

Das ϵ -Methylmorphimethin ist linksdrehend und unterscheidet sich dadurch scharf von den isomeren β -, γ - und δ -Methylmorphimethinen. Der Unterschied von ϵ - und α -Methylmorphimethin ist am deutlichsten aus dem Vergleiche der chlorwasserstoffsaurer Salze und der Jodmethylate beider Basen ersichtlich.

	α -Methylmorphimethin	ϵ -Methylmorphimethin
Hydrochlorat aus Aceton krystallisirt	enthält 2 Mol. Wasser, Nadeln, schmilzt unter Auf- schäumen bei ca. 105 ⁰ .	enthält 1 Mol. Wasser, Würfel, schmilzt unter Auf- schäumen bei ca. 150 ⁰ .
Jodmethylat aus Wasser krystallisirt	sternförmig gruppirte Blättchen, Schmp. 245 ⁰ .	Nadeln. Schmp. 195—200 ⁰ .

Wir werden bemüht sein, das ϵ -Methylmorphimethin durch Erwärmen mit weingeistigem Kali in ein sechstes Isomeres umzulagern. Durch Oxydation der drei isomeren Codeïne zu Codeïnonen und Reduction der zugehörigen Bromo- und Chloro-Codide zu Desoxycodëinen hoffen wir feststellen zu können, ob die fünf Methylmorphimethine lediglich als stereoisomer oder zum Theil auch als structurisomer anzusehen sind.

Mit der näheren Untersuchung und dem Abbau des ϵ -Methylmorphimethins ist Hr. stud. Butler im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

705. F. W. Semmler: Zur Kenntniss der Bestandtheile ätherischer Oele. I. Aufspaltung des bicyclischen Trioceansystems im Sabinen und Tanacetone.

II. Ueber eine neue Reihe von Terpenen (Cyclopentadiëne).

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. December 1906; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

I. Ueber die bisher bekannten Aufspaltungen bicyclischer Systeme (des Pentocean-, Tetrocean- und Triocean-Systems).

Bekanntlich gelangen wir vom Borneol aus, dem ein bicyclisches System zweier Fünfringe zukommt, durch Aufspaltung des einen Fünfrings und unter gleichzeitiger Schaffung eines neuen Fünfrings zum Camphen, das demnach seinerseits wiederum ein bicyclisches System zweier Fünfringe enthält. Umgekehrt können wir vom Camphen

aus zum Borneol zurückgelangen. Diese wechselseitigen Uebergänge des einen Pentoceansystems in das andere lassen sich besonders in saurer Lösung mehr oder weniger leicht bewerkstelligen. Eine andere Aufspaltung des Pentoceansystems haben wir vielleicht bei der Behandlung des »Bornyljodids«¹⁾, indem letzteres in Eisessiglösung mit Silberacetat eventuell Terpinylacetat liefert; es wäre also in diesem Falle das bicyclische Pentoceansystem aufgespalten in einen monocyclischen Hexamethylen-Abkömmling. Unentschieden wollen wir es ebenfalls lassen, ob die bicyclischen Pentoceantypen des Camphers und Camphens und jene der Fenchoceangruppe in einander überführbar sind. Derivate des Fenchoceantypus hat Kondakow²⁾ in das monocyclische Carvestren umgewandelt, das ebenfalls ein Hexamethylen-Abkömmling ist.

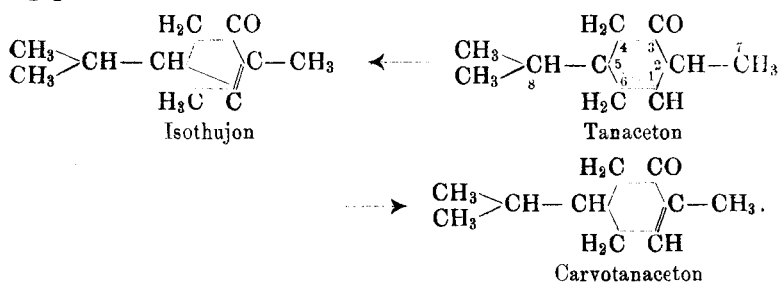
Vom bicyclischen Tetroceansystem, zu dem das Pinen und das Nopinen gehören, sei nur kurz erwähnt, dass wir von ihm aus, z. B. durch Behandlung des Pinen mit trockner Salzsäure unter Bildung des wahren Bornylchlorids, zum bicyclischen Pentoceansystem gelangen. Arbeiten wir mit wässriger Salzsäure, so kommen wir zum *i*-Limonendihydrochlorid, spalten also das bicyclische Tetroceansystem unter Bildung eines monocyclischen Hexamethylen-Abkömmlings auf.

Das bicyclische Trioceansystem, zu dem das Keton Tanaceton, die Alkohole Tanacetylalkohol und Sabinol und die Kohlenwasserstoffe Sabinen, sowie α - und β -Thujen gehören, ist bisher ebenfalls verschiedentlich gespalten worden. Es ist jedoch noch nicht gelungen und dürfte auch nur unter grossen Umlagerungen auszuführen sein, zu den höheren bicyclischen Systemen, z. B. zu Pinen- oder Camphen-Abkömmlingen, vom Tanaceton aus usw. zu kommen. Dies hat darin seinen Grund, dass im Tanaceton, Sabinol, Sabinen usw. nach den von mir aufgestellten Formeln die Isopropylgruppe nicht an der Brückenbindung theilhaftig ist. Dagegen hat man Verbindungen des Trioceansystems in solche monocyclischer Natur umgewandelt. Je nachdem man höhere Temperatur oder Säuren anwendet, erhält man aus dem bicyclischen Trioceansystem der Tanacetonreihe entweder Hexamethylen- oder Pentamethylen-Abkömmlinge. So konnte ich das Tanaceton durch Erhitzen in der Bombe auf 280° in das Carvotanacetone isomerisiren, dessen Constitution ich als Δ^5 -Menthenon-(2) nachwies. Wallach erhielt aus dem Tanacetone durch Behandlung mit Säuren das Isothujone, von dem ich zeigte, dass es ein Pentamethylen-Abkömmling ist. Wir

¹⁾ Wagner und Brickner, diese Berichte 32, 2310 [1899].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 109 [1902].

haben demnach folgende Uebergänge, deren Mechanismus ich in den angegebenen Fällen aufklären konnte:



Dass das Sabinen in das monocyclische Terpinen umzuwandeln ist, ist sowohl von mir¹⁾, als auch von Kondakow und Skworzow²⁾ gezeigt worden. Da aber alle Terpene der Menthanreihe sich in das Isomerisationsproduct Terpinen umwandeln lassen, so ist diese Umwandlung für Constitutionsbestimmungen nicht verwerthbar und aus diesem Grunde kein grosses Gewicht darauf zu legen. Etwas anderes ist es, wenn sowohl Kondakow und Skworzow, als auch Tschugaeff³⁾ einmal aus dem semicyclischen Sabinen, alsdann aus dem cyclischen α - bzw. β -Thujen *i* Limonendihalogenwasserstoff-Additionsproducte gewonnen haben wollen. Alsdann hätten wir einen Uebergang, der sich aus meinen Formeln für diese Kohlenwasserstoffe nur durch Umlagerung ableiten liesse. Diese Umlagerung jedoch ist im vorliegenden Falle, da mit Eisessig-Halogenwasserstoff gearbeitet wurde, sehr leicht zu erklären, würde also gegen meine Formeln nicht sprechen, wenn auch die Reaction wenig durchsichtig wäre. Wie ich in meinem Handbuch wiederholt betont habe, müsste nach meinen Formeln aus den angeführten Terpenen u. s. w. primär z. B. eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2\text{HCl}$ entstehen, deren Chloratome sich in 1 und 4 befinden. Durch Umlagerung könnte aus dieser Verbindung, namentlich in saurer Lösung, das Chloratom in Stellung 8 verschoben werden, sodass also bei dieser Reaction unter anderem auch *i*-Limonendichlorhydrat entstehen könnte. Absichtlich habe ich diese Reaction bei Seite liegen lassen, da die Halogenwasserstoff-Anlagerungsproducte für Constitutionsbestimmungen durchaus unverwerthbar sind und sich für Identificirungszwecke nicht eignen. Ich schicke voraus, dass während der hier mitgetheilten Untersuchungen eine Arbeit von Wallach⁴⁾ erschien, in welcher er

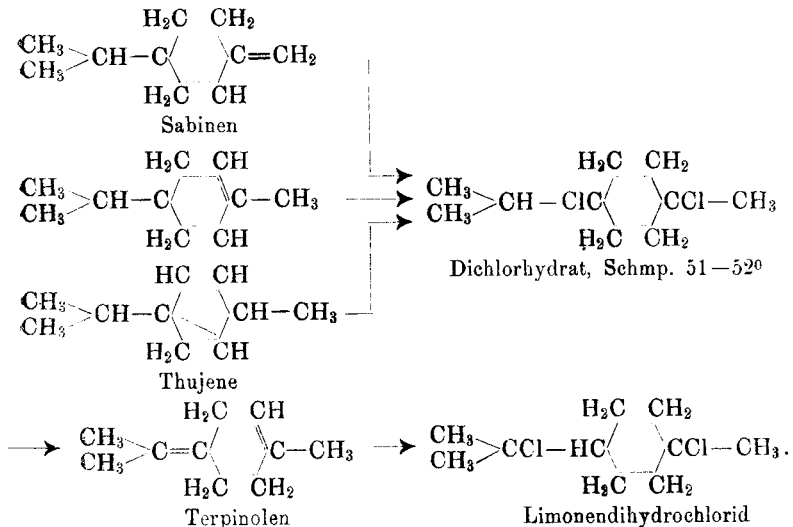
¹⁾ Semmler, Handbuch der ätherischen Oele, Bd. II, 417.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 176; Chem. Centralblatt 1904, I, 1348; Chem.-Ztg. 1902, II, 722—724.

³⁾ Diese Berichte 37, 1483 [1904]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 350, 141.

mittheilt, dass bei der Einwirkung z. B. von Eisessig-Chlorwasserstoff auf Sabinen, sowie α - und β -Thujen ein Dichlorhydrat vom Schmp. 51–52° entsteht, das identisch sei mit dem Terpinendihydrochlorid. Sollte diese Verbindung vom Schmp. 51–52° einheitlich sein, dann wäre primär die von mir angenommene Reaction eingetreten. Da jedoch ebenfalls auch von Wallach mit Eisessig-Salzsäure gearbeitet wird, so erscheint es mir nicht ausgeschlossen, dass eine theilweise Isomerisation zum Limonendihydrochlorid stattgehabt haben kann, sodass nicht ohne weiteres die Verbindungen von Kondakow und Skworzow bezw. Tschugaeff ganz frei von Limonendihydrochlorid gewesen zu sein brauchen. Trotz des Terpinendihydrochlorids vom Schmp. 51–52° besitzen wir zur Identificirung des Sabinens nach wie vor kein charakteristisches Halogen- bezw. Halogenwasserstoff-Additionsproduct, da auch andere Kohlenwasserstoffe das gleiche Anlagerungsproduct geben. Die Einwendung Wallach's (a. a. O., S. 164) fällt demnach vollkommen in sich zusammen, ebenso die Bemerkung desselben Forschers, dass der Vorgang bei Bildung des Dihydrochlorids vom Schmp. 52° ganz durchsichtig wäre. Ich will nur erwähnen, dass dieses Hydrochlorid bei der Behandlung mit verdünnten Alkalien unter anderem das gewöhnliche Terpin-(1.8) liefert. Alle diese Reactionen sind eben nach wie vor nicht ganz durchsichtig, wenn wir uns auch schon früher genau dasselbe Bild von ihrem Verlauf machen konnten, ebenso wie jetzt nach Auffindung des Dihydrochlorids vom Schmp. 51–52°.

Wir haben bei diesen Reactionen z. B. folgende Uebergänge:



Fassen wir alle diese Ergebnisse zusammen, so erkennen wir, dass man wohl vom Tanaceton aus zu einem Hexamethylen- und Pentamethylen-Abkömmling kommen kann, dass man von den bicyclischen Kohlenwasserstoffen aus bisher nur eine Umwandlung in das Terpinen bezw. Limonen kennt, von denen man annimmt, dass beide vom Hexamethylen deriviren. Es ist dagegen bisher nicht gelungen, im Sabinen bezw. α - oder β -Thujen das bicyclische Trioceansystem so zu sprengen, dass, ähnlich wie beim Uebergang des Thujons in Isothujon der Dreiring aufgespalten wird, sodass wir zu einem Pentamethylen-Abkömmling kommen.

2. Cyclisches Isopropyl-dimethyl-pentenol, $C_{10}H_{18}O$, und cyclisches *p*-Methyl-isopropyl-hexenol, $C_{10}H_{18}O$ (Origanol). (Formeln siehe S. 4426).

Seitdem ich die Constitution des Sabinens festgestellt habe, ist es natürlich mein Bestreben gewesen, diesen Kohlenwasserstoff weiterhin zu charakterisiren und seine Formel zu stützen. Ich brauche wohl nicht zu erwähnen, dass ich ihn mit verdünnten Säuren behandelte, wobei Terpinen erhalten wurde, charakterisirt durch das Nitrit; diese Beobachtung wurde bereits vor fünf Jahren gemacht. Die Activität des hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffs zeigte jedoch, dass die Reaction keine einheitliche war. Dies konnte seinen Grund im Ausgangsmaterial haben, also im Sabinen, oder aber die Reaction konnte bei einheitlichem Ausgangsmaterial in verschiedenem Sinne vor sich gehen. Die Oxydationsergebnisse des Sabinens mit Kaliumpermanaganat hatten mir nicht einheitliche Producte geliefert, sodass ich lange Zeit in die Einheitlichkeit des Sabinens Zweifel setzte. Hinzukam, dass mir die physikalischen Constanten kein einwandfreies Bild lieferten. Zur Bemerkung Wallach's¹⁾, die eine eventuelle Richtigstellung enthalten soll, ist anzuführen, dass von mir bereits das Increment für den Dreiring bezw. für conjugirte doppelte Bindung hinzugerechnet wurde, was seinerzeit anzugeben vergessen wurde; übrigens bestätigen die Untersuchungen Wallach's²⁾ vollkommen meinen Befund. Es sei an dieser Stelle nur betont, dass ausser dem bereits von mir zuerst nachgewiesenen Increment in dem bicyclischen System des Tanacetons für das Sabinen noch zwei Incremente anzunehmen sind, die einmal herrühren von der semi-cyclischen Methylenbindung, alsdann auch von der doppelten Bindung, die in der Nähe des Dreirings steht. Weitere Mittheilungen hierüber sowie über die hohe Dispersion des Sabinens werden an anderer Stelle erfolgen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 347, 319.

²⁾ Ann. d. Chem. 350, 163.

Erst durch andere Versuche, über die noch zu berichten ist, konnte ich feststellen, dass das Sabinen bei richtiger Fractionirung einheitlicher Natur ist, sodass ich die früher erhaltenen Resultate bei der Invertirung und Aufspaltung u. s. w. von neuem in Angriff nahm, ohne befürchten zu müssen, nicht einheitliches Ausgangsmaterial vor mir zu haben.

a) Gelegentlich der Behandlung des Sabinens nach dem Acyilirungsverfahren von Bertram machte ich die Beobachtung, dass aus dem Sabinen mehr oder weniger Ester entstehen, je nach der Art der Einwirkung. So wurden z. B. 10 g Sabinen in 20 g Eisessig gelöst und zu dem Ganzen ca. 1 ccm 50-procentiger Schwefelsäure hinzugesetzt. Sofort stieg die Temperatur auf ca. 50°. Lässt man ca. 15 Minuten stehen und verarbeitet das Einwirkungsproduct, so erhält man ein Gemenge von niedrig siedendem Kohlenwasserstoff, der sich durch ein niedriges Volumgewicht auszeichnet, und ca. 30 pCt. Acetat, das im Vacuum unter 10 mm Druck bei ca. 115° siedet. Es wurde stets die Beobachtung gemacht, dass der Kohlenwasserstoff optisch-activ war, ein ausserordentlich niedriges Volumgewicht zeigte und bei nicht vorsichtigem Arbeiten auch die Terpinen-Reaction mit Beckmann'scher Mischung bezw. das Terpinennitrit ergab.

b) In einer zweiten Versuchsreihe wurde Sabinen nur der Einwirkung von Eisessig mehrere Tage hindurch überlassen. Auch hierbei stellte es sich heraus, dass Acetatbildung eintrat. Alle diese Untersuchungen wurden unternommen, um zu studiren einmal, ob sich die Elemente der Säuren an die semicyclische doppelte Bindung anlagern, oder ob der Dreiring gesprengt wird, oder ob schliesslich beide Reactionen zugleich eintreten. Bei allen diesen Reactionen habe ich nun gefunden, dass die semicyclische doppelte Bindung schwerer reagirt als der Dreiring gesprengt wird, aber auch schwerer reagirt als z. B. die doppelte Bindung in der Isopropenylgruppe und im Kern des Limonens. Schon diese Versuche, die ich nachher durch weitere ergänzen werde, zeigen, dass die semicyclische Bindung beim vorsichtigen Arbeiten schwerer addirt als die anderen erwähnten doppelten Bindungen.

c) Ein gleiches Resultat der Esterbildung wie mit organischen Säuren wurde mit anorganischen Säuren erhalten, so z. B. mit Halogenwasserstoffsäuren. 10 g Sabinen wurden mit wässriger Salzsäure 4—5 Stunden gut durchgeschüttelt, alsdann das Einwirkungsproduct ausgeäthert und im Vacuum destillirt. Um die ganze Menge Sabinen in den gechlorten Ester überzuführen, genügt jedoch diese Zeit nicht, sondern man erhält nach 4-stündigem Schütteln immer noch etwas Sabinen: die Hauptmenge destillirt jedoch von 90—115° unter 10 mm Druck, indem die letzten Antheile erstarren. Diese Fraction ist jedoch ein Gemenge und enthält neben einem Dihydrochlorid vom Schmp. 52°, Monochloride, $C_{10}H_{17}Cl$, die z. Th. semicyclisch sind. Also auch in diesem Falle wird die Salzsäure von der semicyclischen doppelten Bindung schwerer addirt als von doppelten Bindungen im Kern oder in der Seitenkette. Aus diesem Grunde muss die entgegengesetzte Ansicht Wallachs (a. a. O., S. 167) entschieden zurückgewiesen werden, abgesehen davon, dass

in allen diesen Fällen nur graduelle Unterschiede vorliegen können, die sogar unter verschiedenen Versuchsbedingungen wechseln können.

d) Aendert man die Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff in der Weise ab, dass man in absoluten Lösungsmitteln arbeitet, also unter ähnlichen Verhältnissen, wie Pinen in das wahre Bornylchlorid übergeführt wird, so erhält man folgende Resultate. 10 g Sabinen wurden in absolutem Aether gelöst und in letztere Lösung bei -18° trockne Salzsäure eingeleitet. Nach ca. zweistündigem Stehen wird das Ganze der Destillation im Vacuum unterworfen. Unter einem Druck von 10 mm siedet das Einwirkungsproduct von ca. $90-110^{\circ}$, indem ca. 70 pCt. von $105-110^{\circ}$ übergehen. Letztere Fraction erstarrte vollständig und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen Schmp. $53-54^{\circ}$ (Normalthermometer). Es lag ein Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, vor: $d_{20} = 1.08$, $n_D = 1.4862$, M.-R. = 55.6, während $C_{10}H_{18}Cl_2 = 55.9$ verlangt.

Die niedrige Fraction erstarrte z. Th. ebenfalls, enthält ausserdem aber noch Monochloride, die wiederum z. Th. noch semicyclisch zu sein scheinen. Dass dieses inactive Dihydrochlorid mit dem inzwischen veröffentlichten Wallach'schen Terpinendihydrochlorid vom Schmp. $51-52^{\circ}$ identisch ist, ist anzunehmen, doch muss dies erst durch weitere Versuche bestätigt werden, da grosse Vorsicht in dieser Beziehung geboten erscheint, wie der Fall mit dem Terpinendihydrochlorid lehrt, das Wallach, Kondakow, Tschugaeff usw. lange Zeit in den Händen gehabt haben, und das man für identisch mit dem Limonendihydrochlorid gehalten hat; erst in seiner letzten, oben erwähnten Arbeit macht Wallach auf deren Verschiedenheit aufmerksam.

e) Combinirt man eine organische Säure mit einer anorganischen, z. B. Eisessig mit Salzsäure, so erhält man ebenfalls ein hochsiedendes Dihydrochlorid, dessen Schmp. bei ca. 52° liegt. Es muss ebenfalls dahingestellt bleiben, ob diesem Dihydrochlorid noch hartnäckig Limonendihydrochlorid anhaftet. Da Wallach inzwischen denselben Versuch mit Sabinen angestellt hat und zu dem Resultate kommt, dass hier Terpinendihydrochlorid vorliegt, habe ich diese Reaction nicht weiter verfolgt. Es sei nur erwähnt, dass bei weitem nicht alles Sabinen in diesem Sinne reagirt, sondern dass auch hier Monochloride entstehen, die z. Th. eine semicyclische doppelte Bindung aufweisen.

f) Schliesslich sei erwähnt, dass alkoholische Schwefelsäure und wässrige Schwefelsäure mit dem Sabinen reagiren und primär Ester bilden, die sich aber sofort umsetzen und einen Kohlenwasserstoff abspalten, sodass man als Endresultat invertirtes Sabinen erhält, das im wesentlichen von $169-181^{\circ}$ siedet. Auch Wallach (a. a. O., S. 166) invertirt Sabinen mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler und erhält eine Fraction, die im wesentlichen von $173-179^{\circ}$ siedet, indem er aus dieser ebenfalls Terpinendihydrochlorid darstellte. »Eine vollständige Inactivirung des Sabinens war in dem angegebenen Zeitraume allerdings noch nicht erfolgt, denn der abdestillirte Kohlenwasserstoff zeigte noch Rechtsdrehung, die beim längeren Kochen mit Säuren aber immer mehr herabging.« Wallach hat demnach nur erkannt, dass sich bei diesen erwähnten Invertirungen Terpinen bildet, eine Thatsache.

die ich schon früher betont habe, und die für mich für die Constitutionsaufklärung des Sabinens durchaus unwesentlich war. Der Gang der Invertirung jedoch, sowie die Hauptproducte bei derselben wurden nicht erkannt, da alle angegebenen Mittel, auch die von mir erwähnten Invertirungen, die wichtigen Zwischenproducte nicht fassen lassen und die Terpene, die als Endreaction entstehen, nach den angegebenen Methoden zu schlecht zu trennen sind.

g) Erst die Invertirung mit Ameisensäure ergab im vorliegenden Falle Resultate, die erkennen liessen, wie der Mechanismus der Reaction vor sich gehen muss. 10 g Sabinen werden auf ca. -20° abgekühlt, alsdann aus einem Tropftrichter zu ca. 10 g Ameisensäure, die ihrerseits bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlt und mit einer Turbine umgerührt werden, langsam zutropfen gelassen, sodass die ganze Operation in ca. $\frac{1}{4}$ Stunde beendigt wird. Je besser man kühlt, desto besser ist die Ausbeute an Ester. Es bilden sich in dem Reactionsproduct zwei Schichten, von denen die eine Terpen darstellt. Das Ganze wird in Eiswasser gegossen, ausgeäthert, der Aether mit Soda gewaschen, alsdann abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Durch zweimalige Fractionirung erhält man bereits gute Trennung, soweit es auf diesem Wege überhaupt möglich ist.

Man gewinnt zwei Fractionen:

1. Sdp.₁₀ = 50—54°
2. Sdp.₁₀ = 102—106°.

Die zweite Fraction ergab bei der Analyse folgende Werthe:

0.0767 g Sbst.: 0.2048 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₂. Ber. C 72.53, H 9.89.
Gef. » 72.82, » 10.04.

Die Bestimmung der physikalischen Daten ergab: $\alpha_D = +14^{\circ} 15'$ (100 mm Rohr), $n_D = 1.4745$, $d_{20} = 0.975$, M.-R. = 52.45, ber. für Ester C₁₁H₁₈O₂ 52.1. Dass in der That ein Formiat vorlag, wurde durch die Verseifung bewiesen, indem in alkoholischer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Kalilauge eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht wurde.

Der hierbei sich ergebende Alkohol zeigte: Sdp.₁₁ = 93—96°, $d_{20} = 0.926$, $n_D = 1.48033$, M.-R. gef. 47.11, während sich für Alkohol C₁₀H₁₈O 47.13 berechnet, Pol. + 14°.

0.1166 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.9, H 11.70.
Gef. » 77.9, » 11.44.

Hieraus ergibt sich, dass bei der Behandlung des Sabinens mit Ameisensäure zweifellos das Formiat eines Alkohols C₁₀H₁₈O ent-

standen sein muss, indem sich demnach die Elemente der Ameisensäure entweder an die semicyclische, doppelte Bindung angelagert haben, oder indem der Dreiring aufgesprengt ist, oder schliesslich indem sowohl Anlagerung, als auch Aufsprengung stattfinden und gleichzeitig wiederum Abspaltung eines Moleküls Ameisensäure. Vorausgeschickt soll werden, dass ein Diformiat in wesentlichen Mengen bisher nicht nachgewiesen werden konnte; denn die bei nicht guter Kühlung entstandenen höchstsiedenden Fractionen ergaben nur etwas Di-terpen.

Zur Aufklärung der Constitution des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ wurde er mit Eisessig-Salzsäure behandelt, wobei ein Dihydrochlorid vom Schmp. $51-52^{\circ}$ erhalten wurde, also dasselbe Dihydrochlorid, das auch bei der Behandlung des Sabinens mit Eisessig-Chlorwasserstoff entsteht. Ich nehme vorläufig an, dass dieses Dihydrochlorid identisch mit dem Terpinendihydrochlorid ist. Nun ist von Biltz im Majoranöl¹⁾ »auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung«, wie Hr. Wallach (a. a. O., S. 169) sehr richtig bemerkt, ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ aufgefunden worden, von dem es zweifellos feststeht, dass er zum Theil aus dem α -Terpineol vom Schmp. 35° besteht, da er ein Glycerin liefert, das bei der Oxydation, wenn auch nur in geringer Ausbeute, das Ketolacton vom Schmp. 62° ergibt. Aus dem Glycerin dieses Alkohols wurde von Biltz ein Körper isolirt, der bei 129° schmilzt. Es wurde damals von Biltz als möglich hingestellt, dass dieses bei 129° schmelzende Glycerin identisch sei mit dem Glycerin aus dem Terpeneol vom Schmp. 35° . Das Glycerin, wie es ursprünglich aus dem Majoran-Terpeneol erhalten wird und das bei ca. 170° im Vacuum siedet, soll nach Wallach ebenso wie das unter einem Druck von 11 mm bei 175° siedende Glycerin aus dem Terpeneol des Ceylon-Cardamomenöls aus trockenem Chloroform umkrystallisirt bei $116-117^{\circ}$ bzw. $114-116^{\circ}$ schmelzen und Krystallwasser enthalten. Ich habe nun gefunden, dass der Alkohol $C_{10}H_{18}O$ aus obigem Formiat durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ebenfalls ein Glycerin liefert, das aus Chloroform zwar krystallisirt, aber Krystall-Chloroform in wechselnden Mengen enthält.

Das Glycerin des Alkohols aus dem Formiat zeigte: Sdp.₁₀ = $175-177^{\circ}$.

0.1036 g Sbst.: 0.2427 g CO_2 , 0.0972 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 63.80, H 10.60.

Gef. » 63.88, » 10.42.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 995 [1899].

Nach diesen Ergebnissen könnte man annehmen, dass der aus dem Sabinen synthetisch gewonnene Alkohol $C_{10}H_{18}O$ identisch ist mit dem »Origanol«, wie ich den zweiten Alkohol, der in Majoranöl (*Origanum Majorana* L.) neben dem α -Terpineol vom Schmp. 35° vorhanden ist, nennen will. Jedoch ist auf die Bildung des event. Terpinendihydrochlorids nichts zu geben, da bei der Einwirkung des Eisessig-Halogenwasserstoffs Umlagerungen eintreten können, die z. B. aus der Invertirung eines primär erhaltenen Terpens entstehen können. Andererseits könnte das Origanol dem Hauptproduct des synthetisch gewonnenen Alkohols beigemischt sein.

Dass in der That nicht das Terpinen ausschliesslich das primäre Wasserabspaltungsproduct des synthetisch gewonnenen Alkohols ist, wurde bewiesen durch die Destillation des synthetisch gewonnenen Formiat mit Chinolin; ca. 4 g Formiat wurden zu Chinolin, das in einem Siedekölbchen auf ca. 230° vorgewärmt war, auf einmal hinzugefügt. Es destillirte sofort ein Antheil über vom Sdp. $170-210^{\circ}$. Dieser Antheil wurde in Eiswasser gegossen, dem zur Entfernung des Chinolins etwas Schwefelsäure zugesetzt war. Nach der Ausätherung u. s. w. resultirte ein Terpen $C_{10}H_{16}$ von folgenden Eigenschaften:

Sdp. $174-177^{\circ}$, $d_{20} = 0.839$, $n_D = 1.4790$. Mol.-Ref. gef. 46.04, ber. für $C_{10}H_{16}$ $\rho = 45.24$, Pol. $+ 4^{\circ}12'$.

Dieses Terpen giebt die Terpinen-Reaction, wenn auch nur in schwachem Maasse. — Wird der Alkohol dagegen mit Phosphor-pentachlorid behandelt, so erhalten wir folgendes Resultat. 8.6 g Alkohol wurden tropfenweise zu 11.6 g Phosphor-pentachlorid, das in absolutem Petroläther suspendirt war, hinzugefügt. In der Kälte fand nur schwache Einwirkung statt, dagegen beim Erwärmen auf dem Wasserbade wurde allmählich sämmtliches Phosphor-pentachlorid in Reaction gebracht. Ich erwartete hierbei das Monochlorid $C_{10}H_{17}Cl$. An seiner Stelle wurde jedoch sofort ein Terpen $C_{10}H_{16}$ gewonnen, das im wesentlichen von $177-179^{\circ}$ siedete und $d_{20} = 0.8395$, $n_D = 1.4794$ und $\alpha_D = + 0^{\circ}10'$ (100 mm-Rohr) zeigte. Dieses Terpen gab starke Terpinenreaction.

Mit Carbanil konnte bisher weder aus dem synthetischen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, noch aus dem Origanol ein Phenylurethan erhalten werden. — Ueberhaupt scheint die Veresterung des künstlich gewonnenen Alkohols $C_{10}O_{18}O$ schwer vor sich zu gehen. 10 g Alkohol wurden mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid unter Hinzufügung von etwas Natriumacetat $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach weiterer Verarbeitung wurde der Alkohol fast unverändert wiedergewonnen, sodass nicht einmal Wasser abgespalten worden war. Letztere

Reaction würde nicht sehr für einen tertiären Alkohol sprechen, jedoch könnte eine event. an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Isopropylgruppe u. s. w. die Wasserabspaltung erschweren. Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung ergab bisher kein durchsichtiges Resultat in Hinsicht darauf, ob event. ein secundärer Alkohol vorliegt oder beigemengt ist.

Ueber die Constitution des künstlich erhaltenen Alkohols $C_{10}H_{18}O$ vergl. weiter unten.

3. Ueber eine neue Klasse von Terpenen, über ein Cyclopentadien, gewonnen durch Invertirung des Sabinens.

Fast bei allen oben unter a bis g angegebenen Versuchen ergab sich als Vorlauf oder als Hauptproduct ein Terpen, sei es, dass man anorganische oder organische Säuren oder beide zugleich auf Sabinen einwirken liess. Dass dieses Terpen mehr oder weniger Terpinen enthält, wurde bereits erwähnt. Jedoch stets zeigte das entstehende Terpen eine optische Activität, die bei der Behandlung mit den anorganischen Säuren oder mit organischen Säuren in der Wärme als Rechtsdrehung, wechselnd von ca. 7° bis ca. 12° , auftrat. Es musste demnach ein optisch-actives Terpen beigemengt sein, denn auch bei tagelangem Kochen mit den einzelnen Säuren blieb noch die Rechtsdrehung bestehen. Es hat zahlreicher Versuchsreihen bedurft, ehe die Natur dieses Terpens festgestellt wurde. Auch in diesem Falle war es die Behandlung mit Ameisensäure, die Aufschluss ergab. Wie oben erwähnt, erhält man bei letzterer im wesentlichen fast zu gleichen Theilen ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das unter 10 mm Druck bei $50-54^{\circ}$ siedete und folgende Eigenschaften zeigte: Sdp. $169-173^{\circ}$, $d_4^{20} = 0.829-0.831$, $\alpha_D = +13-14^{\circ}$ (100 mm-Rohr), $n_D = 1.470$. Wegen des niedrigen Siedepunkts könnte man annehmen, dass event. noch Sabinen vorläge, jedoch alle angestellten Versuche ergaben ein negatives Resultat, zumal da die Behandlung mit Ameisensäure keine Spur mehr von Formiat lieferte. Man könnte ferner wegen des geringen Volumgewichts vermuthen, dass das semicyclische Sabinen in ein ringungesättigtes Thujen umgewandelt wäre; dagegen spricht jedoch einmal der hohe Siedepunkt (die Thujene sieden bei $150-154^{\circ}$), andererseits der hohe Brechungsexponent (die Thujene haben ca. $n_D = 1.450$); hiernach ist ein bicyclisches Terpen ausgeschlossen. Auf ein monocyclisches Terpen mit zwei doppelten Bindungen deutet auch die Molekularrefraction hin, indem sich aus obigen Daten diese zu 45.71 berechnet, während $C_{10}H_{16}$ $\frac{1}{2}$ 45.24 verlangt. Es liegt demnach zweifellos ein monocyclisches Terpen mit zwei doppelten Bindungen vor, da ein olefinisches wegen der physikalischen Daten ausge-

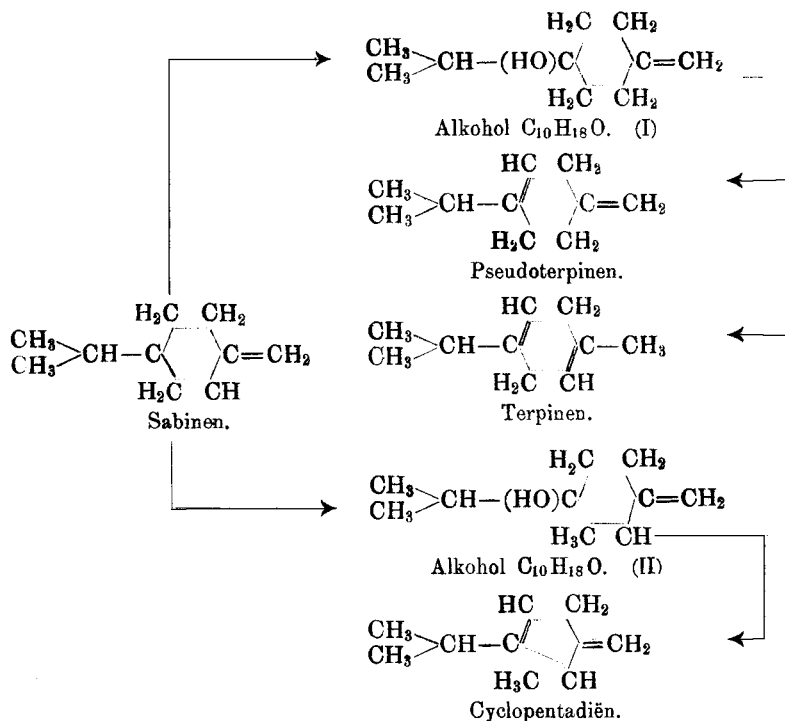
geschlossen ist. Vergleichen wir nun die Daten, namentlich das Volumgewicht, mit denen der bisher bekannten monocyclischen Terpene, der Menthadiene, so fällt das ausserordentlich niedrige Volumgewicht auf, da kein einziges Terpen d_{20} unter 0.84 zeigt. Es ist demnach zweifellos, dass auch das vorliegende, durch Invertirung des Sabinens gewonnene Terpen kein Hexamethylen-Terpen ist, sondern ein Pentamethylen-Abkömmling. Bei der Einwirkung der Ameisensäure auf Sabinen ist der Dreiring gesprengt worden, und zwar wahrscheinlich in demselben Sinne, wie ich es bei der Aufklärung der Constitution des Isothujons für den Uebergang des Thujons in letzteres nachgewiesen habe.

Um diese Ansicht zu erhärten, musste eine ganze Reihe von Versuchen zunächst in Angriff genommen werden. In allererster Reihe musste festgestellt werden, ob sich die Ameisensäure zuerst an die doppelte Bindung anlagert oder zuerst den Dreiring sprengt oder schliesslich beides zugleich thut. Bei der Behandlung des Camphens, dem zweifellos eine semicyclische, doppelte Bindung zukommt, wurde nun bei analoger Behandlung mit Ameisensäure in nennenswerther Weise von mir kein Formiat gewonnen; erst nach Zusatz von etwas anorganischer Säure resultirte hierbei nach dem Bertram'schen Verfahren Isobornylformiat, aber auch erst bei höherer Temperatur. Pseudo-(β -)Phellandren¹⁾ giebt ebenfalls nur geringe Mengen an Formiat. Demnach scheint es so, als ob die Ameisensäure sich an die semicyclische doppelte Bindung des Sabinens in der Kälte nicht anlagern sollte, sondern dass der Dreiring aufgesprengt werde. Zur zweiten Versuchsreihe, ob letzteres der Fall sei, wurde das Tanaceton in der Kälte mit Ameisensäure behandelt, jedoch letzteres unverändert wiedergewonnen, dagegen liefert das bicyclische Pinen, das einen Vierring enthält, unter Sprengung des Vierrings z. Th. Terpinylformiat. Dass das Tanaceton unverändert bleibt, kann darauf beruhen, dass die Carbonylgruppe entfernter vom Dreiring steht, als die doppelte Bindung im Sabinen.

Nach allen diesen Versuchen nehme ich vorläufig an, dass die semicyclische doppelte Bindung des Sabinens bei der Behandlung des

¹⁾ Hr. Wallach (Ann. d. Chem. 343, 28) schlägt für den von mir eingeführten Namen Pseudo- »Methen-« vor, indem er angiebt, dass die Pseudo-terpene wirkliche Terpene sind. Letzteres ist von mir auch nie und nirgends bestritten worden, sondern der Begriff Pseudo- erhält erst Sinn durch den zweiten hinzugefügten Begriff, wie Limonen, Phellandren u. s. w. Erst alsdann ist das Pseudo-Limonen u. s. w. kein wahres Limonen u. s. w. Die Bezeichnung Pseudo- hat auch sonst zu Missverständnissen keinen Anlass gegeben und sich eingeführt; eine Namenänderung scheint daher überflüssig.

Letzteren mit Ameisensäure intact bleibt, und dass der Dreiring aufgesprengt wird. Wir haben hierbei folgende Möglichkeiten:



Wird dagegen die semicyclische doppelte Bindung in den Kern verlegt, unter Anlagerung und Abspaltung von Ameisensäure, so sind die Formeln entsprechend zu ändern. Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (I) müsste optisch inactiv sein, während das natürlich vorkommende Origanol optisch activ ist. Es liegen nun für den erhaltenen Alkohol die Verhältnisse wahrscheinlich so, dass ein Gemenge von Alkoholen der Constitution I und II vorliegt, bezw. mit einem solchen der entsprechenden ringungesättigten Alkohole; arbeitet man in der Kälte unter allen Vorsichtsmaassregeln, so dürfte im wesentlichen das Formiat des Cyclopentenols (II) entstehen, da letzteres, mit Chinolin destillirt, das charakteristische Terpen mit dem niedrigen Volumgewicht 0.83 liefert. Die Bildung des Terpinendihydrochlorids vom Schmp. 51—52° darf für uns nicht maassgebend sein für die Annahme eines Sechsrings I in dem Alkohol, da sehr wohl aus einem Cyclopentenol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ durch Ringerweiterung ein Sechsering entstehen könnte und secundär Terpinendihydrochlorid gebildet würde. In der That giebt ja auch, wie oben erwähnt, der synthetisch erhaltene Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, mit Phosphor-

pentachlorid behandelt, nur wenig von dem Terpen mit dem niedrigen Volumgewicht, dagegen hauptsächlich Terpinen.

Weitere Versuche müssen vor allen Dingen entscheiden, welche Constitution dem synthetisch erhaltenen Terpen mit dem niedrigen Volumgewicht (0.83) zukommt. Die letzte Publication Wallach's veranlasst mich, die bisher gewonnenen Resultate schon jetzt mitzutheilen. Die weiteren Einwürfe Wallach's werden an anderer Stelle ausführlich erörtert werden. Hier sei wegen der grossen Wichtigkeit der Frage und um Irrthümer zu vermeiden, nur noch Folgendes nachgetragen.

4. Ueber den Siedepunkt des Dipentens.

Hr. Wallach (a. a. O., S. 150) fühlt sich veranlasst, auf eine Angabe in meinem Werk¹⁾ näher einzugehen, und hält daran fest, dass das Dipenten einen höheren Siedepunkt zeigt, als ich ihm zuschreibe. Es handelt sich im wesentlichen darum, den Begriff des Dipentens festzulegen. Bezeichnen wir mit Dipenten ein Terpen, das chemisch identisch mit dem activen Limonen ist und sich von dem Letzteren nur durch seine Inactivität unterscheidet, so könnten wir im Dipenten ein racemisches Limonen oder aber ein Gemenge von *d*- und *l*-Limonen vor uns haben. Es soll dahingestellt bleiben, ob Racemie vorliegt oder ein Gemenge, eine Frage, die nur unter Heranziehung physikalischer Constanten entschieden werden kann, da in den Producten aus den chemischen Derivaten des Dipentens zweifellos Racemie vorliegt, die ja nicht ohne weiteres verlangt, dass auch das Dipenten selbst racemisch zu sein braucht. Sicherlich aber muss, ob Dipenten racemisches Limonen ist oder nur ein Gemenge von *d*- und *l*-Limonen darstellt, unter allen Umständen nach allen unseren Erfahrungen, soweit sie über jeden Zweifel erhaben sind, der Siedepunkt des Dipentens da liegen, wo jener des activen Limonens liegt, also bei 174—175° und nicht, wie Wallach für das synthetische »reine« Dipenten festgestellt hat, bei ca. 178—180°. Dieser Siedepunkt wird auch nicht, wie Hr. Wallach angiebt, für Dipenten, aus Kautschuk gewonnen, gefunden, sondern wie von Schimmel & Co.²⁾ angegeben, ein Siedepunkt von 175—176°.

Hr. Wallach giebt den Sdp. 178—180° für sein synthetisches Dipenten an, das gewonnen wurde aus Limonendihydrochlorid und Anilin. Da bei dieser Darstellungsweise die Chlorwasserstoff-Abspaltung jedoch nicht in einem einzigen Sinne vor sich zu gehen braucht, sondern in verschiedenem Sinne erfolgen kann, so dürfte schon aus

¹⁾ Handb. der äther. Oele, Bd. II, S. 309.

²⁾ Gildemeister und Hoffmann, Aether. Oele, S. 174.

diesem Grunde das synthetische Dipenten als reine Verbindung in Zweifel zu ziehen sein. In der That haben unter anderem Tilden und Williams¹⁾ bereits nachgewiesen, dass hierbei ausser Dipenten noch andere Kohlenwasserstoffe, wie Terpinen, Terpinolen u. s. w., entstehen. Diese Methode der Salzsäure-Abspaltung mittels Anilin eignet sich daher nach meiner Meinung nicht dazu, ein chemisch reines Derivat zu erhalten, wenn die Salzsäure-Abspaltung in verschiedenem Sinne vor sich gehen kann. Dass es ein Pseudolimonen giebt, wie Hr. Wallach für sein Dipenten annimmt, habe ich schon früher hinreichend betont; dieser Kohlenwasserstoff hat aber mit dem Dipenten = *i*-Limonen nichts zu thun, da ich in meinem Werk das Dipenten nur als solches aufgefasst habe und Hr. Wallach seinen Kohlenwasserstoff als rein hingestellt hat.

Da das Dipenten des Hrn. Wallach bereits von anderer Seite als nicht reine Verbindung charakterisirt war, hatte ich also auch nicht nöthig, für Angaben in meinem Werk neue Versuche anzustellen. Es muss nunmehr, um die Zweifel zu zerstreuen, von neuem untersucht werden, was es für eine Bewandniss mit dem Wallach'schen »Dipenten« hat.

Berlin, Anfang December 1906.

706. F. Foerster und F. Blankenberg: Ueber Cuprosulfat.

[Aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 13. December 1906.)

Berzelius giebt in seinem Lehrbuche an²⁾, dass bei der seiner Zeit üblichen Bereitungsweise von Kupfervitriol — wiederholtes Rösten von Kupfer mit Schwefel und Auslaugen des dabei mit Kupfersulfat sich überziehenden Kupfers — die erhaltene warme, wässrige Lösung nach Bischoff's Versuchen eine kleine Portion schwefelsaures Kupferoxydul theils aufgelöst, theils aufgeschlämmt enthält, und dass dieses sich nach und nach unter Absetzung von metallischem Kupfer in Oxydsalz verwandelt.

Die hier beschriebenen Erscheinungen, durch welche die Existenzmöglichkeit von Cuprosulfat in Cuprisulfatlösungen dargethan ist, sind in der neueren Zeit von verschiedenen, zum Theil die Vorgänge bei der Elektrolyse von Kupfersulfat betreffenden Gesichtspunkten aus

¹⁾ Journ. chem. Soc. 63, 292; Chem. Centralblatt 1892, I, 73; 1893, I, 533.

²⁾ 4. Aufl. 4, 562 [1836].