

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität  
Göttingen.

---

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;  
von *O. Wallach*.

[Sechshundachtzigste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 7. August 1907.)

---

Ueber die Verbindungen der Terpinenreihe.  
(Mitbearbeitet von *Friedrich Boedecker*.)

---

In einer früheren Abhandlung (82)<sup>1)</sup> konnte ich eine ganze Reihe von Thatsachen mittheilen, welche auf die Beziehungen des Terpinens zu anderen Verbindungen ein ganz neues Licht warfen. Besondere Umstände haben mich genöthigt, aus der weiter fortgesetzten Untersuchung Einzelnes herauszugreifen und anderen Orts<sup>2)</sup> schon vorläufig zu veröffentlichen. Das dort schon Mitgetheilte soll hier, so weit die Sache es erfordert, näher ausgeführt, namentlich aber auch durch neu hinzugekommene Ermittlungen ergänzt werden.

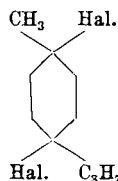
---

<sup>1)</sup> Diese Annalen **350**, 141.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 575, 585, 596 (1907).

# I. Halogenwasserstoffverbindungen der Terpinenreihe.

Bezüglich der Additionsproducte des Terpinens zu zwei Mol. Halogenwasserstoff:



$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  Schmelzp.  $51-52^{03}$ ,

$C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$  Schmelzp.  $58-59^0$ ,

$C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$  Schmelzp.  $76^0$ ,

sind lediglich einige neue Bildungsweisen nachzutragen. Mitgetheilt war schon die Gewinnung aus *Sabinen*, aus *Thujen*, aus den ungesättigten Alkoholen  $C_{10}H_{17}OH$  der Terpinenreihe (den *Terpinenolen*). Dazu kommt jetzt noch: die Umsetzung des *Terpinenterpins*,  $C_{10}H_{18}(OH)_2$  (Schmelzp.  $137^0$ ) und eines synthetisch dargestellten *gesättigten* Alkohols  $C_{10}H_{17}OH$ , des *Sabinenhydrats* (siehe Abb. 88) mit Halogenwasserstoff und die Darstellung aus dem nunmehr zu besprechenden Monochlorhydrat  $C_{10}H_{17}Cl$  durch Anlagerung von einem Mol.  $HCl$ .

## *Terpinenmonochlorhydrat*, $C_{10}H_{17}Cl$ .

Leitet man in ganz trocknes, in Schwefelkohlenstoff gelöstes Terpinen (aus Bichlorhydrat vom Schmelzp.  $52^0$  hergestellt) trocknes Chlorwasserstoffgas ein, so kann man ein Monochlorhydrat gewinnen, das unter 11 mm Druck zwischen  $85^0$  und  $95^0$  übergang.

0,2016 g gaben 0,1690  $AgCl$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}Cl$	
Cl	20,54	20,73

<sup>3)</sup> An diesem Schmelzpunkt muss ich festhalten. Man vergleiche dazu Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 588, 589 (1907).

Das sonst nicht weiter untersuchte Monochlorhydrat liefert mit Eisessig-Salzsäure leicht das bei  $52^{\circ}$  schmelzende Bichlorhydrat  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ .

Zur Gewinnung eines Monochlorhydrates der Terpinenreihe geht man viel besser vom *Sabinen* aus.

Je 20 g über Natrium destillirtes Sabinen wurden unter guter Kühlung und sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und das Product dann im Vacuum fractionirt. Man erhält so ein *Monochlorhydrat*  $C_{10}H_{17}Cl$  von folgenden Eigenschaften:

Siedep.  $87-92^{\circ}$  unter 12 mm Druck,  $d = 0,982$ ,  $n_D = 1,4824$  bei  $20^{\circ}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}Cl$	
M	50,58	50,03

I. 0,1928 g gaben 0,1656 AgCl.

II. 0,1811 g „ 0,1470 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{17}Cl$	I.	II.
Cl	20,54	21,23	20,07

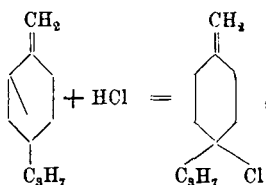
Das reine Monochlorhydrat setzt beim Abkühlen in einer starken Kältemischung keine Krystalle ab und wird selbst nicht fest, wenn man es der tiefen Temperatur eines Gemisches von festem Kohlendioxyd und Aether aussetzt<sup>4)</sup>.

Im Gegensatz zu dem isomeren Limonenmonochlorhydrat bildet das oben beschriebene Chlorid *kein schwer lösliches* Nitrosat. Beim Durchschütteln mit Kali tauscht es sein Chlor viel schwerer gegen OH aus als Limonenmonochlorhydrat<sup>5)</sup>. Mit Eisessig-Salzsäure liefert es in so guter Ausbeute das bei  $52^{\circ}$  schmelzende Terpinenbichlorhydrat, dass man die letztere Verbindung zweckmässig durch das Monochlorhydrat hindurch darstellen kann.

<sup>4)</sup> Man vergleiche hierzu: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 4420 (!); **40**, 588—590, 754, 2959.

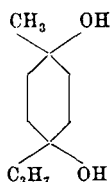
<sup>5)</sup> Diese Annalen **350** 154.

Da das Monochlorhydrat aus Sabinen *ungesättigt* ist, habe ich angenommen, dass es aus dem Kohlenwasserstoff unter Auflösung der intracyklischen Bindung entsteht<sup>6)</sup>:



es aber unentschieden gelassen, ob nicht gleichzeitig eine Bindungsverschiebung der semicyklischen Bindung in den Kern erfolgt.

## II. Ueber das Terpinenterpin, Schmelzp. 137°,



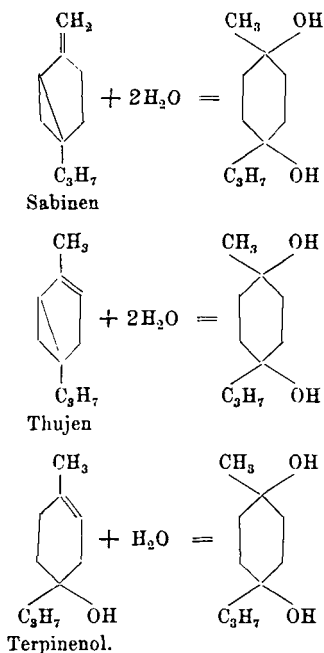
In der ersten Mittheilung ist angegeben<sup>7)</sup>, dass man diese Verbindung durch Umsetzung des Bichlorhydrats  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2\text{HCl}$  vom Schmelzp. 52° mit Kalilauge erhalten kann. Da das Terpinenbichlorhydrat aber viel langsamer mit Kali reagirt als das Dipentendichlorhydrat vom Schmelzp. 50°,<sup>8)</sup> da ausserdem andere Producte bei der Reaction in überwiegender Menge auftreten (Terpinenol, Terpinen), so ist die Methode wenig ausgiebig, wenn auch theoretisch wichtig. Viel besser gelangt man zu dem neuen Terpin, wenn man *Sabinen*, oder *Thujen* oder *Terpinenol* (actives oder inactives s. u.) unter geeigneten Bedingungen mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt.

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 591.

<sup>7)</sup> Diese Annalen **350**, 157.

<sup>8)</sup> Diese Annalen **350**, 161.

Die Vorgänge lassen sich durch folgende Formelbilder verdeutlichen:



Es sei hier noch eine Analyse eines aus Majoranaterpinenol gewonnenen Präparats eingeschaltet:

0,1235 g gaben 0,3154 CO<sub>2</sub> und 0,1363 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	
C	69,69	69,75
H	11,73	11,83

Bei der Verwendung von Sabinen zur Herstellung des Terpins ist folgendes Verfahren mit Vortheil anwendbar:

100 g Sabinen (aus Sabinaöl herausfractionirt) werden mit 1800 ccm fünfprocentiger Schwefelsäure während 24 Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt, die Flüssigkeit dann unter Kühlung mit Soda alkalisch gemacht und die mit Wasserdampf flüchtigen Producte abgeblasen. Der filtrirte Rückstand

wird etwa fünf Mal mit Essigester extrahirt. Das aus den ersten Extracten gewonnene Terpin ist bräunlich gefärbt und muss durch Krystallisation aus viel kochendem Wasser, oder aus Essigester oder durch Destillation im Vacuum gereinigt werden.

Dabei ist zu bemerken, dass gutes Sabinen des Handels ganz ausschliesslich das Terpin vom Schmelzp.  $137^{\circ}$  liefert, wenn man nicht länger, als angegeben wurde, schüttelt. Es kommen aber auch Präparate von Sabinaöl im Handel vor, welche neben Sabinen augenscheinlich Pinen oder sonstige Terpene enthalten. Diese Präparate geben dann beim Schütteln mit Schwefelsäure Gemische von gewöhnlichem cis-Terpinhydrat mit Terpinenterpin, die nur durch wiederholte Krystallisation zu trennen sind, was aber in Folge der grösseren Löslichkeit des Terpins vom Schmelzp.  $137^{\circ}$  durchführbar ist.

Hervorzuheben ist, dass Sabinen nicht in einem Schritt Terpinenterpin liefert. Als Zwischenproduct entsteht immer *Terpinenol*. Dies Terpinenol findet sich reichlich in den nach 24-stündigem Schütteln des Sabinens mit Schwefelsäure abgeblasenen Antheilen (siehe auch Abschnitt IV, 2). Um daraus Terpin vom Schmelzp.  $137^{\circ}$  darzustellen, fractionirt man das Terpinenol heraus und schüttelt je 50 g des ungesättigten Alkohols drei Tage lang mit 1800 ccm fünfprocentiger Schwefelsäure durch. Die Verarbeitung des Reactionsproductes erfolgt genau wie erst angegeben. Das so dargestellte Terpin ist reiner als das aus Rohsabinen erhaltene.

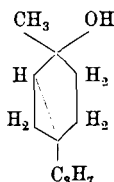
$\alpha$ -Thujen lässt sich genau nach demselben Verfahren wie Sabinen auf Terpinenterpin verarbeiten.

Ein aus Thujen auf diese Weise gewonnenes, bei  $137^{\circ}$  schmelzendes Präparat kam zur Analyse (ausgeführt von F. Meister).

0,1638 g gaben 0,4189  $\text{CO}_2$  und 0,1703  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	
C	69,69	69,75
H	11,73	11,63

Ueber die Darstellung desselben Terpins aus dem tertiären Alkohol



siehe die folgende Abhandlung (88).

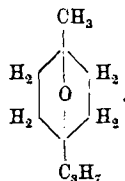
Bezüglich der *Eigenschaften* des ganz reinen *Terpinenterpins* ist Folgendes nachzutragen.

Die ganz reine Verbindung ist optisch inactiv. Sie schmilzt bei 137—138° und siedet bei 250° (uncorrigirt) unter geringer Zersetzung, was sich aber nur dadurch bemerklich macht, dass die destillierte Verbindung etwas nach Terpeneol riecht, während das Terpin selbst ganz geruchlos ist. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt das Präparat in schönen weissen Blättchen. Es ist in viel kochendem Wasser löslich und kann daraus umkrystallisirt werden. Besser benutzt man verdünnten Methylalkohol als Krystallisationsmittel. Man erhält das Terpinenterpin aus Lösungsmitteln stets wasserfrei und in charakteristischen *Blättchen*, während das gewöhnliche Terpinhydrat in Nadeln oder Prismen krystallisirt und sich durch geringere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln unterscheidet. Das gilt namentlich auch vom Essigester. Aus einer entsprechend concentrirten Lösung eines Gemenges der beiden Isomeren krystallisirt stets das cis-Terpinhydrat (Schmelzp. 117°) zuerst aus. Bei der Umsetzung mit Halogenwasserstoffsäuren in Eisessiglösung verwandelt sich das bei 137° schmelzende Terpinenterpin sehr glatt in die charakteristischen Halogenwasserstoff-Additionsproducte des Terpinens.

Bei der Darstellung ist zu beachten, dass Terpinenterpin mit Wasserdämpfen merklich flüchtig ist. Man kann daher wässrige Lösungen nicht ohne Verlust eindampfen. Endlich ist zu berücksichtigen, dass Terpinenterpin mit wasserfreiem

cis-Terpin niedrig (bei etwa 108°) schmelzende Mischkrystalle giebt, die leicht löslich sind und deren Auftreten zu Irrthümern Veranlassung geben kann.

### III. Ueber das Cineol der Terpinenreihe,



(Mitarbeitet von Fritz Meister.)

Um das Verhalten des Terpinenterpins bei der Wasserabspaltung zu studiren, wurden 23 g Terpin vom Schmelzp. 137° mit 230 ccm einer gesättigten Lösung von Oxalsäure übergossen und dann der Dampfdestillation unterworfen. Das übergegangene und dann abgehobene, bezw. mit Aether aufgenommene Oel siedet zunächst in den weiten Grenzen von 175—206° und nur eine kleine Menge noch etwas höher. Bei der fractionirten Destillation stellte es sich heraus, dass hauptsächlich zwei Bestandtheile in dem Product enthalten waren. Ein etwas unterhalb 175° siedender *gesättigter* und ein oberhalb 200° siedender *ungesättigter*. Dass der letztere aus Terpinenol bestand, war ohne weiteres vorauszusetzen (siehe Kap. IV, 4).

Um die niedrig siedende Fraction von beigemengten ungesättigten Antheilen möglichst zu befreien, wurde sie mit einprocentiger verdünnter Permanganatlösung bei 0° durchgeschüttelt, bis die Farbe bestehen blieb, und dann das unveränderte Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Es wurden so 7 g eines Präparates erhalten, das nach dem Trocknen folgende Eigenschaften zeigte:



Siedep. 172—173°,  $d = 0,897$ ,  $n_D = 1,4485$ .

	Berechnet für ein Oxyd $C_{10}H_{18}O$	Gefunden
M	45,61	46,00
0,1422 g gaben 0,4057 $CO_2$ und 0,1474 $H_2O$ .		
	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$	Gefunden
C	77,85	77,81
H	11,77	11,60

Auch bei starkem Abkühlen (festes  $CO_2$  und Aether) erstarrt die Verbindung nicht (im Gegensatz zu Cineol). Sie riecht sehr ähnlich, aber angenehmer als Cineol und besitzt unzweifelhaft die Structur, welche man vor Aufklärung der Constitution des  $\alpha$ -Terpineols dem Cineol zuschrieb.

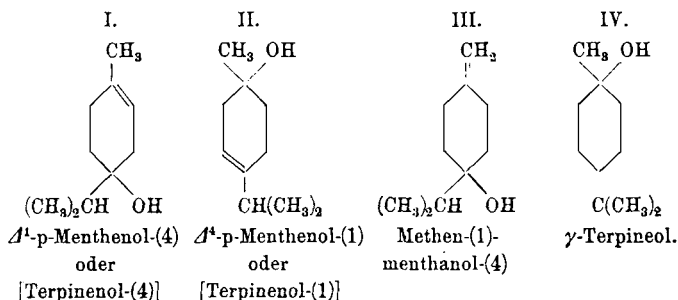
Durch ihr Verhalten unterscheiden sich die beiden isomeren Verbindungen deutlich.

Das Terpinencineol liefert, wenn man es in stark abgekühlter Ligroinlösung mit gasförmigem BrH in Berührung bringt, keine so charakteristische Verbindung wie das gewöhnliche Cineol. Es entsteht allerdings eine Trübung und es scheidet sich ein Oel ab, das allmählich krystallinisch erstarrt und sehr unbeständig ist (vielleicht ein durch Sprengung der Oxydbindung entstehendes BrH-Additionsproduct). Aus der abgegossenen Flüssigkeit wurden Krystalle des bei 58—59° schmelzenden Terpinenbibromhydrates erhalten. Fügt man freies Brom zu einer abgekühlten Ligroinlösung von Terpinencineol, so entsteht ein hellroth gefärbter, krystallinischer Niederschlag. Bei der Oxydation mit Permanganat giebt das Terpinencineol unter denselben Bedingungen, unter denen man aus Cineol leicht Cineolsäure erhält, ganz andere Producte, welche noch nicht näher untersucht sind.

Beachtung verdient, dass bei der Wasserabspaltung aus Terpinenterpin die Entstehung von Kohlenwasserstoff so stark zurücktritt. Es ist das unzweifelhaft auf die 1,4-Stellung der beiden Hydroxyle zurückzuführen, welche zu der Bildung eines Oxydes prädisponirt.

## IV. Ueber Terpinenol.

Aus dem Terpinenterpin lassen sich theoretisch vier ungesättigte Alkohole  $C_{10}H_{17}OH$  durch Wasserabspaltung ableiten, nämlich:



IV ist identisch mit  $\gamma$ -Terpineol (Schmelzp.  $69^\circ$ ) und ist nur insofern hier zu berücksichtigen, als seine Entstehung bei Umsetzungen des Terpinenterpins (Schmelzp.  $137^\circ$ ) im Auge zu behalten ist. Die drei anderen Alkohole sollen zum Unterschiede zu den aus dem gewöhnlichen Terpinhydrat sich ableitenden Terpeneolen<sup>9)</sup> und wegen ihrer nahen Beziehung zum Terpinen der Kürze wegen als *Terpinenole* bezeichnet werden und zwar I als Terpinenol-(4), II als Terpinenol-(1), III als sem. Terpinenol-(4). Für die Systematik kommen die Namen  $\Delta^1$ -p-Menthenol-(4) (für I),  $\Delta^4$ -p-Menthenol-(1) (für II), Methen-(1)-menthanol-(4) (für III) in Betracht.

## 1. Ueber das natürlich vorkommende Terpinenol.

In der ersten Arbeit über den Gegenstand<sup>10)</sup> war bereits erörtert worden, dass im Cardamomenöl und im Majoranaöl ein und derselbe active Alkohol  $C_{10}H_{17}OH$  enthalten ist, dem nach seinem Verhalten nur die Formel eines *Terpinenol*-(1) oder *Terpinenol*-(4) zukommen könne<sup>11)</sup>. Die weitere Unter-

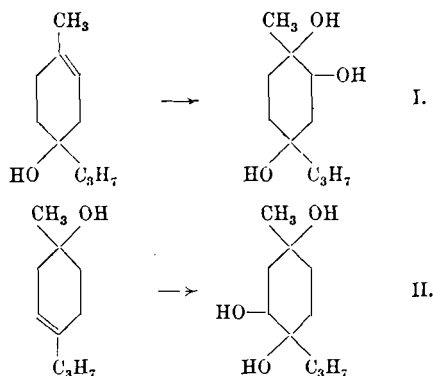
<sup>9)</sup> Vergl. diese Annalen **324**, 81.

<sup>10)</sup> Diese Annalen **350**, 169.

<sup>11)</sup> Diese Annalen **350**, 171.

suchung, auf die hier etwas ausführlicher eingegangen werden muss, hatte dann zu Beobachtungen geführt, welche darauf schliessen liessen, dass der Alkohol als Terpinenol-(4) anzusprechen sei<sup>12)</sup>.

Diese Schlussfolgerung gründete sich auf folgende That-sachen. Der ungesättigte Alkohol  $C_{10}H_{17}OH$  giebt bei der Oxy-dation mit Permanganat ein *Trioxyterpan*<sup>13)</sup>. Je nachdem Formel I oder II für den Alkohol zutreffend ist, muss dem Glycerin eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



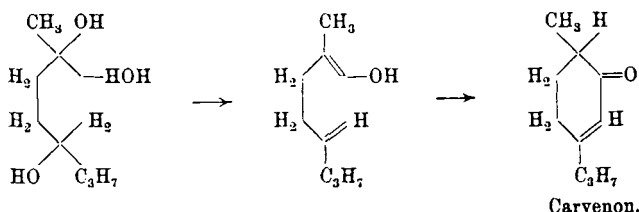
Erhitzt man nun das Trioxyterpan aus dem Alkohol des Majoranaöls oder Cardamomenöls mit Salzsäure, so entsteht unter Wasserabspaltung, neben etwas Cymol, ein *Keton* von Carvongeruch, das leicht an Semicarbazid geht. Das *Semicarbazon* schmolz bei  $203^{\circ}$  und erwies sich als identisch mit Carvenonsemicarbazon. Ebenso zeigte das Keton selbst alle Eigenschaften des *Carvenons*<sup>14)</sup>.

Die Entstehung von Carvenon kann nun lediglich aus einem Trioxyterpan der obigen Formel I erwartet werden und erklärt sich, wie ich loc. cit. sagte „höchst einfach und einleuchtend“ nach dem Vorgange:

<sup>12)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 600. Dazu vergleiche man Semmler, ebenda **39**, 4426 und **40**, 2965.

<sup>13)</sup> Diese Annalen **350**, 170.

<sup>14)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 600.



Folglich müsste man den Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ , der im Majoranaöl und Cardamomenöl vorkommt, als *Terpinenol*-(4) [*Δ*<sup>1</sup>-p-Menthenol-(4)] ansprechen.

Nichtsdestoweniger war die Berechtigung dieser Auffassung weiterhin zu prüfen. Daher wurde versucht, das Trioxyterpan durch Oxydation abzubauen, um neue Anhaltspunkte für dessen Constitution zu gewinnen. Hierbei wurden nun Resultate erhalten, die zwar den gehegten Erwartungen nicht entsprachen, andererseits aber ein besonders werthvolles und sicheres Mittel an die Hand gegeben haben, um die Gegenwart des Terpinenols auch in Gemengen nachzuweisen.

Aus dem gewöhnlichen  $\alpha$ -Terpineol [*Δ*<sup>1</sup>-p-Menthenol-(8)] entsteht bei der Oxydation mit Permanganat, wie ich bereits 1893 gezeigt habe, ein bei 121—122° schmelzendes Trioxyterpan<sup>15)</sup>, welches bei der Oxydation mit *Chromsäure* sehr glatt in das Oxlacton  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (Schmelzp. 62—63°) sich verwandelt<sup>16)</sup>, während es gegen Permanganat sehr widerstandsfähig ist<sup>17)</sup>, schliesslich aber durch dieses Oxydationsmittel zu Terpenylsäure oxydirt wird. Beim Erwärmen mit Säuren giebt dies Trioxyterpan neben Cymol auch Carvenon<sup>18)</sup>. Theoretisch sind diese Vorgänge bekanntlich 1895 aufgeklärt worden<sup>19)</sup>. Sie lassen sich durch folgende Formeln anschaulich machen:

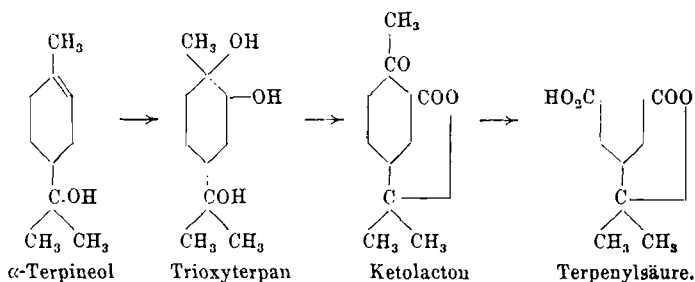
<sup>15)</sup> Diese Annalen **275**, 152.

<sup>16)</sup> Diese Annalen **275**, 153—154.

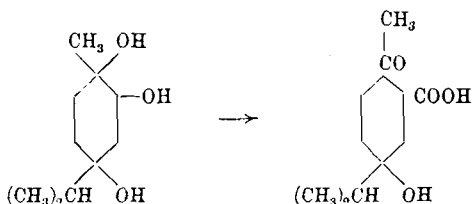
<sup>17)</sup> Diese Annalen **277**, 118.

<sup>18)</sup> Diese Annalen **277**, 122.

<sup>19)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1773; diese Annalen **291**, 342.



Das Trioxyterpan aus Terpinenol-(4) verhält sich nun *vollständig anders*. Es wurde erwartet, dass aus ihm durch Oxydation mit Chromsäure eine *Oxyketosäure* zu erhalten sein würde, gemäss des Vorgangs:



Die  $\beta$ -Oxyketosäure sollte dann leicht Wasser verlieren und in eine ungesättigte Ketosäure — eventuell in  $\beta$ -Thujaketosäure — übergehen können.

Diese Reaction durchzuführen ist unter den bisher eingehaltenen Bedingungen nicht geglückt. Vielleicht weil die zu erwartenden Verbindungen im Entstehungszustande zu oxydabel sind, wurden nur weitergehende Abbauproducte erhalten.

Dagegen liess sich nachweisen, dass, wenn man das Roh-terpinenol aus Majoranaöl mit Kaliumpermanganat zu dem Trioxyterpan oxydirt und die Oxydationsflüssigkeit in üblicher Weise mit Chloroform extrahirt, mit dem Glycerin zusammen ein Kaliumsalz in Lösung geht, das sich bei der Destillation im Vacuum *unter Bildung eines Ketons spaltet*. Dieses Keton hat nun schon im Geruch die grösste Aehnlichkeit mit dem bei der Destillation von Thujaketosäure entstehenden *Thuja-*

keton<sup>20)</sup>,  $C_9H_{16}O$ . Das Keton geht leicht an Semicarbazid. Das Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol bei  $146^\circ$  und zeigte auch die Zusammensetzung des Thujaketons.

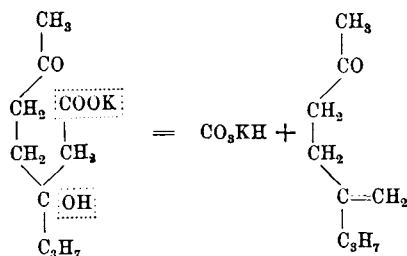
I. 0,1510 g gaben 0,3390  $CO_2$  und 0,1318  $H_2O$ .

II. 0,1086 g „ 0,2442  $CO_2$  „ 0,0958  $H_2O$ .

III. 0,1551 g „ 30 ccm Stickgas bei  $20^\circ$  und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{10}H_{18}N_3O$	I.	II.	III.
C	60,85	61,23	61,33	—
H	9,73	10,01	9,89	—
N	21,30	—	—	21,61

Vorläufig lag dies Keton in zu geringer Menge vor, um die Entscheidung der Identitätsfrage mit Sicherheit zu erlauben. Das Kaliumsalz einer Oxyketosäure der oben angenommenen Formel könnte wohl das Keton  $C_9H_{16}O$  liefern:



Die Verbindung entstand aber nur als geringfügiges Nebenproduct bei der Darstellung des Trioxyterpans. Dies letztere konnte dagegen durch weitere Oxydation mit *Permanganat* in sehr charakteristische Verbindungen verwandelt werden. Die diesbezüglichen Versuche müssen wegen ihrer Bedeutung für Zwecke der Diagnose auf die Anwesenheit von Terpinenol eingehender besprochen werden.

10 g Trioxyterpan (aus Majoranaöl oder aus Cardamomenöl bereitet) wurden in 400 ccm Wasser unter Zusatz von 20 g Aetzkali in Lösung gebracht, die Flüssigkeit mit Eis gekühlt

<sup>20)</sup> Diese Annalen **272**, 115.

und eine Auflösung von 33 g Kaliumpermanganat in einem Liter Wasser hinzugefügt. Man überlässt unter zeitweiligem Umschütteln die Flüssigkeit sich selbst. Nach 12 Stunden kann man die Reaction unterbrechen. Man saugt dann die ausgeschiedenen Manganverbindungen ab, wäscht sie wiederholt mit heissem Wasser aus und bringt das Filtrat unter Einleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbade völlig zur Trockne. Der Rückstand wird zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials mit Chloroform ausgekocht. Dann werden die entstandenen Salze durch Extraction mit Alkohol von Kaliumcarbonat und Kaliumoxalat getrennt, der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit möglichst wenig warmem Wasser aufgenommen und unter Kühlung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die organischen Säuren in Freiheit gesetzt. Es tritt Geruch nach Fettsäuren auf und nach einiger Zeit scheidet sich in reichlicher Menge ein krystallinischer Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und auf Thon getrocknet wird. Ausbeute circa 30 pC. vom angewandten Glycerin.

Das in oben beschriebener Weise abgeschiedene Product wurde durch Krystallisation aus der 15-fachen Menge Wasser gereinigt. Die Säure liess sich dabei in zwei Bestandtheile zerlegen.

Die eine gewöhnlich in überwiegender Menge auftretende Säure (a) schmolz in ganz reinem Zustande bei 205—206°. Die zweite (b) schmolz bei 188—189°.

Beide Säuren haben dieselbe Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O_6$ , wie aus den folgenden Analysen hervorgeht.

Analyse der Säure (a) vom Schmelzp. 205—206° (I—III mit Material aus Majaranaöl als Ausgangsmaterial, IV aus Cardamomenöl).

- |               |       |               |     |                 |
|---------------|-------|---------------|-----|-----------------|
| I. 0,1449 g   | gaben | 0,2728 $CO_2$ | und | 0,1062 $H_2O$ . |
| II. 0,1706 g  | „     | 0,3190 $CO_2$ | „   | 0,1242 $H_2O$ . |
| III. 0,1486 g | „     | 0,2776 $CO_2$ | „   | 0,1072 $H_2O$ . |
| IV. 0,1676 g  | „     | 0,3138 $CO_2$ | „   | 0,1232 $H_2O$ . |

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	51,24	51,35	51,00	50,95	51,06
H	7,76	8,22	8,16	8,09	8,24

Analyse der Säure (b) vom Schmelzpt. 188—189°.

0,1394 g gaben 0,2639  $CO_2$  und 0,1012  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$	Gefunden
C	51,24	51,63
H	7,76	8,14

*Verhalten der Säure (a) vom Schmelzpt. 205—206°.*

Wird die Säure unter gewöhnlichem Druck im Eikölbchen über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Wasser und es destillirt eine bald erstarrende neue Verbindung in der Vorlage. Diese Substanz erhält man nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von zwei Theilen Methylalkohol und einem Theil Wasser in schönen Krystallen vom Schmelzpunkt 63—64°. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Ligroin und *zeichnet sich durch grosse Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen aus.* Dieselbe Verbindung entsteht auch (allerdings meist vermengt mit der nachher zu beschreibenden isomeren bei 72—73° schmelzenden), wenn man die bei 205° schmelzende Säure mit Mineralsäure, am besten mit mässig concentrirter Salzsäure erhitzt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1422 g gaben 0,3167  $CO_2$  und 0,0930  $H_2O$ .

II. 0,1676 g „ 0,3723  $CO_2$  „ 0,1090  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	60,56	60,74	60,58
H	7,14	7,33	7,29

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab:

0,3209 g, gelöst in 22,669 Eisessig, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,28°, daraus Molgew. = 192, berechnet für  $C_{10}H_{14}O_4$  = 198.



Das Verhalten der bei 63—64° schmelzenden Verbindung ist das eines *Lactons* bzw. *Dilactons*. Kocht man sie mit Kalilauge, so löst sie sich schnell auf, aus der gut gekühlten alkalischen Lösung fällt Mineralsäure wieder die Säure vom Schmelzp. 205° aus. Man kann die Säure durch das flüchtige Lacton hindurch daher auch gut reinigen. Analyse der aus dem Lacton regenerirten Säure:

0,1210 g gaben 0,2290 CO<sub>2</sub> und 0,0857 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	
C	51,24	51,61
H	7,76	7,92

*Verhalten der Säure (b) vom Schmelzp. 188—189°.*

Diese Säure verhält sich genau wie die höher schmelzende. Das durch Wasserabspaltung beim Erhitzen oder durch Säuren aus ihr entstehende Lacton schmilzt aber höher, nämlich bei 72—73°. Es ist auch flüchtig, aber schwerer löslich als das bei 63° schmelzende.

0,1352 g gaben 0,3009 CO<sub>2</sub> und 0,0885 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	
C	60,56	60,60
H	7,14	7,34

Das Lacton vom Schmelzp. 72—73° löst sich beim Kochen mit Kali gleichfalls leicht auf und man kann aus der alkalischen Lösung die Säure vom Schmelzp. 188—189° wieder zurück-erhalten.

Liegen nun Gemische der Säuren (a) und (b) oder der zugehörigen Lactone vor, so ist es schwer die Verbindungen vollständig zu trennen und man erhält Producte von wechselndem Schmelzpunkt. Es hat sehr viel Mühe gekostet, die Verhältnisse soweit zu klären. Nunmehr hat man aber ein vortreffliches Mittel an der Hand, die Anwesenheit von Terpinenol auch neben Terpeneol schnell und sicher zu ermitteln. Man hat

nur nöthig, das betreffende Präparat unter Berücksichtigung der oben gemachten Angaben zuerst zu einem Glycerin und dann vorsichtig weiter mit Permanganat zu oxydiren und die filtrirte und etwas eingeeengte Oxydationsflüssigkeit der Destillation mit Salzsäure zu unterwerfen: aus dem Auftreten der leicht flüchtigen Lactone lässt sich auf die ursprüngliche Anwesenheit von Terpinenol schliessen.

Die Frage ist nun: in welchem Verhältniss steht die Säure (a) zur Säure (b)? Das Nächstliegende ist die Annahme, dass die hoch schmelzende Säure (und das zugehörige niedrig schmelzende Lacton) active, die niedrig schmelzende Säure (und das zugehörige hoch schmelzende Lacton) inactive Modificationen derselben Verbindung sind.

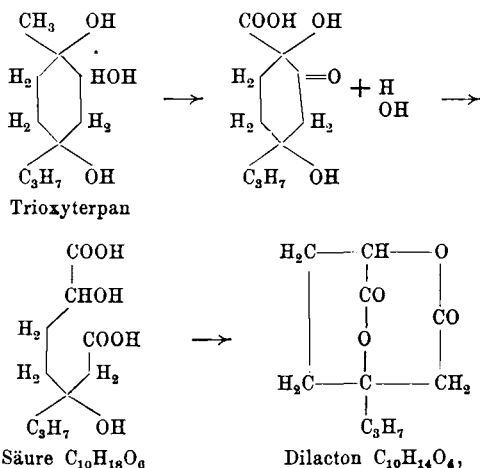
Diese Annahme schien namentlich dadurch gestützt, dass aus den activen Terpinenolmodificationen ganz überwiegend die hoch schmelzende Säure, aus den inactiven (wie weiter unten gezeigt werden wird) ganz ausschliesslich die niedrig schmelzende Säure erhalten wird.

Auch der Umstand, dass bei dem Erhitzen der Säure vom Schmelzp. 205—206° für sich *nur* das bei 63—64° schmelzende Lacton entsteht, bei der Destillation der Säure mit Salzsäure aber Gemenge des bei 63—64° und des bei 72—73° schmelzenden Lactons auftreten, sprechen für die Richtigkeit jener Auffassung.

Neue, der letzten Zeit angehörende Beobachtungen haben es aber doch wieder zweifelhaft gemacht, ob die Dinge so einfach liegen, und die bisherige recht mühselige Untersuchung kann immer noch nicht als ganz abgeschlossen bezeichnet werden. Daher lässt sich eine Interpretation der vorliegenden Beobachtungen auch noch nicht sicher formuliren, sie soll aber im Nachfolgenden, unter Vorbehalt der weiteren Prüfung auf die Zulässigkeit, wenigstens versucht werden.

Die beobachteten Thatsachen lassen sich — falls die bezüglich der Constitution des Terpinenols gemachten Voraussetzungen nicht überhaupt ganz irrthümlich sind — kaum anders

deuten als mit der Annahme, dass bei der geschilderten Reaction das Permanganat die Methylgruppe des Terpinenols angreift und zu Carboxyl aboxydirt. Dann käme man zu folgendem Bilde:



d. h. das Trioxyterpan würde sich zu einer Dioxydicarbonsäure aufoxydiren, welche sich unter Austritt von zwei Mol. Wasser leicht zu einem Dilacton schliesst.

## 2. Ueber actives Terpinenol-(4) aus Sabinen.

Wenn man Sabinen unter den im Abschnitt II angegebenen Bedingungen 24 Stunden mit Schwefelsäure schüttelt, so entsteht (neben Terpin vom Schmelzp. 137°) mit etwa 33 pC. Ausbeute *Terpinenol-(4)*<sup>21)</sup>, welches nach der Dampfdestillation des neutralisirten Reactionsproductes durch fractionirte Destillation leicht herausgearbeitet werden kann und folgende Eigenschaften zeigt:

Siedep. 209—212°,  $d = 0,9265$ ,  $n_D = 1,4785$  bei 19°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}_1 =$	
M	47,16	47,09

<sup>21)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 594.

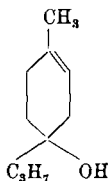
Der Alkohol ist activ und zwar wurde gefunden im 1 dm-Rohre  $\alpha_D = +25^\circ 4'$ .

Bei der Umsetzung mit Halogenwasserstoff-Eisessig liefert der Alkohol die charakteristischen Terpinendihalogenide.

Bei der Oxydation mit Permanganat wurde aus dem Alkohol ein *Trioxyterpan* erhalten, welches nach dem UmkrySTALLISIREN aus Chloroform zunächst bei  $114-115^\circ$  schmolz, bei langsamem Erhitzen schön sublimirte und dann, nicht ganz scharf, etwa  $10^\circ$  höher schmolz. Das Glycerin war *rechtsdrehend* und zeigte in 10,84-procentiger alkoholischer Lösung  $[\alpha]_D = +21^\circ 21'$ .

Beim Destilliren mit Salzsäure liefert es *Carvenon*. Wird das Trioxyterpan mit Permanganat unter den vorher angegebenen Bedingungen oxydirt, so erhält man vorzugsweise die hochschmelzende Säure (a), von welcher im letzten Abschnitt die Rede war und aus dieser bei der Destillation das bei  $63^\circ$  bis  $64^\circ$  schmelzende Lacton.

Aus all diesen Beobachtungen darf man schliessen, dass der Alkohol  $C_{10}H_{17}OH$  aus Sabinen mit dem Terpinenol, welches im Majoranaöl und im Cardamonenöl vorkommt, vollständig identisch ist. Durch die glatte Bildungsweise aus Sabinen gewinnt die Annahme seiner Structur als *Terpinenol*-(4)



eine weitere starke Stütze.

### 3. Ueber inactives Terpinenol aus Terpinenbihydrochlorid.

Bei der Umsetzung des bei  $52^\circ$  schmelzenden Terpinenbihydrochlorids mit wässrigem Kali erhält man, wie ich schon früher

mittheilte<sup>22)</sup>, einen Alkohol  $C_{10}H_{17}OH$ , der zwar nicht einheitlich ist, aber unzweifelhaft inactives Terpinenol enthält. Der Nachweis wurde in der Weise geführt, dass das Product mit Permanganat unter den vorher mitgetheilten Bedingungen oxydirt wurde. Bei der Herausarbeitung des entstandenen Glycerins trat wiederum, allerdings in sehr geringer Menge, das wie Methylheptenon riechende Keton auf. 10 g des erhaltenen Rohglycerins wurden nun weiter mit Permanganat (berechnet auf Abgabe von sechs Atomen Sauerstoff) oxydirt und die herausgearbeiteten in Alkohol löslichen Kalisalze mit concentrirter Salzsäure gekocht und dann mit Wasserdampf destillirt. Es wurde das bei  $72^{\circ}$  schmelzende Lacton erhalten, welches sich beim Kochen mit Kali in das Salz der bei  $188-189^{\circ}$  schmelzenden Säure  $C_{10}H_{18}O_6$  überführen liess. Analyse der freien Säure:

0,0976 g gaben 0,1838  $CO_2$  und 0,0690  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{18}O_6$	
C	51,24	51,36
H	7,76	7,93

#### 4. Terpinenol aus Terpinenterpin (Schmelzp. $137^{\circ}$ ).

Wie erst (Kap. III) angegeben wurde, entsteht bei der Zersetzung des Terpinenterpins (Schmelzp.  $137^{\circ}$ ) mit wässriger Oxalsäure nur sehr wenig Kohlenwasserstoff und in der Hauptsache ein Oxyd und ein ungesättigter Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ . Es lässt sich annehmen, dass der Alkohol ein Gemenge von Terpinenol-(1) und Terpinenol-(4) vorstellen wird. Vorläufig musste man sich mit dem Nachweis begnügen, dass bei der in Vorstehendem beschriebenen Oxydationsfolge das Product sich in das bei  $72-73^{\circ}$  schmelzende Lacton und die zugehörige bei  $188-189^{\circ}$  schmelzende Säure überführen liess. Damit war die Anwesenheit von Terpinenol-(4) festgestellt.

<sup>22)</sup> Diese Annalen **350**, 155.

### 5. Ueber das Vorkommen von Terpinenol im flüssigen Terpeneol des Handels.

Der Firma Schimmel & Co. bin ich zu grossem Dank für die Ueberlassung eines Terpeneolpräparates verbunden, welches die niedrigst siedende Fraction eines Productes vorstellt, aus welchem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Terpeneol durch Ausfrieren möglichst vollständig entfernt war. Um in diesem Präparate etwa vorhandenes Terpinenol möglichst anzureichern, wurde die Beobachtung ausgenutzt, dass *Terpinenol sich viel schwieriger zu Terpin hydratisirt als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Terpeneol.*

Es wurde nun so verfahren:

Je 200 g des zu Gebote stehenden Materials wurden mit 1800 ccm fünfprocentiger Schwefelsäure sechs Tage hindurch auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Es schied sich viel cis-Terpinhydrat aus, welches im unverbrauchten Oele suspendirt, damit einen ziemlich steifen Teig bildete. Nun wurde mit Hülfe eines Hebers die Säure abgehoben, der rückständige Brei mit etwas Alkohol in einen Kolben gespült, mit Soda neutralisirt und mit Wasserdampf abgeblasen. Der auf diese Weise wiedergewonnene flüssige Terpenalkohol wurde dann mindestens noch zweimal derselben Behandlungsweise (Schütteln mit Schwefelsäure u. s. w.) unterworfen, um alles gewöhnliche Terpeneol zu entfernen. In den schwefelsauren Laugen der letzten Schütteloperationen finden sich — neben cis-Terpinhydrat vom Schmelzpunkt  $117^{\circ}$  — schon reichliche Mengen des *Terpinenterpins* vom Schmelzp.  $137^{\circ}$  vor, womit die Gegenwart von *Terpinenol* im Rohmaterial eigentlich schon ausreichend bewiesen ist. Schliesslich hinterblieb in einer Ausbeute von circa 35 pC. vom angewandten Ausgangsmaterial ein Alkohol, der nach dem Trocknen im Vacuum in der Hauptmenge zwischen  $100$ — $101^{\circ}$  destillirte und folgende Eigenschaften zeigte:

Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke sehr constant  $208$ — $210^{\circ}$   
ohne Zersetzung,  $d_{20} = 0,9265$ ,  $n_D = 1,4781$  bei  $18^{\circ}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}OH$	
M	47,16	47,06

Die Constanten stimmen also sehr gut mit den für das Terpinenol aus Sabinaöl (vergl. Kap. IV. 2) gefundenen überein. Namentlich fällt der niedere Siedepunkt im Vergleich mit dem der bis dahin bekannten Terpeneole (Siedep.  $218^{\circ}$  bis  $220^{\circ}$ ) auf.

Mit Eisessig-Halogenwasserstoff setzt sich der Alkohol zu *Terpinenhalogeniden* um. Oxydirt man ihn mit Permanganat, so erhält man ein Glycerin  $C_{10}H_{20}O_3$  <sup>23)</sup>. Der bei der Destillation desselben im Vacuum zwischen  $173^{\circ}$  und  $178^{\circ}$  übergehende Theil wird partiell fest.

Das feste Product, das durch Behandlung mit Chloroform sich herausarbeiten lässt, erwies sich als ein optisch inactives Glycerin, das nach dem Umkrystallisiren aus Essigester bei  $120^{\circ}$  schmilzt. Es unterscheidet sich ganz wesentlich von dem ähnlich schmelzenden 1,2,8-Trioxysterpan aus  $\alpha$ -Terpineol. Letzteres ist schwerer löslich in Essigester und krystallisirt lange nicht so gut wie das neue Product.

Wird dieses bei  $120^{\circ}$  schmelzende Glycerin mit Permanganat unter den angegebenen Bedingungen weiter oxydirt, so erhält man eine bei  $188^{\circ}$  schmelzende *Säure*, welche beim Erhitzen für sich ein bei  $72^{\circ}$  schmelzendes *Lacton* liefert.

Man konnte also der Ansicht sein, dass man es hier mit der optisch inactiven Modification des optisch activen, aus Majoranaterpinenol u. s. w. erhaltenen Glycerins zu thun habe. Ganz unerwarteter Weise zeigte sich nun aber, dass, wenn man das inactive Glycerin durch Kochen mit Salzsäure zerlegte, *nicht* Carvenon entstand, sondern ein menthenonartig riechendes Keton, dessen Semicarbazon viel höher als Carvenonsemicar-

<sup>23)</sup> Auch hier wurde das Auftreten eines wie Amylacetat riechenden Ketons in geringer Menge beobachtet.

bazon (nämlich oberhalb 220°) schmolz und auch viel schwerer löslich war.

Die Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse kann erst die weitere Untersuchung bringen, die im Gange befindlich ist.

## V. Verhalten und Constitution des Terpinennitrosits.

Zu den früher<sup>24)</sup> über das Terpinennitrosit mitgetheilten Beobachtungen habe ich anderen Orts kürzlich<sup>25)</sup> einige Ergänzungen gegeben, die ich hier der Vollständigkeit halber recapituliren will.

Bei der Reduction von Terpinennitrosit mit Natrium in alkoholischer Lösung war bei einem vor längerer Zeit angestellten vorläufigen Versuche<sup>26)</sup> ein Keton von reinem Carvongeruch und eine Base erhalten worden. Zu der seiner Zeit in Aussicht gestellten genauen Untersuchung dieser Producte hatte ich noch nicht Zeit gefunden, aber bereits loc. cit.<sup>27)</sup> im Hinblick auf eine inzwischen von T. Amenomiya veröffentlichte Beobachtung<sup>28)</sup>, nach welcher bei der Behandlung von Terpinennitrosit mit Zink und Alkohol in kleiner Menge *Carvenon* entsteht, es als sehr wahrscheinlich bezeichnet, dass das von H. Lauffer und mir seiner Zeit erhaltene Keton ein Gemenge von Carvenon und Tetrahydrocarvon gewesen sein dürfte.

Das hat sich als richtig erwiesen. Bei der Reduction des Terpinennitrosits in alkalisch-alkoholischer Lösung entsteht *Carvenon*, das natürlich mit überschüssigem Wasserstoff zu *Tetrahydrocarvon* werden kann. Gleichzeitig treten die zugehörigen Basen auf, wie es bekanntlich auch in analogen Fällen beobachtet wird. Die Gemische der Substanzen sind nicht leicht

<sup>24)</sup> Diese Annalen **350**, 171.

<sup>25)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 579.

<sup>26)</sup> Diese Annalen **313**, 361.

<sup>27)</sup> Diese Annalen **350**, 176.

<sup>28)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2730.



zu trennen und man bekommt, wenn man, wie es anfangs geschah, die krystallisirten *Oxime* zur Charakteristik heranzieht, abweichende Schmelzpunkte (siehe auch weiter unten). Nun hat sich gezeigt, dass man zu weit glatteren Resultaten kommt, wenn man Terpinennitrosit bei niederer Temperatur in Eisessiglösung reducirt. In diesem Falle entsteht sehr reichlich *Carvenon*. Folgende Versuchsbedingungen wurden eingehalten. Je 10 g Terpinennitrosit wurden in 130 ccm Eisessig gelöst und 10 ccm Wasser hinzugegeben. Die auf 0° gut abgekühlte Lösung wird unter Umschütteln allmählich mit 25 g Zinkstaub versetzt. Nachdem man die Masse einige Zeit sich selbst überlassen, wurde sie schliesslich noch eine Stunde im Wasserbade am Steigrohre erwärmt, dann das unverbrauchte Zink abfiltrirt, mit etwas Eisessig nachgewaschen und das Filtrat im Dampfstrom destillirt, das Destillat mit Soda neutralisirt und ausgeäthert.

Aus je 10 g Terpinennitrosit entstanden auf diesem Wege etwa 3 g Keton. Das aus mehreren Operationen vereinigte Präparat wurde in das *Semicarbazon* übergeführt, das den Schmelzp. 202° aufwies. Das mit Hülfe von Oxalsäure aus dem Semicarbazon regenerirte Keton siedete bei 231—233°. Das reine Keton lieferte mit überschüssigem Hydroxylamin ein Oxaminooxim vom Schmelzp. 161—162,5° und erwies sich beim Vergleich mit einem aus Carvenon anderer Herkunft dargestellten Präparate als völlig identisch. Auffallend war indess, dass wenn das Carvenon aus Nitrosit in das gewöhnliche Oxim verwandelt wurde, ganz wie früher bei den gemeinsam mit H. Lauffer von mir ausgeführten Versuchen<sup>29)</sup>, Abweichungen betreffs des Schmelzpunktes hervortraten. Das aus Methylalkohol krystallisirte *Oxim* schmolz unscharf bei 78—79°. Ein aus dem richtig schmelzenden Oxaminooxim durch kurzes Erwärmen mit Schwefelsäure gewonnenes Oximpräparat<sup>30)</sup> schmolz bei 83—84°, bezw. bei 85—86°. Wurde dagegen das zu tief schmelzende Oxim

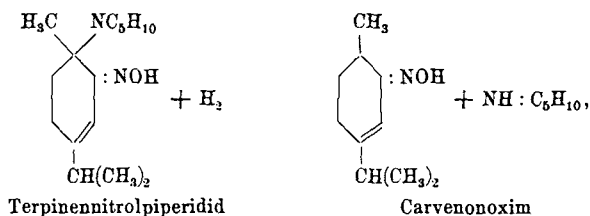
<sup>29)</sup> Diese Annalen **313**, 363.

<sup>30)</sup> Diese Annalen **277**, 126.

in alkalischer Flüssigkeit benzoylirt, so entstand eine bei 68° bis 69° schmelzende *Benzoylverbindung*, die nicht zu unterscheiden war von einem Präparate, welches durch Benzoyliren eines reinen bei 90—91° schmelzenden Carvenonoxims anderer Herkunft bereitet war.

Es bleibt noch aufzuklären, worauf die erwähnten Abweichungen beruhen. Die gemachten Erfahrungen lehren aber, dass für die Identificirung von Carvenon der Schmelzpunkt des erhaltenen Oxims nicht immer allein massgebend ist.

Dasselbe Resultat wie bei der Reduction des Terpinennitrosits erhält man, wenn man das bei 163—164° schmelzende Spaltungsproduct<sup>31)</sup>, welches bei der Umsetzung von Terpinennitrosit mit Alkali entsteht, unter den angegebenen Bedingungen reducirt. Noch viel besser kommt man aber zum Ziele, wenn man den die Reduction hemmenden Einfluss der O.NO-Gruppe im Nitrosit dadurch eliminirt, dass man statt des Terpinennitrosits selbst ein *Nitrolamin* aus demselben für die Reduction wählt. Aus dem bei 154° schmelzenden *Terpinennitrolpiperidid* wurden bei der Reduction nach der oben beschriebenen Methode bis 60 pC. der theoretischen Ausbeute an Carvenon erzielt. Der Vorgang spielt sich in der ersten Phase voraussichtlich folgendermassen ab:

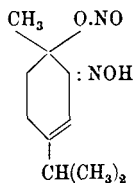


d. h. es entsteht Piperidin und Carvenonoxim, welches in der sauren Flüssigkeit hydrolysirt wird. Es wurde auch der Versuch gemacht, durch Erhitzen eines Nitrolamins der Terpinenreihe direct zum Carvenonoxim zu gelangen, bisher aber ohne

<sup>31)</sup> Diese Annalen **350**, 174.

Erfolg. Wenn man das *Chlorhydrat* des Terpinennitrolpiperidids, welches man durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in ganz trockne Lösungen des Nitrolamins in fester Form erhalten kann<sup>32)</sup>, der trocknen Destillation unterwirft, so entsteht *Carvacrylamin*. Dieselbe Base entsteht auch, wie ich früher zeigte<sup>33)</sup>, bei trockenem Erhitzen einer Halogenwasserstoffverbindung des *Bihydrocarvoxims*, welches bei dem Vorgange wahrscheinlich zuerst zu Carvenonoxim isomerisirt wird.

Aus den nunmehrigen Feststellungen ergibt sich die Thatsache, dass das *Terpinennitrosit* wie eine Verbindung der Formel



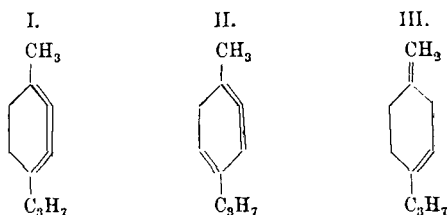
reagirt.

Trotz der Ergebnisse der vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen, aus welchen man auf die einfache Molekulargrösse für das Nitrosit zu folgern hätte, muss man aus dem chemischen Verhalten aber doch schliessen, dass die Verbindung bimolekular ist.

Die Frage nach der Constitution des *Terpinens selbst* war auf Grund der in der 82-sten Abhandlung neu mitgetheilten Thatsachen auf die drei Möglichkeiten

<sup>32)</sup> Das sehr lösliche Salz fällt aus Lösungen des Nitrolamins in gewöhnlichem Aether durch HCl ölig. Vergl. diese *Annalen* **241**, 320.

<sup>33)</sup> Diese *Annalen* **279**, 383.



eingeschränkt worden <sup>34)</sup>).

Ich hatte dort auch schon angedeutet, dass es wahrscheinlich mehrere „Terpinene“ giebt, wobei ich unter Terpinen einen Kohlenwasserstoff verstehe, der *erstens* unter directer Addition von Halogenwasserstoff (*ohne* Bindungsverschiebung zu erleiden) in die von mir loc. cit. genau charakterisirten Terpinenbihydrohalogenide überzugehen vermag und der *zweitens* unter den bekannten Bedingungen (eventuell unter Bindungsverschiebung) durch Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  sich in Terpinennitrosit überführen lässt.

Bei der Terpinenbildung durch Halogenwasserstoffabspaltung aus *Terpinenbihydrochlorid* <sup>35)</sup> wird man die überwiegende Entstehung eines Kohlenwasserstoffs der Formel I oder II erwarten dürfen. Welche dieser beiden Modificationen thatsächlich die *stabilere*, also die hauptsächlich entstehende ist, darüber fehlen vorläufig zuverlässige experimentelle Anhaltspunkte. Auf Grund neuerer Beobachtungen von Brühl und Anderen, welche zeigen, dass u. a. das Vorhandensein „conjugirter Doppelbindungen“ eine erhebliche Erhöhung der Molekularrefraction über den berechneten Werth bedingen kann, wird Mancher geneigt sein, sich definitiv für Formel II zu entscheiden, denn für Terpinen

<sup>34)</sup> Diese Annalen **350**, 178.

<sup>35)</sup> Man kann natürlich auch durch HCl-Abspaltung aus dem aus Sabinen leicht erhältlichen *Monochlorid* (siehe oben) zum Terpinen gelangen. Dies flüssige Monochlorid bietet aber selbstverständlich nie die Garantien der Reinheit wie das umkrystallisirte feste Bichlorhydrat und ist namentlich schwer ganz sabinenfrei zu erhalten.

aus Bihydrochlorid wurde annähernd normale Molekularrefraction gefunden. Mir scheint es — bis das Beobachtungsmaterial noch erheblich vervollständigt ist — allerdings bedenklich, allein aus der Molekularrefraction schon weitgehende Schlüsse zu ziehen. Wenigstens muss man dann consequent sein und auch die Formeln für Phellandren verwerfen, welche vorläufig durch die chemischen Ermittlungen über das Verhalten recht gut gestützt scheinen, denn die Phellandrene zeigen normale Molekularrefraction und haben trotzdem — nach jetziger Annahme — conjugirte Doppelbindungen. Wie dem aber auch sei: die von Harries zuerst aufgestellte Formel II für Terpinen hat auch sonst viel für sich.

Auffallend ist nämlich für das aus dem Chlorid gewonnene Terpinen, welches doch jedenfalls das reinste *zur Zeit erhältliche* Terpinen vorstellt, der hohe Siedepunkt. Ich habe ihn nach meinen ersten Versuchen, die mit verhältnissmässig wenig Material angestellt werden mussten, zu 179—181° angegeben<sup>36)</sup>. Die Erfahrungen über das aus Dipentendihydrochlorid gewinnbare Dipenten<sup>37)</sup> haben mich veranlasst, die loc. cit. Seite 606 schon angekündigten Versuche über den Siedepunkt des Terpinens aus Bihydrochlorid mit etwas grösseren Substanzmengen zu wiederholen.

Es hat sich dabei ergeben, dass, wenn man Terpinen aus krystallisirtem Chlorid wiederholt über Natrium destillirt, der Siedepunkt sich etwas — aber schliesslich doch nur ganz unwesentlich — erniedrigen lässt. Die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs destillirt schliesslich zwischen 178—179°. Auch dieser Siedepunkt liegt noch höher, als man für ein gewöhnliches Bihydrocymol erwarten sollte. (Cymol siedet bekanntlich bei 175°, Phellandren bei etwa 171—172°.) Es ist nun sehr wohl möglich, dass ein Kohlenwasserstoff der Formel II, der

---

<sup>36)</sup> Diese Annalen **350**, 149.

<sup>37)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 600.

Annalen der Chemie **356**. Bd.

ja vom eigentlichen hydrirten Cymoltypus etwas abweicht, auch einen höheren Siedepunkt besitzt.

Inzwischen ist es mir gelungen, ein Terpinen synthetisch herzustellen, dem seiner Entstehung nach Formel III zukommen sollte. Dieser Kohlenwasserstoff, den ich  $\beta$ -Terpinen nenne, und von dem in einer der folgenden Abhandlungen die Rede sein wird, siedet nach den bisherigen Feststellungen bei  $176^{\circ}$  und ähnelt im Uebrigen dem bekannten  $\alpha$ -Terpinen.

Eine ausführlichere Besprechung möchte ich aufschieben, bis der Gegenstand noch gründlicher experimentell hat durchgearbeitet werden können.

---