.5 g feine Nadelchen erhalten. Schmilzt roh bei 109°, nach verlustreichem Umkrystallisieren (aus Essigester-Methanol durch Wasser-Zusatz) bei 116° (unt. Zers.); Longuet gibt 106—107° an.

3.170 mg Stbst.: 0.316 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{10}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 12.28. Gef. N 11.6.

Acetat des 2-Hydroxylamino-*p*-cymols(?) (III): Man erwärmt das Nitroschlorid des γ -Terpinens mit dem gleichen Gewicht Natrium-acetat und der 10-fachen Menge Eisessig 10 Min. auf dem Wasserbade, gießt auf Eis, überschichtet mit Äther und macht ammoniakalisch. Beim Einengen der ätherischen Lösung scheiden sich geringe Mengen farbloser Krystalle vom Schmp. 144° ab. Ausbeute meist 10 Gew.-% des Nitroschlorids. Leicht löslich in den meisten Solvenzien, am wenigsten noch in Methylalkohol, Äther und Petroläther; zum Umkrystallisieren eignet sich Methylalkohol.

$C_{12}H_{17}O_2N$. Ber. C 69.52, H 8.27, N 6.76,

Gef. „ 69.46, 69.46, 69.6, „ 8.4, 8.28, 8.34, „ 7.1, 7.09, 7.09.

Die Substanz ist unlöslich in 1—2-proz. Natronlauge. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht *p*-Amino-thymol, das durch Zusatz von Na₂SO₃ zu der fast neutralisierten Lösung farblos abgeschieden wird. Ausbeute ca. 0.1 g aus 0.4 g. Schmp. und Misch-Schmp. mit *p*-Amino-thymol 180°. Bei der Oxydation der Verb. $C_{12}H_{17}O_2N$ mit Beckmannscher Chromsäure-Mischung entsteht Thymochinon. Setzt man zu der Chloroform-Lösung der Verbindung unter Kühlung 1 Mol. Benzopersäure in Chloroform zu, so entsteht eine intensiv grüne Lösung, die vermutlich Nitroso-*p*-cymol enthält. Es geht bei der Dampf-Destillation mit grüner Farbe

¹⁶⁾ Bull. Sciences Pharmacol. 32, 72 [1925].

über und wurde einmal in noch unreinen würfelförmigen Krystallen vom Schmp. ca. 77° erhalten¹⁷⁾.

Darstellung von α -Terpinen.

Aus Terpinen-Dihydrochlorid wurden nach der Vorschrift von Wallach⁶⁾ 235 g Kohlenwasserstoff dargestellt: Sdp.₁₅ = 64–74°; n_D^{18} = 1.481. Nach 13-maliger Fraktionierung unter 15 mm wurde folgendes Bild erhalten;

Fraktion	Sdp. ₁₅	n_D^{18}	Gewicht
1	—61°	1.4750	6 g
2	—62°	1.4763	67 g
3	—63°	1.4770	12.7 g
4	—64°	1.4768	13.2 g
5	—65°	1.4765	16 g
6	—66°	1.4763	13.1 g
7	—67°	1.4760	10 g
8	—68°	1.4756	8.2 g
9	—69°	1.4772	9.1 g
10	—70°	1.4782	2.0 g
11	—71°	1.4803	4.2 g
12	—72°	1.4820	14.6 g
13	—72.5°	1.4840	9.5 g

Die Hauptfraktion 2 besaß folgende Konstanten: Sdp.₇₅₅ 173.5–174.8° (starke Verharzung); $d_4^{18.3}$ = 0.8382; $d_4^{19.6}$ = 0.8375; n_D^{17} = 1.477. Die Titration mit Benzopersäure ergab einen Gehalt von 99% (3.11 Millimol α -Terpinen, 10.65 Millimol Benzopersäure, 50 ccm Chloroform, 0°); die Reaktion verläuft zunächst sehr rasch, dann stark verlangsamt: 50% sind nach 30 Sek., 90% erst nach 2 Stdn. oxydiert¹⁸⁾. Es gelang nicht, den Kohlen-

¹⁷⁾ Um die Struktur der Verb. C₁₂H₁₇O₂N aufzuklären, wollten wir das 2-Hydroxyl-amino-*p*-cymol aus 2-Nitro-*p*-cymol¹⁸⁾ durch Reduktion mit Aluminium-amalgam nach den Angaben von Austerweil, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 451. darstellen. Es ist uns aber in zahlreichen Versuchen niemals gelungen, etwas anderes zu erhalten als reichliche Mengen 2-Amino-*p*-cymol, das in Form seines schwer löslichen Sulfats leicht abzuscheiden ist, und gelegentlich geringe Mengen *p*-Amino-thymol. Da Austerweil sein Hydroxylamino-cymol nicht näher beschrieben hat, ist es möglich, daß auch er lediglich Amino-thymol in Händen gehabt hat (vergl. auch Austerweil, Chimie et Industrie 19, Sondernummer, 579 [1928]).

Zu Vergleichszwecken haben wir bei dieser Gelegenheit 3-Amino-*p*-cymol (Thymylamin) nach Widman (B. 15, 166 [1882]) dargestellt, nachdem uns das Verfahren von Lloyd (B. 20, 1259 [1887]) keine günstigen Resultate ergeben hatte. Das Amin siedet unter 760 mm bei 238–242° und gibt mit Phenylisocyanat Phenyl-thymyl-harnstoff C₁₇H₂₆ON₂ vom Schmp. 183–184°:

4.385 mg Sbst.: 12.205 mg CO₂, 2.870 mg H₂O. — 3.965 mg Sbst.: 0.377 ccm N (20°, 716 mm). Ber. C 76.08, H 7.52, N 10.45. Gef. C 75.91, H 7.32, N 10.4.

Phenyl-carvacryl-harnstoff schmilzt bei 203°, nach Goldschmidt (B. 26, 2086 [1893]) bei 200°.

¹⁸⁾ Für die Überlassung von Nitro-cymol sind wir den HHrn. Prof. W. Schoeller und Dr. G. Austerweil zu Dank verpflichtet.

¹⁹⁾ Elson, Gibson, Simonsen (Journ. chem. Soc. London 1929, 2732) haben vergeblich versucht, aus α -Terpinen mit Benzopersäure ein Dioxyd zu erhalten; nach den angegebenen Konstanten haben sie wahrscheinlich ein unreines α -Terpinen in Händen gehabt.

wasserstoff in ein kristallisiertes Tetrabromid oder Nitrosochlorid zu verwandeln; dagegen bildete sich das bekannte Nitrosit (Schmp. 155°) in reichlicher Menge. Aus 5 g Fraktion 13 wurden 2.2 g Terpinolen-Tetrabromid (Schmp. 115—116°) isoliert und durch Misch-Schmp. identifiziert. 5 g Fraktion 9 gaben 1 g γ -Terpinen-Tetrabromid vom Schmp. 129°, gleichfalls durch Misch-Schmp. identifiziert.

Disproportionierung des α -Terpinens: Schüttelt man den Kohlenwasserstoff unter Stickstoff mit Palladiumwasserstoff, so erfolgt wie beim γ -Terpinen heftige Reaktion. Das Isomerisationsprodukt zeigt Sdp.₇₅₂ 168—173°; $d_4^{15} = 0.839$; $n_D^{13} = 1.472$. Nach der Benzopersäure-Titration sind darin ca. 15% eines einfach ungesättigten Terpens enthalten. Hydrierung mit Palladium ergibt Aufnahme von 9% der für 2 Doppelbindungen berechneten Menge Wasserstoff.

Versuche mit α -Phellandren:

Das Ausgangsmaterial hatte folgende Eigenschaften: Sdp.₇₅₄ 173—175°; Sdp.₁₅ 60—60.5°; $d_4^{15} = 0.844$; $n_D^{17.5} = 1.4737$; $[\alpha]_D = -115^\circ$. Nach der Behandlung mit Palladium zeigte es Sdp.₇₅₈ ca. 173—178°; Sdp.₁₅ 61—63°; $d_4^{15} = 0.839-0.840$; $n_D^{20} = 1.4700$; $[\alpha]_D = \text{ca. } -5^\circ \text{ bis } -10^\circ$. Auch hier ergab Benzopersäure-Titration eine starke Abnahme des Gehalts an titrierbaren Doppelbindungen (auf ca. 27% C₁₀H₁₈). Dem entsprach, daß bei der Hydrierung von α -Phellandren mit Palladium und Wasserstoff nur 23% der für 2 Doppelbindungen berechneten Menge Wasserstoff absorbiert wurden. Das Hydrierungsprodukt zeigte: Sdp.₇₅₈ 171—175°; $d_4^{15} = 0.828$; $n_D^{17.5} = 1.463$; $\alpha_D = \pm 0^\circ$.

Bei der Ausführung einiger Versuche ist uns Hr. Dr. W. Presting behilflich gewesen, dem wir dafür unseren besten Dank aussprechen.

Berlin, den 1. Juni 1930. Laborat. d. Hofmann-Hauses.

257. Friedrich Richter und Werner Wolff: Die physikalischen Konstanten des *p*-Cymols und einiger verwandter Verbindungen.

(Eingegangen am 2. Juni 1930.)

Im Laufe unserer Versuche, die Kohlenwasserstoff-Fraktion des Ajowanöles, das sogenannte „Thymen“, durch Destillation in ihre Bestandteile zu zerlegen, erwies es sich als nötig, die physikalischen Eigenschaften der Komponenten neu zu ermitteln. Vor allem galt dies für das *p*-Cymol. Zwar liegen über diesen Kohlenwasserstoff bereits zahlreiche physikochemische Arbeiten vor, doch ist in vielen Fällen nicht einmal die Herkunft angegeben, obwohl sie für die Reinheit von ausschlaggebender Bedeutung ist. So ist ein Teil der älteren Präparate, die die Bezeichnung „Cymol aus Campher“ tragen,