

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,

offenbar mit Hilfe von P_2S_5 dargestellt worden¹⁾, obwohl hierbei gleichzeitig *m*-Cymol und Tetramethyl-benzol entstehen²⁾. Aus diesem Grunde sind die älteren Arbeiten fast durchweg wertlos. Neuere Versuche, auf dem Wege der Synthese zu einheitlichen Präparaten zu gelangen³⁾, haben gleichfalls nicht zum Ziele geführt, wie die Diskrepanz der physikalischen Eigenschaften zeigt. Der Grund für diesen Mißerfolg liegt darin, daß der Weg der Synthese im allgemeinen zu mühselig und zu kostspielig ist. Infolgedessen werden Substanzen meist in Mengen von 20–30 g hergestellt, während man zum mindesten mehrerer Hundert Gramm zur ausreichenden Kontrolle der Einheitlichkeit bedürfen würde⁴⁾.

Wir haben uns infolgedessen von vornherein auf solche Materialien beschränkt, die uns kilogrammweise zur Verfügung standen, nämlich auf *p*-Cymol aus Ajowanöl, aus Campher (mit P_2O_5) und aus dem Sulfit-Perpentin, das bei der Fabrikation von Sulfit-Zellstoff⁵⁾ abfällt. Zur Reinigung wurden sie wiederholt mit Permanganat, konz. Schwefelsäure, gelegentlich auch mit etwas Brom behandelt, wiederholt über Natrium destilliert und schließlich bis zur Konstanz der Eigenschaften fraktioniert. Dabei stellte sich heraus, daß eine völlige Reinigung des Ajowan-Cymols überhaupt nicht gelingen wollte. Als 5 kg Thymen bei 0° mit 2 kg Permanganat in wäßriger Lösung verrührt wurden, zeigte der mit Dampf abgeblasene und 2-mal über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff noch eine Drehung von +0° 49' (vor der Behandlung +1° 0'). Daß eine völlige Trennung ungesättigter und gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Permanganat nicht gelingt, hat auch Kishner⁶⁾ mehrfach beobachtet. Erst als das Ajowan-Cymol 10-mal mit konz. Schwefelsäure gewaschen war, erwies es sich als optisch-inaktiv. Bei Cymol aus Campher und P_2O_5 blieb auch nach derartigen Reinigungsoperationen der Siedepunkt sehr unscharf. Dies klärte sich erst auf, als wir Mengen von 2 kg in Arbeit nahmen und an einer hohen, 12-bödigen Kolonne nach Young im Vakuum 6-mal durchfraktionierten.

1) Brühl, A. **235**, 19 [1886]; Schiff, A. **234**, 307 [1886]; vergl. ferner Schiff, A. **220**, 94 [1883], **223**, 69 [1884]; Landolt, Jahn, Ztschr. physikal. Chem. **10**, 293 [1892]; Brühl, B. **25**, 172 [1892]; Stohmann, Rodatz, Herzberg, Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 40 [1887].

2) Armstrong, Miller, B. **16**, 2259 [1883]; Spica, Gazz. chim. Ital. **12**, 487, 543 [1882].

3) v. Auwers, Kolligs, B. **55**, 3872 [1922]; Eisenlohr, Schulz, B. **57**, 1819 [1924]; Bert, Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1252 [1925].

4) Man vergl. hierzu die ausgezeichneten Ausführungen von J. Timmermans u. F. Martin, Journ. Chim. phys. **23**, 733 [1926] u. J. Timmermans, La notion d'espace en chimie (Paris 1928).

5) Das Sulfit-Cymol ist neuerdings von Boedtker, Journ. Pharm. Chim. [8] **9**, 417 [1929], einer eingehenderen Untersuchung unterzogen worden. Seine Resultate stimmen mit den unserigen leidlich überein. Vergl. auch Aschan, Finska Kemistsamfundets Medd. **36**, 123 [1927]; C. **1928**, I 2175. — Größere Mengen Ajowan-Cymol, Campher-Cymol und Sulfit-Cymol deutscher Herkunft verdanken wir der Firma Schimmel & Co. Ferner sind wir der Schering-Kahlbaum A.-G. für Überlassung von Campher-Cymol, Hrn. Prof. O. Aschan für finnisches Sulfit-Cymol zu großem Dank verpflichtet.

6) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1748; **45**, 1788; C. **1913**, I 705, **1914**, I 1498.

Bei der 6. Destillation ergab sich folgendes Bild:

Nr.	Sdp. ₁₈	Gewicht
1	—58°	35 g
2	—62°	100 g
3	—64°	50 g
4	—65°	130 g
5	—65.2°	120 g
6	—65.5°	140 g
7	—65.6°	1000 g
8	—67.8°	50 g
9	—68°	30 g
10	—68.5°	25 g
11	—73°	10 g
12	—76°	10 g
13	—80°	10 g
14	—95°	10 g
		1710 g

Die Vorläufe enthalten niedrig siedende Substanzen (Sdp.₇₆₀ von 130° an), darunter Toluol, das als Dinitro-toluol durch Misch-Schmp. identifiziert wurde.

4.210 mg Sbst.: 7.115 mg CO₂, 1.260 mg H₂O. — 4.275 mg Sbst.: 0.593 ccm N (16°, 722 mm).

C₇H₉O₄N₂. Ber. C 46.14, H 3.32, N 15.39. Gef. C 46.09, H 3.35, N 15.57.

Der bei der Nitrierung zurückgebliebene, unangegriffene Kohlenwasserstoff zeigte $d = 0.82$; $n_D = 1.444$.

Fraktion 13 zeigte $d_4^{20} = 0.8739$; $n_D^{17.5} = 1.499$. Die sehr übelriechenden Nachläufe enthalten ca. 1% Phosphor und rauchen, wenn sie heiß mit Luft in Berührung kommen. Diese aromatischen Phosphor-Verbindungen verdecken trotz ihrer geringen Menge den angenehm möhrenartigen Geruch des reinen p-Cymols völlig.

Die geringsten Schwierigkeiten bereitete die Reinigung der Zellstoff-Cymole, die mit konz. Schwefelsäure gewaschen und alsdann fraktioniert wurden. Bei der Bestimmung der physikalischen Konstanten hatten wir uns der Unterstützung der HHrn. v. Auwers, W. A. Roth und J. Timmermans zu erfreuen, denen wir dafür unseren verbindlichsten Dank aussprechen ⁷⁾.

p-Cymol aus	Schmp.	Sdp. ₇₆₀	d_4^{20}	n_a^{20}	
Campher	—72.3°	177.3—177.4°	0.8570	1.4865	
finn. Zellstoff	(—67.7°)	177.3	0.8570	1.4865	
deutsch. Zellstoff . .	—	177.4—177.6°	0.857	1.4861	
Ajowanöl	—	177.4—177.5°	0.856	1.4859	
	n_D^{20}	n_{He}^{20}	n_B^{20}	n_γ^{20}	Verbrenn.-Wärme
	1.4904	1.4906	1.5007	1.5094	10422 cal/g (konst. Vol.)
	1.4904	1.4907	1.5009	1.5097	10416 „
	1.4894	1.4902	1.5002	1.5086	
	1.4899	1.4899	1.5000	1.5086	

Von diesen Präparaten halten wir für das reinste das Campher-Cymol. Praktisch identisch damit ist das finnische Zellstoff-Cymol; doch zeigt der

⁷⁾ Alle in dieser Arbeit mitgeteilten Siedepunkte sind korrigiert (vergl. dazu Richter, Wolff, B. 59, 1734 Anm. 13 [1926]). Das verwandte Thermometer zeigte für Anilin Sdp._{751.7} 184.0°.

unscharfe Schmelzpunkt, daß es noch eine kleine Verunreinigung enthalten muß. Die Übereinstimmung mit den besten Werten der Literatur (Timmermans⁸⁾, Karvonen⁹⁾ und Perkin¹⁰⁾ ist sehr befriedigend.

m-Cymol.

m-Cymol wurde nach den Angaben von Wallach¹¹⁾ aus *d*-Fenchon (Schmp. 6°) durch Behandeln mit P₂O₅ dargestellt. Aus 630 g Fenchon wurden 380 g Kohlenwasserstoff gewonnen, der nach 13-maliger Vakuum-Fraktionierung 164 g reines *m*-Cymol ergab. Nach mehrmaliger Behandlung mit konz. Schwefelsäure und schließlich mit Natrium zeigte es folgende Konstanten:

Sdp.₇₆₀ = 175.6—175.8°; Sdp._{17.8} = 66.5°; d_4^{20} = 0.8606; n_D^{10} = 1.4968; n_D^{20} = 1.4920. $n_D^{19.8}$ = 1.4885; $n_D^{19.8}$ = 1.5028. Verbrennungswärme 10449 cal/g (konst. Vol.).

Beim Abkühlen erstarrt es unterhalb -100° zu einem nicht krystallisierenden Glas, nachdem es schon vorher sehr viscos geworden ist. Die Übereinstimmung mit den Werten von Wallach und von v. Auwers¹²⁾ ist sehr gut.

Über die Absorptionsspektren der Cymole wird Hr. G. Scheibe in einer demnächst erscheinenden Mitteilung berichten.

Dipenten.

Während im allgemeinen für Dipenten der Sdp. 175—176° angegeben wird, existieren zwei auffällig abweichende Angaben für ein Dipenten aus Terpeneol¹³⁾ (180—181°) und für ein Präparat aus Dipenten-Dihydrochlorid¹⁴⁾ (177—178°). Da Terpinolen in den genannten Präparaten nicht gefunden wurde, suchten Perkin und Wallach¹⁵⁾ die Ursache der Anomalie schließlich in einer hypothetischen Wanderung der einen Doppelbindung von 1 nach 2, die im Laufe der Synthese eingetreten sein sollte. Arbeitet man indessen mit etwas größeren Mengen und destilliert — was vielleicht noch wichtiger ist — im Vakuum, so läßt sich Terpinolen leicht nachweisen, und man erhält eine Hauptfraktion von völlig normalem Siedepunkt.

Wir haben uns nach der Vorschrift von Wallach¹⁶⁾ aus α -Terpeneol (Schmp. 35°) und KHSO₄ 120 g rohes Dipenten dargestellt und dieses 6-mal fraktioniert mit folgendem Resultat:

Frakt.	Sdp. ₁₅	Sdp. ₇₆₀	n_D^{16}	Gewicht
1	—63°		—	0.5 g
2	—65°	177.9—178.1°	1.4743	55 g
3	—66°		1.4745	8 g
4	—67°		1.476	8.6 g
5	—69°		1.478	10 g
6	—70°		—	3 g
7	—71°		1.486	14 g
				<u>99.1 g</u>

⁸⁾ Bull. Soc. chim. Belg. **30**, 65 [1921].

⁹⁾ B. **56**, 1827 [1923]; der dort angegebene Siedepunkt ist nach Privat-Mittel. von Karvonen unkorrigiert. Der korrigierte Wert ist Sdp.₇₆₀ 177.2°.

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **69**, 1194 [1896].

¹¹⁾ A. **275**, 158 [1893], **284**, 324 [1895].

¹²⁾ A. **419**, 114 [1919].

¹³⁾ Kay, Perkin, Journ. chem. Soc. London **89**, 580 [1906].

¹⁴⁾ Wallach, B. **40**, 604 [1907]. ¹⁵⁾ A. **374**, 216 [1910]. ¹⁶⁾ A. **275**, 104 [1893].

Das bei 122° schmelzende Tetrabromid der Frakt. 6 erwies sich nach dem Misch-Schmelzpt. als Dipenten-Tetrabromid. 3 g der Frakt. 7 gaben 2 g Terpinolen-Tetrabromid vom Schmp. 116° und unverändertem Misch-Schmp. Hiernach ist nicht daran zu zweifeln, daß im vorliegenden Fall das Terpinolen die wahre Ursache der Anomalie ist. Das gleiche wird man unbedenklich für das Dipenten aus Dipenten-Dihydrochlorid annehmen dürfen, zumal wir Terpinolen auch bei der analogen Umwandlung des Terpinen-Dihydrochlorids angetroffen haben (siehe die vorangehende Mitteil.).

Um die Frage des Dipenten-Siedepunkts völlig zu erledigen, haben wir schließlich auch das Gemisch gleicher Teile *d*- und *l*-Limonen neu untersucht.

300 g *d*-Limonen aus Kümmelöl ($[\alpha]_D = +117^\circ$) gaben nach mehrfachem Fraktionieren im Vakuum 66 g eines Präparats von folgenden Eigenschaften: Sdp.₇₅₅ = 177.6—177.8°, Sdp.₁₅ = 64.4°; $n_D^{17} = 1.473$; $[\alpha]_D = +124^\circ$.

l-Limonen wurde durch fraktionierte Destillation von 2 kg Templinöl gewonnen: Sdp.₇₅₅ = 177.6—177.8°; Sdp.₁₅ = 64.4°; $d_4^{14} = 0.8472$; $d_4^{20.6} = 0.8417$; $n_D^{15} = 1.4740$, $n_D^{17.3} = 1.4727$; $[\alpha]_D = -121^\circ$.

Diese beiden Präparate wurden zu Dipenten vereinigt und noch 2-mal im Vakuum fraktioniert. So wurden 60 g eines Präparats mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Sdp.₇₆₀ = 178.0°, Sdp.₁₅ = 64.4°; $n_D^{18} = 1.4727$.

Der korrigierte Siedepunkt des Dipentens unter 760 mm liegt demnach bei 178.0°, in befriedigender Übereinstimmung mit v. Rechenberg¹⁷⁾ (177.6°) und Lecat¹⁸⁾ (177.8°). Für Limonen hat Timmermans¹⁹⁾ Sdp.₇₆₀ = 178.0° gefunden. Dichte und Drehung der Limonene stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten, die v. Braun und Lemke²⁰⁾ an Limonen ermittelt haben, das aus dem Tetrabromid regeneriert war. Es gelingt also offenbar schon durch sorgfältige Destillation geeigneter Ausgangsmaterialien allein, zu völlig reinem Limonen zu gelangen. Die in der Literatur für Limonen angegebenen Dichte-Werte sind, wie bereits v. Braun und Lemke bemerkt haben, im allgemeinen beträchtlich zu hoch.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns die Mittel zu dieser Arbeit gewährt hat, sprechen wir unseren ergebenen Dank aus.

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

¹⁷⁾ Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. (Miltitz, 1923), S. 249.

¹⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 623 [1926].

¹⁹⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 27, 336 [1913].

²⁰⁾ B. 56, 1562 [1923].