

## Fortschritte auf den Gebieten der ätherischen Öle und der Terpenchemie in den Jahren 1924 und 1925.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz bei Leipzig<sup>1)</sup>.

(Eingeg. am 12. Dezember 1926.)

In dem folgenden Bericht sind die Ergebnisse der zahlreichen Veröffentlichungen auf dem Gebiete der ätherischen Öle und der Terpenchemie in folgenden Kapiteln zusammengefaßt:

1. Darstellungsverfahren von ätherischen Ölen und natürlichen Riechstoffen.
2. Untersuchungsmethoden.
3. Chemisches (mit einer Zusammenstellung der Patentschriften am Schluß).
4. Ätherische Öle.
  - a) Untersuchungen bisher noch nicht dargestellter oder untersuchter Öle,
  - b) Untersuchungen bereits bekannter und zum Teil untersuchter Öle,
  - c) Verfälschungen.
5. Verschiedenes.

Besonders hervorgehoben seien die Veröffentlichungen über Sylvestren, das neue Terpen Dipren, die Synthese des Bisabolens, die Konstitutionsermittlung des Camphorens, über Azulen und seine Entstehung im Braunkohlengeneratorleer, über Verbenon, über die Verfahren zur Gewinnung von Nerolidol, Farnesol, Zimtalkohol, Menthol, Borneol, Isoborneol, Vanillin (auf elektrolytischem Wege), Cyclopentadecanon und Thymol. — Verhältnismäßig zahlreich sind die in den Berichtsjahren veröffentlichten Arbeiten (etwa 57) über bisher noch nicht dargestellte oder untersuchte ätherische Öle. Erneut und ergänzend wurde über etwa 27 bereits bekannte und zum Teil untersuchte Öle berichtet. — Das Kapitel Verfälschungen zeigt, was auf diesem Gebiete immer noch geleistet wird, und wie wichtig und unerläßlich eine ständige Kontrolle der auf den Markt kommenden ätherischen Öle und Riechstoffe ist.

### 1. Verfahren zur Gewinnung von ätherischen Ölen und natürlichen Riechstoffen.

Einen Mikro-Destillationsapparat, der kleine Mengen zu destillieren gestattet, hat H. Leffmann<sup>2)</sup> konstruiert.

In Italien wird heute ein Teil des Citronenöles mit Hilfe von maschinellen Verfahren gewonnen. Die hauptsächlichsten dabei zur Anwendung kommenden Verfahren bzw. Maschinen sind folgende<sup>3)</sup>: 1. Die „Zona“ ist eine primitive Maschine, die aus einem mit der Hand zu bedienenden Hebel besteht. Mit diesem preßt man die vorbereitete Citronenschale in einen Schwamm, ähnlich wie beim Pressen mit der Hand. Die Qualität des gewonnenen Öles soll gut sein. — 2. Die in Palermo erfundene „Verdi-Maschine“ besteht aus einem mit feinen Zähnen versehenen Rade, das sich in einer ebenfalls mit Zähnen versehenen Umkleidung dreht. Die Citronen werden zwischen Umkleidung und Rad in eine rollende Bewegung versetzt, wobei das ätherische Öl ausgepreßt wird. Gleichzeitig

spült ein Wasserstrahl das austretende Öl in einen Behälter, aus dem man es mit einem Schwamm von der Flüssigkeit abschöpft. Bei diesem Verfahren müssen jedesmal gleichgroße Citronen verwendet werden. Gewöhnlich besteht eine Anlage aus fünf Maschinen, die für fünf verschiedene Fruchtgrößen passen. Mitunter trennt man das Öl auch durch Zentrifugieren von der wäßrigen Flüssigkeit. Die Methode hat den Nachteil, daß sich Bestandteile des Öles (z. B. Citral) in Wasser lösen, und daß die Berührung mit Wasser die Qualität des Öles sehr verschlechtert. — 3. Die „Vinci-Maschine“, die man in Messina zuerst anwandte, ähnelt im Prinzip der Verdi-Maschine. Die Früchte brauchen ihrer Größe nach nicht ausgesucht zu werden, jedoch zerreißen bei der Verarbeitung etwa 20 %, was auch einen Verlust bedeutet. Das gewonnene Gemisch von Wasser und Öl wird mit einem Zentrifugator in die Bestandteile getrennt. — 4. Nach einem von Bennett ausgearbeiteten Verfahren zerquetscht man die Citronen zwischen schweren Rollen, so daß Saft und ätherisches Öl gleichzeitig ausgepreßt werden. Aus der gewonnenen Flüssigkeit erhält man das Öl durch Zentrifugieren. Die Ausbeute ist gering, die Qualität des Öles aber angeblich gut. Dieses Verfahren soll sich auf die Dauer nicht bewährt haben und darum kaum angewandt werden. — 5. Eine „Macchina sfumatrice“, welche die Nachteile aller übrigen Verfahren nicht mehr aufweist, hat G. Ajon konstruiert. Die Maschine ist so eingerichtet, daß die von der Pulpa befreiten Citronenschalen, zwischen zwei gespannten, verhältnismäßig weitmaschigen (Draht-) Netzen in eine rotierende Bewegung versetzt, zusammengedrückt und ausgepreßt werden können. Das ausgepreßte Öl wird, soweit es nicht freiwillig abfließt, durch dicke Schwämme von den Fruchtschalen entfernt. Dieses Verfahren soll ein erstklassiges Öl mit guter Ausbeute liefern.

Lindet und Fondard<sup>4)</sup> stellten fest, daß fein zerriebene Rosen- und Jasminblütenblätter bei der Extraktion mit Petroläther 33 % mehr ätherisches Öl als die ganzen Blütenblätter lieferten. Wenn man bei dem Enfleurageverfahren das Öl oder Fett durch gepulverte Holzkohle ersetzte und die mit dem Duftstoff gesättigte Holzkohle mit Petroläther auszog, dann wurde die Ausbeute an ätherischem Öl (bei Jasmin) um 20 % gesteigert.

Nach Lautier Fils<sup>5)</sup> gewinnt man aus Blüten, Blättern und anderen Pflanzenteilen den Riechstoff, indem man vor der Extraktion mittels hygroskopischer, auf das Parfüm nicht einwirkender Stoffe (wasserfreiem Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat) das Wasser aus den Pflanzenstoffen entfernt.

Um die Geschmacks- und Riechstoffe aus Pflanzen, Blüten und Früchten zu gewinnen, behandelt

<sup>1)</sup> Bericht über die Jahre 1918 bis 1923 s. Ztschr. angew. Chem. 38, 105, 127, 285 [1925].

<sup>2)</sup> Amer. Journ. Pharmac. 96, 506 [1924].

<sup>3)</sup> Ber. Schimmel 1926, 46; 1924, 40.

<sup>4)</sup> Compt. rend. Acad. Agr. France 1924, 169; Chim. et Ind. 12, 724 [1924].

<sup>5)</sup> Franz. Pat. 584 273 v. 15. 10. 1923.

E. Foray<sup>6)</sup> die Vegetabilien mit den Dämpfen oder Flüssigkeiten von Äthern und mischt die gewonnenen Extrakte mit festen Stoffen.

Nach A. N. Srivastava<sup>7)</sup> verwendet man in Indien zur Gewinnung von Riechstoffen nach dem Enflourageverfahren sogenannte Fixativ-Cremes. Zur Herstellung solcher Cremes mischt man Sandelholzöl, Benzylbenzoat und andere geeignete Fixierungsmittel unter Erwärmen mit 20 bis 25% gebleichten weißen Paraffins, das zuvor mit 90%igem Alkohol ausgezogen wurde. Eine solche Fixativ-Creme soll viel mehr Riechstoffe absorbieren als Fett.

## 2. Untersuchungsmethoden.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an ätherischem Öl in kleinen Mengen besteht nach O. Dafert<sup>8)</sup> im wesentlichen darin, daß man das Öl der Droge mit Wasserdampf in ein graduiertes Röhrchen, ähnlich den für die Untersuchung des Fettgehalts der Milch verwendeten Butyrometern, übertreibt und dann durch Zentrifugieren vom Wasser trennt. Vorausgesetzt wird, daß die Dichte des in Wasser unlöslichen Öls kleiner als 1 ist. — W. Schut<sup>9)</sup> empfiehlt zur Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen eine Methode, nach der man einen ätherischen Auszug herstellt und durch Vergleich der mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Färbungen mit einer Standardlösung den Ölgehalt bestimmt. Nach einem zweiten gravimetrischen Verfahren desselben Verfassers ermittelt man den beim Erhitzen auf 150° verbleibenden Rückstand des ätherischen Auszugs.

Morvilles und Meesemaeker<sup>10)</sup> bestimmten den Gehalt der Senfsamen an Allylsenfölen nach einer jodometrischen Methode. Dieses schnell ausführbare Verfahren gab ebenso gute Resultate wie die Methoden mit Silbernitrat von Carpentier-Volhard und von Denigès. — Mit Hilfe der Allylthioharnstoff- und der Phenylhydrazinreaktion wies A. Pietschmann<sup>11)</sup> im Destillate Senföle führen der Pflanzen Senföle auf mikrochemischem Wege nach.

Den Wassergehalt einiger ätherischer Öle bestimmte L. S. Glichitch<sup>12)</sup>, indem er sie mit reinem getrockneten Xylol wiederholt destillierte. Es wurden keine absolut genauen, aber untereinander vergleichbare Werte erhalten.

Ein Verfahren von L. Reti<sup>13)</sup> zur Phenolbestimmung in ätherischen Ölen bei kleinen Substanzmengen gründet sich auf den von Gilde-meister zuerst beschriebenen Weg (Ausschütteln der Öle mit verdünnter Natronlauge). In einem dem Gerberschen Butyrometer nachgebildeten Apparat wird 1 ccm Öl mit 5- oder 3%iger Natronlauge gut gemischt und hierauf drei Minuten lang zentrifugiert. — E. Sage und G. Dalton<sup>14)</sup> bestimmen den Gehalt spanischer Thymianöle an Thymol und Carvacrol, indem sie das Phenolgemisch durch Ausschütteln mit 4%iger Natriumhydroxydlösung aus dem Öle isolieren und den Erstarrungspunkt des Gemisches feststellen. Mit einer von den Verfassern aufgestellten Erstarrungs-

punktskurve für Thymol- und Carvacrolgemische werden die gesuchten Werte ermittelt. — L. S. Glichitch<sup>15)</sup> empfiehlt, bei der Eugenolbestimmung von Zimtblätterölen mit geringem Eugenolgehalt mittels Natronlauge zu dem alkalischen Gemisch noch Petroläther zu geben.

Zimtaldehyd und auch Pulegon lassen sich nach G. Romeo und E. d'Amico mittels der von Romeo ursprünglich für die Citralbestimmung angegebenen Methode genau bestimmen<sup>16)</sup>. Das Verfahren beruht darauf, daß der Aldehyd oder das Keton mit einer Lösung von saurem oder neutralem Natriumsulfit unter Bildung von aldehyd-(keton)-trihydrotrisulfonsaurem Natrium reagieren.

L. G. Radcliffe und E. H. Sharples<sup>17)</sup> prüften die bis jetzt bekannten Bestimmungsmethoden von Vanillin, Piperonal und Cumarin nach und gelangten dabei zu folgenden Gesamtergebnissen: Zur Bestimmung von Vanillin, sei es in Handelswaren oder in Gemischen mit Piperonal oder Cumarin, ist die Methode von Phillips<sup>18)</sup> am genauesten und zuverlässigsten für technische Zwecke. Sind keine Verfälschungen vorhanden, so ist das weniger langwierige Verfahren der Titration mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung anwendbar. Cumarin bestimmt man am besten nach dem Verfahren von Obermayer<sup>19)</sup>, vorausgesetzt, daß keine mit Dampf flüchtigen und mit Kaliumpermanganat oxydierbaren Substanzen zugegen sind. In Gegenwart von Vanillin ermittelt man den Cumaringehalt am besten nach dem Verfahren von Winton und Bailey<sup>20)</sup>. Sind nur Vanillin und Piperonal zugegen, dann ist Doherty's<sup>21)</sup> Vanillinbestimmungsmethode wahrscheinlich die beste.

Durch längere Zeit fortgesetzte Vergleiche mit der Resorcinmethode stellten Schimmel & Co.<sup>22)</sup> fest, daß die von C. Kleber und W. v. Rechenberg<sup>23)</sup> ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Eucalyptols in Eucalyptusölen mit Hilfe des Erstarrungspunktes praktisch brauchbar ist. Vorzugsweise gilt dies für die Öle von der Art des Eucalyptus-Globulus-Öls. Schimmel & Co. haben auf Grund der von Kleber und v. Rechenberg angegebenen Tabelle eine graphische Darstellung angefertigt, die ohne weiteres das Ablesen des Cineolgehaltes ermöglicht. — Hinsichtlich der Resorcinmethode zur Bestimmung von Eucalyptol bemerken Schimmel & Co., daß sie schon seit Jahren das Cineol meist nur noch als feste Resorcinverbindung abscheiden, letztere dann zersetzen und das Cineol dem Volumen nach bestimmen. Auf diese Weise erhält man bei einiger Übung zuverlässige Resultate.

Eine Methode, nach der Verfälschungen von Terpentinsöl mit Benzol annähernd quantitativ bestimmt werden können, haben J. Pritzker und R. Jungkuntz<sup>24)</sup> ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der 1903 von K. A. Hofmann und F. Höchtlern gemachten Beobachtung, daß ammoniakalische

<sup>15)</sup> Les Parfums de France 1924, 66.

<sup>16)</sup> Annali Chim. appl. 15, 320 [1925]; vgl. Gilde-meister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. Bd. III S. 36.

<sup>17)</sup> Perfum. Record 15, 396, 439 [1924]; 16, 20, 51, 197, 271, 353 [1925]. <sup>18)</sup> Analyst 48, 367 [1923].

<sup>19)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 52, 172 [1913].

<sup>20)</sup> Pharm. Journ. 75, 476 [1905].

<sup>21)</sup> Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 47, 157 [1914].

<sup>22)</sup> Ber. Schimmel 1926, 51.

<sup>23)</sup> Journ. prakt. Chem. II. 101, 171 [1921].

<sup>24)</sup> Chem.-Ztg. 48, 455 [1924].

<sup>6)</sup> Franz. Pat. 29 045 v. 26. 4. 1924; Zusatz zu Franz. Pat. 580 431. <sup>7)</sup> Perfum. Record 16, 5 [1925].

<sup>8)</sup> Ztschr. landwirtsch. Versuchswesen in Deutschösterreich 1923, S. 105. <sup>9)</sup> Chem. Weekbl. 22, 344 [1925].

<sup>10)</sup> Journ. Pharm. Chim. VII. 30, 236 [1924].

<sup>11)</sup> Mikrochemie 2, 33 [1924].

<sup>12)</sup> Les Parfums de France 1925, 351.

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. 59, 306 [1925].

<sup>14)</sup> Perfum. Record 15, 345 [1924].

Nickelcyanürlösungen mit Benzol oder benzolhaltigen Substanzen eine amorphe Verbindung der Formel  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  abscheiden. — In Mischungen von Terpentingöl mit 5 bis 50 % Benzol fanden Pritzker und Jungkumz um 5 bis 7 % zu niedrige Werte für Benzol. Demnach gibt die Methode, deren Genauigkeit sich nicht weiter verbessern ließ, nur den Mindestzusatz von Benzol in Terpentingöl an.

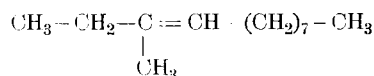
Im Laufe der letzten Jahre wurden eine Reihe von Vorschlägen zur Verbesserung der Methoden zum Nachweis von Phthalsäurediäthylester gemacht. J. A. Handy und L. F. Hoyt<sup>25)</sup> wiesen in Übereinstimmung mit Leffmann<sup>26)</sup> nach, daß sich von den verschiedenen Methoden nur das Verfahren von Andrew<sup>27)</sup> bewährt hat. — Nach H. Thoms<sup>28)</sup> ist zum Nachweis von Phthalsäurediäthylester in ätherischen Ölen das Fluoresceinverfahren nur in beschränktem Maße anwendbar, da Resorcin sich mit vielen Phenolen ebenfalls unter Bildung fluoreszierender Kondensationsprodukte vereinigt. Bei Anis-, Kümmel-, Zimt- und Lavendelöl empfiehlt der Verfasser zum Nachweis von größeren Mengen Phthalsäureäthylester ein Verfahren mittels Resorcin (Fluoreszenz). — Nach S. Levinson<sup>29)</sup> ist die Resorcinprobe zum Nachweis von Diäthylphthalat in einer von ihm abgeänderten Form sowohl in positiven als auch negativen Fällen zuverlässig.

Schließlich geben F. Breithut und P. M. Apfelbaum<sup>30)</sup> eine Methode zum Nachweis von Diäthylphthalat in Alkohol und Parfümmischungen an, bei der man durch den Nachweis von Phenolphthalein die Gegenwart von Diäthylphthalat in dem Parfüm erkennt.

### 3. Chemisches.

#### Acyelische Kohlenwasserstoffe.

**3-Methyldodecen-(3)**,  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ . Gewinnung: H. Thoms und B. Ambrus<sup>31)</sup> gewannen die Verbindung



(Sdp. 105 bis 107° [12 mm]), eine farblose, schwach gewürzig riechende Flüssigkeit, durch Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid aus Methyläthylnonylcarbinol  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}$ . Letzteres (Sdp. 131 bis 133° [13 mm]), gewürzig riechend, wurde mittels der Grignardschen Reaktion aus Methylnonylketon dargestellt.

**4-Methyltridecen-(4)**,  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ . Gewinnung: Von Thoms und Ambrus<sup>31)</sup> durch Wasserabspaltung aus Methyl-*n*-propylnonylcarbinol  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$  (Sdp. 145° [14 mm]), einer schwach gewürzig riechenden Flüssigkeit, die aus Methylnonylketon erhalten wurde.

Eigenschaften: 4-Methyltridecen-(4) (Sdp. 115 bis 117° [10 mm]) war eine farblose, schwach gewürzig riechende Flüssigkeit, die bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung Pelargonsäure ergab.

**2,3-Dimethyldodecen-(3)**,  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ . Gewinnung: Von Thoms und Ambrus<sup>31)</sup> durch Erhitzen von Methylisopropylnonylcarbinol  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$  (Sdp. 140 bis 142° [14 mm]) — aus Methylnonylketon erhalten — mit 60%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

<sup>25)</sup> Journ. Amer. pharmac. Assoc. **14**, 219 [1925].

<sup>26)</sup> Amer. Journ. Pharmac. **96**, 503 [1924].

<sup>27)</sup> Journ. ind. eng. Chem. **15**, 838 [1923].

<sup>28)</sup> Apoth.-Ztg. **40**, 196 [1925].

<sup>29)</sup> Journ. ind. eng. Chem. **17**, 929 [1925].

<sup>30)</sup> Ebenda **17**, 534 [1925].

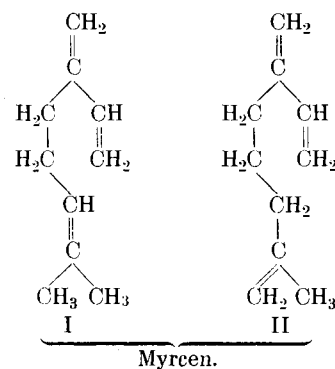
<sup>31)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **263**, 264 [1925].

Eigenschaften: Der Kohlenwasserstoff (Sdp. 116 bis 122° [13 mm]) gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pelargonsäure.

**Ocimen**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ . Derivate: Durch Oxydation von Alloocimen in trockenem Aceton bei 0° mit Kaliumpermanganat gewann C. J. Enklaar<sup>32)</sup> ein ungesättigtes Alloocimenoxyd, wahrscheinlich von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  (Sdp. 105° [13 mm]). Die harzig riechende, neutrale Substanz wurde von ammoniakalischer Silberoxydlösung, von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und von verdünnter Chromsäure beim Erhitzen oxydiert. — Ocimen gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 56° eine Säure, die durch ein in Rauten kristallisierendes Bleisalz gekennzeichnet war. Die Oxydation von Ocimen mit wäßriger Permanganatlösung bei 50 bis 70° lieferte Oxalsäure und eine andere, noch nicht identifizierte Säure, deren Bariumsalz in verdünnter Essigsäure unlöslich war.

Nachweis: Nach Enklaar kann die Oxydation mit Permanganat in Aceton zum Nachweis von Ocimen dienen. Myrcen lieferte, in gleicher Weise oxydiert, eine Säure mit einem in kleinen Nadeln kristallisierenden Bleisalz. Bei der Oxydation von Myrcen- und Ocimengemischen nahm das gewonnene Bleisalz schon bei Anwesenheit von 5 % Myrcen die Formen des für Myrcen charakteristischen Bleisalzes (Nadeln) an. Sogar 1 % Myrcen war auf diese Weise in dem Myrcen-Ocimen-Gemisch durch die veränderte Form des Bleisalzes nachzuweisen. Auf Grund dieser Reaktion nimmt Enklaar an, daß im Öle von *Ocimum basilicum*, Varietät *selasih besar* (aus Java), nur Ocimen und kein Myrcen vorkommt.

**Myrcen**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ . Konstitution: Durch Ozonisation des Myrcens stellten L. Ruzicka und M. Stoll<sup>33)</sup> fest, daß dieser Kohlenwasserstoff, bekanntlich ein Gemisch der beiden Isomeren I und II, in der Hauptsache der Formel I entspricht.



#### Aromatische Kohlenwasserstoffe.

**p-Cymol**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ . Gewinnung: F. G. Austerweil und L. Peufaillit<sup>34)</sup> gewannen *p*-Cymol aus monocyclischen Terpenen, indem sie diese mit Schwefel in Gegenwart von substituiertem Harnstoff oder von Guanidinderivaten als Katalysator erhitzen. Z. B. erhitze man 100 g Dipenten 4 bis 5 Stunden lang unter Rückfluß auf 160 bis 185° mit 25 g Schwefel und 3 g Thio-carbanilid. Die Ausbeute an Rohcymol betrug 62 g.

Über einige neue Synthesen des *p*-Cymols, bei denen Isopropylalkohol das Ausgangsmaterial bildet, berichtet L. Bert<sup>35)</sup>. Das eine Verfahren beruht darauf, daß man die Magnesiumverbindung des *p*-Bromtoluols mit frisch hergestelltem Diisopropylsulfat in der Wärme be-

<sup>32)</sup> Chem. Weekbl. **21**, Nr. 9 [1924].

<sup>33)</sup> Helv. chim. Acta **7**, 271 [1924].

<sup>34)</sup> Engl. Pat. 206 848 vom 8. 11. 1923.

<sup>35)</sup> Bull. Soc. Chim. IV. **37**, 1252 [1925].

handelt. Man erhält 10 % der Theorie an *p*-Cymol. — Eih anderer Weg — Kondensation von *p*-Isopropylphenylmagnesiumbromid (aus *p*-Bromcumol und Magnesium erhalten) mit Dimethylsulfat — lieferte ebenfalls nur eine geringe Ausbeute (12 %) an *p*-Cymol. — Hingegen führte die Synthese über Cuminylmagnesiumchlorid, das mit angesäuertem Wasser zersetzt wurde, zu befriedigenden Ergebnissen (die Ausbeute betrug 74 % der Theorie). Cuminylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  wurde am besten nach Blanc aus Trioxymethylen, Cumol, geschmolzenem Zinkchlorid und Chlorwasserstoffsäure unter starkem Schütteln, Cumol durch Kondensation von Isopropylbromid (aus Isopropylalkohol und Bromwasserstoffsäure erhalten) mit Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit 75 % Ausbeute gewonnen. Das zuletzt beschriebene Darstellungsverfahren ist nach der Ansicht von Bert sowohl mit dem nach der alten Methode aus Campher- und Phosphorsäureanhydrid hergestellten als auch mit dem bei der Papierfabrikation als Nebenprodukt (Spruce-Terpentinöl) gewonnenen *p*-Cymol konkurrenzfähig. — Nach Bert sind die von ihm über das *p*-Bromcumol und über Cuminylchlorid erhaltenen *p*-Cymole reine, von Isomeren vollkommen freie Präparate, denn durch Oxydation von *p*-Bromcumol wurde reine *p*-Brombenzoesäure und durch Oxydation von Cuminylchlorid ein reiner Aldehyd und hieraus reine *p*-Cuminsäure erhalten. Vgl. hierzu die Arbeiten von v. Auwers (Berl. Berichte 55, 3872 [1922]).

Verhalten: Durch elektrochemische Oxydation einer Emulsion von Cymol in wäßriger Schwefelsäure erhielten Fr. Fichter und J. Meyer<sup>36)</sup> 7,8 % Cuminaldehyd, wenig Cuminsäure, 12,3 % *p*-Acetylbenzoesäure und 11,8 % Terephthalsäure. Als Anode diente ein elektrolytisch voroxydierter Bleitopf, während eine rasch rotierende Tonzelle und eine Zinnkathode für feine Emulsion sorgten. Bei der Reaktion wurden also nur die Seitenketten angegriffen, und zwar die Isopropylgruppe erst, nachdem die Methylgruppe völlig mit Sauerstoff gesättigt war. Von chemischen Oxydationsmitteln verhalten sich ähnlich Braunstein und Permanganat, während Chromylchlorid, Salpetersäure und Stickstoffperoxyd ganz andere Oxydationsprodukte, unter anderm Methyl-*p*-tolylketon und *p*-Toluylsäure liefern. — Die elektrochemische Oxydation von Cymol in einer Mischung von Aceton und Schwefelsäure führte nach Fichtner und Meyer zu folgenden Produkten: 2,1 % Cuminalkohol, 8,5 % Cuminaldehyd, 8,4 % Cumin-säure, 3,9 % Propenylbenzoesäure, 4,5 % Dicuminyläther (?). In kleiner Menge wurden Phenole in dem mit Wasserdampf verflüchtigten Anteil gefunden, wahrscheinlich auch Carvacrol. Durch die Gegenwart von Aceton und die Mitwirkung der Kathode wurde die Oxydationswirkung gemildert.

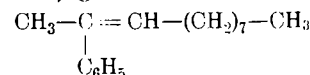
Derivate: Nach M. Phillips<sup>37)</sup> ist das Mengenverhältnis der beim Sulfonieren von *p*-Cymol entstehenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -*p*-Cymolsulfonsäuren ( $\alpha$ -Säure = 1,2,4-Cymolsulfonsäure,  $\beta$ -Säure = 1,3,4-Cymolsulfonsäure) in erster Linie von der Versuchstemperatur abhängig. Die beste Ausbeute an  $\beta$ -Säure (15,6 %) wird bei 100° und bei Verwendung von 1 Teil Cymol und 3 Teilen Schwefelsäure erhalten. Temperaturen über 100° sind ungünstig für die Bildung der  $\beta$ -Säure, vor allem, da große Mengen von Disulfonsäuren entstehen. Auch ein großer Überschuß von Schwefelsäure führt zur Bildung dieser Säure.

<sup>36)</sup> Helv. chim. Acta 8, 285 [1925].

<sup>37)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 46, 686 [1924].

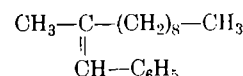
**Styrol**,  $\text{C}_8\text{H}_8$ . Gewinnung: Nach einem französischen Patent<sup>38)</sup> erhält man Styrol, wenn man Äthylbenzol oder Xylol durch eine eiserne Röhre von 5 cm innerem Durchmesser und 137 cm Länge bei einer Temperatur von mindestens 475° im Kohlensäurestrom leitet. Die Ausbeute beträgt etwa 250 g Styrol aus 1 kg Äthylbenzol oder etwa 32 %, wenn man das wiederzugewinnende Äthylbenzol mitrechnet. Aus Xylol wurde unter gleichen Bedingungen eine Ausbeute von etwa 20 % Styrol erhalten.

**2-Phenylundecen-(2)**,  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}$ . Gewinnung: H. Thoms und B. Ambrus<sup>39)</sup> gewannen die Verbindung



(Sdp. 166–170° [11 mm]), eine farblose, schwach nach Kressenblättern riechende Flüssigkeit, aus Methylphenylnonylcarbinol durch Wasserspaltung. Dieser Alkohol wurde aus Methylnonylketon mittels der Grignard'schen Reaktion erhalten.

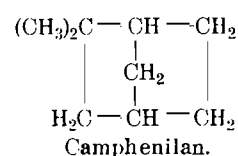
**2-Benzylidenundecan**,  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$ . Gewinnung: Die Verbindung



(Sdp. 180° [13 mm]), eine schwach nach Kressenblättern riechende Flüssigkeit, wurde von Thoms und Ambrus<sup>39)</sup> aus Methylbenzylnonylcarbinol gewonnen. Letzteres erhielt man aus Methylnonylketon mittels der Grignard'schen Reaktion.

#### Alicyclische Kohlenwasserstoffe.

**Camphenilan**,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ . Gewinnung: S. Nametkin und A. Chuchrikoff<sup>40)</sup> gewannen Camphenilan (Sdp. 142,5° [753 mm]; Schnp. 15 bis 16°) durch katalytische Zersetzung des Camphenilonhydrazons nach Kischner (Erhitzen mit Ätzkali und platinieren Tonstückchen). Der Kohlenwasserstoff hatte einen schwachen, campherähnlichen Geruch. Die Nitrierung des Camphenilans mit Salpetersäure ergab in der Hauptsache  $\alpha$ -Nitrocamphenilan, daneben in geringerer Menge 2-Nitrocamphenilan.



**Silvestren**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ . Bildung. — Nichtvorkommen in der Natur wahrscheinlich. B. S. Rao und J. L. Simonsen<sup>41)</sup> stellten folgende Hypothese auf: Silvestren, das bisher als Bestandteil zahlreicher ätherischer Öle angesehen wurde, kommt als solches nicht in der Natur vor, vielmehr bildet es sich erst bei der Behandlung der betreffenden ätherischen Öle mit Salzsäure. Zur Begründung ihrer Annahme führen die Verfasser die Tatsache an, daß *d*- $\Delta^3$ -Caren und *d*- $\Delta^4$ -Caren unter der Einwirkung von Salzsäure Silvestren- und Dipentendihydrochlorid ergeben, ferner die Literaturangaben über den Nachweis von Silvestren in ätherischen Ölen, seine Isolierung mittels Chlorwasserstoff und eigene Untersuchungen der Nadelöle von *Pinus silvestris* und *Pinus pumilio*. Die tiefblaue Färbung, die Silvestren in Gegenwart von Essig-

<sup>38)</sup> The Naugatuck Chem. Comp. V. St. v. Nordamerika Franz. Pat. 574 083 vom 3. 12. 1923.

<sup>39)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263, 264 [1925]. <sup>40)</sup> LIEBIGS Ann. 438, 185 [1924].

<sup>41)</sup> Journ. chem. Soc. 127, 2494 [1925].

säureanhydrid nach Zugabe von 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gibt, ist niemals deutlich in den verschiedenen angeblich silvestrenhaltigen Kiefernadelölen erhalten worden.

Eine von Rao und Simonsen durchgeführte Untersuchung eines authentischen schwedischen Fichtenadelöles von *Pinus silvestris* und eines Öles von *Pinus Pumilio* führte zu folgenden Ergebnissen:

In dem ersten Öle wurden *d*- $\Delta^3$ -Caren, ferner  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen (in sehr geringer Menge) und *l*-Cadinen nachgewiesen. Silvestren war nicht in dem Öl vorhanden. Die früher festgestellte Anwesenheit dieses Terpens ist darum auf eine Umwandlung des *d*- $\Delta^3$ -Carens zurückzuführen. — Auch in dem Öle von *Pinus Pumilio* konnten  $\alpha$ -Pinen und  $\Delta^3$ -Caren, aber kein Silvestren nachgewiesen werden.

*Phellandren*,  $C_{10}H_{16}$ . Derivate: Aus dem Öle von *Melaleuca acuminata* gewannen H. G. Smith, P. G. Carter und J. Read<sup>42)</sup> mittels Natriumnitrit und Eisessig das  $\alpha$ -Nitrit des *l*- $\alpha$ -Phellandrens (Schmp. 102 bis 121°) und das  $\beta$ -Nitrit des *l*- $\alpha$ -Phellandrens (Schmp. 105 bis 106°;  $[\alpha]_{D_{20}} -160,5^\circ$ ). Getrennt wurden die beiden Nitrite mittels Schwefelkohlenstoff, worin die  $\beta$ -Verbindung schwer löslich ist. Die beiden Nitrite zeichneten sich, gelöst in Chloroform, Benzol oder Aceton, durch die schon früher festgestellte große Mutarotation aus. Nach den von Wallach gegebenen Vorschriften gewannen die Autoren aus den beiden Nitriten Nitro- $\alpha$ -Phellandren (Sdp. 132 bis 136° [13 mm]) und Carvotanacetone.

*Terpinolen*,  $C_{10}H_{16}$ . Bildung und Verhalten: Nach A. Mailhe<sup>43)</sup> bildete sich aus Terpin, das bei 310 bis 320° über Aluminium im Glasrohr geleitet wurde, Terpinolen. — Letzteres lieferte, bei 500° bis 550° über Kupfer geleitet, eine aus Benzol, Cyclohexan, Toluol, Methylcyclohexan, *m*-Xylol und *m*-Cymol bestehende Flüssigkeit und ein Gas, das 27 % Alkylene, 15 % Paraffine, 18 % Methan und 40 % Wasserstoff enthielt.

*Limonen*,  $C_{10}H_{16}$ . Eigenschaften: R. de Mallmann<sup>44)</sup> stellte fest, daß Limonen eine positive elektrische Doppelbrechung besitzt.

Verhalten: R. Escourrou<sup>45)</sup> suchte Limonen ( $[\alpha]_{D_{140}} +116,1^\circ$ ) aus süßem Pomeranzenöl bei 20 mm Druck (Temperatur ist nicht angegeben) mit Nickel als Katalysator zu hydrieren. Die Wasserstoffanlagerung erfolgte zunächst an der doppelten Bindung der Seitenkette (also der Regel entsprechend). Nachdem etwa 10 % des Limonens reduziert waren, hörte die Reaktion auf und konnte erst bei einer Erhöhung des Druckes auf 150 bis 200 mm fortgeführt werden. Dieses Verhalten wies auf die Gegenwart einer isomeren Verbindung oder einer Verunreinigung hin. Die Behandlung des (nicht reduzierten) Limonens mit Ozon führte zu Zersetzungsprodukten (Ameisensäure und Aceton), durch deren Bestimmung annähernd die Zusammensetzung des Limonens aus süßem Pomeranzenöl (80 % Limonen, 12 % Terpinolen und 8 % wahrscheinlich  $\alpha$ -Terpinen) ermittelt werden konnte. Auf Grund dieser Ergebnisse folgerte Escourrou, daß die Drehung eines völlig reinen Limonens, dessen Darstellung aber bisher noch nicht gelang, mehr als 130° betragen müsse. Die Beobachtung von Bohrisch, daß aus süßem Pomeranzenöl gewonnenes Limonen auf Phosphoröl konservierend wirkte,

während Limonen aus Kümmelöl diese Eigenschaft nicht hatte, erklärt Escourrou damit, daß beide Präparate verschiedenartige Verunreinigungen enthielten. Wahrscheinlich bedingte das im Pomeranzenöl-Limonen vorhandene Terpinen oder das Terpinen die konservierende Wirkung.

Durch Oxydation von Limonen mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung — 100 ccm Limonen wurden mit 375 ccm Eisessig und 180 ccm allmählich zugegebenem Perhydrol 14 bis 18 Tage geschüttelt — gewann J. Sword<sup>46)</sup> als Hauptprodukt *p*-Menthen-(8[9])-diol-(1,2) (Schmp. 67,5°) neben kleinen Mengen von Terpinhydrat und einer Säure, die als Silbersalz  $C_6H_{12}(CO_2Ag)_2$  isoliert wurde.

N. D. Zelinsky<sup>47)</sup> leitete *d*-Limonen im schwachen Kohlensäurestrom über Palladiumasbest bei einer nur wenig über dem Siedepunkt des Terpens liegenden Temperatur (180 bis 185°) und erhielt ein Produkt, das zu etwa zwei Drittel aus *p*-Cymol und zu einem Drittel aus Menthan bestand. Die bei der Kontaktwirkung des Palladiums aus zwei Molekülen Limonen abgespaltenen Wasserstoffatome, reduzierten mithin die ungesättigte Bindung nicht nur im Kern der dritten Molekel, sondern auch in deren Seitenkette. Die chemische Wasserstoffbilanz vor und nach der Katalyse blieb dieselbe.

*Dipren*,  $C_{10}H_{16}$ . Gewinnung: O. Aschan<sup>48)</sup> wies nach, daß reines, aus *l*-Limonen (Carven) mittels der Isoprenlampe von Harries und Gottlieb dargestelltes Isopren nach 10jährigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in der Dunkelheit neben einem durchscheinenden, kautschukähnlichen Rückstand und unverändertem Isopren in Mengen von etwa 5 % einen bei 171 bis 174° (769 mm), mit deutlicher Konstanz bei 171 bis 171,5° siedenden, eigentümlich riechenden Kohlenwasserstoff lieferte. Dieser hatte die Zusammensetzung eines wahrscheinlich monocyclischen Terpens (vom Autor Dipren genannt) und lieferte ein nach Wacholderbeeröl riechendes Dihydrochlorid  $C_{10}H_{16}Cl_2$  (Schmp. 51,5 bis 52°). Es war kein Dipenten entstanden. Letzteres bildet sich bei der Polymerisierung des Isoprens zu Kautschuk nur bei erhöhter Temperatur als Nebenprodukt. Auch bei der technischen Darstellung des Isopren-Kautschuks kann, wie Aschan<sup>49)</sup> zeigte, Dipren (Siedepunkt 171,5 bis 173° [753 mm], Mol.-Refr. 44,92 ber. für  $C_{10}H_{16}$   $F_2$  45,25) entstehen. Die für die Molekularrefraktion erhaltenen Zahlen wiesen auf das Vorliegen eines monocyclischen Terpens mit zwei Doppelbindungen sicher hin.

*Sabinen*,  $C_{10}H_{16}$ . Gewinnung: C. Drotschmann<sup>50)</sup> stellte aus Sabinaketon über Methylsabinaketol Sabinen (Sdp. 163° [750 mm]) und hieraus nach der Willstätterschen Methode Sabinan (Sdp. 157 bis 157,5° [750 mm]; strukturidentisch mit Tanacetan) her.

$\alpha$ -Pinen,  $C_{10}H_{16}$ . Synthese: Die vor einiger Zeit partiell durchgeführte Synthese des  $\alpha$ -Pinens aus Pinonsäure vervollständigten L. Ruzicka und S. Pontalti<sup>51)</sup>, indem sie Pinocamphylamin in  $\alpha$ -Pinen umwandelten.

Gewinnung: Ein Verfahren von G. Austerweil und L. Peuffailli<sup>52)</sup> zur Gewinnung von Pinen aus einem Pinen-Camphengemisch beruht auf der verschiedenen Löslichkeit von Pinen und Camphen in 55-vol.-%igem Alkohol. Nach einer andern Methode der-

<sup>46)</sup> Journ. chem. Soc. 127, 1632 [1925].

<sup>47)</sup> Berl. Ber. 57, 2058 [1924].

<sup>48)</sup> Liebigs Annalen 439, 221 [1924].

<sup>49)</sup> Berl. Ber. 57, 1959 [1924].

<sup>50)</sup> Beiträge zur Kenntnis der bicyclischen Terpene. Diss. Breslau 1924.

<sup>51)</sup> Helv. chim. Act. 7, 489 [1924].

<sup>52)</sup> D. R. P. 400 253 v. 6.9.1922. C. 1925, I. 299.

<sup>42)</sup> Journ. chem. Soc. 125, 930 [1924].

<sup>43)</sup> Journ. Usines Gaz. 47, 370 [1923]. Nach Journ. chem. Soc. 126, I, 865 [1924].

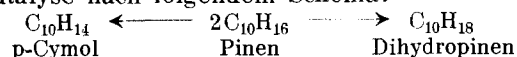
<sup>44)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 180, 148 [1925].

<sup>45)</sup> Les Parfums de France 1925, 94.

selben Autoren<sup>53)</sup> wird das Gemisch von Pinen und Camphen fast auf die Schmelztemperatur des Pinen-Camphen-Eutektikums abgekühlt. Nach Ausscheidung des Pinen hebt man den Druck auf, läßt aber dieselbe Temperatur bestehen, worauf sich Camphen abscheidet. Auf diese Weise können durch abwechselndes Komprimieren und Auskristallisieren bei  $-85^{\circ}$  und 50 Atm. bzw. gewöhnlichem Druck die Terpene vollkommen getrennt werden.

Gewinnung: C. Drotschmann<sup>54)</sup> gewann aus Pinocamphon Pinan und auf drei verschiedenen Wegen Pinenpräparate, die in ihren physikalischen Eigenschaften übereinstimmten, nämlich: 1. aus Verbenon nach der Wolffschen Methode; 2. durch Darstellung von Dihydroverbenon aus Verbenon; 3. durch Reinigung von Rohpinen auf oxydativem Wege mit Permanganat. Die gewonnenen Pinenpräparate und das Pinan hatten folgende Eigenschaften: Pinen, Sdp.  $157^{\circ}$ ,  $d_{20}^{\circ}$  0,863,  $n_{D20}^{\circ}$  1,4655, Mol.-Refr. 43,62; Pinan, Sdp. 162 bis  $164^{\circ}$ ,  $d_{20}^{\circ}$  0,8550,  $n_{D20}^{\circ}$  1,46085, Mol.-Refr. 44,34.

Verhalten: N. D. Zelinsky<sup>55)</sup> stellte fest, daß *l*- und *d*-Pinen beim Kontakt mit Palladiumschwarz in Kohlensäure-Atmosphäre bei 190 bis  $200^{\circ}$  eine vollständige Umwandlung erleiden, und zwar eine irreversible Katalyse nach folgendem Schema:

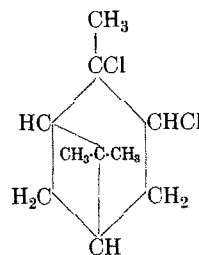


Die Trennung des Pinans vom Cymol erfolgte mittels 70%iger rauchender Schwefelsäure, die mit reinem Pinan kaum reagierte. Das aus dem Umwandlungsprodukt abgeschiedene Dihydropinen war mit dem durch Reduktion des Pinens durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel gewonnenen Dihydropinen identisch. Zelinsky hydrogenisierte auch das Produkt der Kontaktumwandlung von Pinen (p-Cymol + Dihydropinen) und erhielt ein Gemisch von gleichen Molekelzahlen von Dihydropinen und Menthan. Ferner hydrierte Zelinsky *l*- $\alpha$ -Pinen in Gegenwart von palladiniertem Asbest im Wasserstoffstrom bei 195 bis  $200^{\circ}$  und ebenso *d*-Pinen bei 157 bis  $158^{\circ}$ . Das bei höherer Temperatur (195 bis  $200^{\circ}$ ) gewonnene Hydrierungsprodukt war mit dem bei der Kontaktumwandlung in Abwesenheit von Wasserstoff entstandenen Dihydropinen vom Siedepunkt 166,5 bis  $167,5^{\circ}$ , nicht aber mit dem bei niedriger Temperatur (157 bis  $158^{\circ}$ ) durch Reduktion mittels Palladium gewonnenen Dihydropinen (Sdp. 169 bis  $169,5^{\circ}$  [korr.]) identisch. Letzteres ähnelte aber einem von Nametkin durch Hydrieren von Pinen in Gegenwart von Nickel bei 155 bis  $158^{\circ}$  gewonnenen Dihydropinen. — Die katalytische Reduktion des Pinens verläuft also je nach der Temperatur und der Natur des Katalysators verschieden.

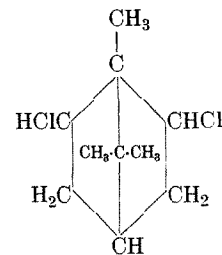
Bezugnehmend auf diese Arbeit von Zelinsky teilt P. Lipp<sup>56)</sup> mit, daß dieses Problem der Pinen-Hydrierung schon vor zwei Jahren im wesentlichen von A. Lipp<sup>57)</sup> gelöst worden ist. — Lipp wies damals nach, daß sowohl das nach den milden Methoden der Edeldkatalyse gewonnene, als auch das bei rund  $220^{\circ}$  nach der Nickelkatalyse hergestellte Pinan bei der Oxydation typische Pinen-Abbauprodukte lieferte. Der Unterschied in den physikalischen Konstanten der Pinane mußte durch ihre Stereoisomerie bedingt sein. Ferner wurde damals gezeigt, daß bei längerer Berührung mit dem Nickelkatalysator bei höherer Temperatur auch fertig gebildetes Pinan eine tiefgreifende Veränderung seines Moleküls erfuhr.

Ihre Untersuchungen über die Bildung von Pinenchlor-, brom- und jodhydrat (Bornylhalogenid) durch Einwirkung von Pinen auf Halogenwasserstoff abspalende Verbindungen, wie Camphenchlorhydrat (Isobornylchlorid), Trimethyläthylen-Halogenhydrat, Trimethylamin-Halogenhydrat und ähnliche Stoffe geben I. L. Kondakow und S. Saprikin<sup>58)</sup> bekannt. Durch etwa  $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von *d*- bzw. *l*-Pinen und Camphenchlorhydrat auf  $160^{\circ}$  im Pfungstschenschen Apparat gewannen die Autoren 25 bis 35 % *l*-Bornylchlorid neben Camphen und 4 bis 5 % eines noch nicht identifizierten viskosen Produktes, bzw. *d*-Bornylchlorid und Nebenprodukte, ferner in analoger Weise mittels *l*- und *d*-Camphenbromhydrat *l*- und *d*-Bornylbromid. Die Versuche lehrten also, daß nicht gesättigte hydroaromatische Kohlenwasserstoffe wie Pinen gesättigten bicyclischen hydroaromatischen Verbindungen wie Camphenchlorhydrat unter Bildung von Pinenhalogenhydrat und Camphen den Halogenwasserstoff entziehen können. — In ähnlicher Weise erhielt man bei der Einwirkung von Trimethyläthylenchlorhydrat auf Pinen Bornylchlorid und Trimethyläthylen neben Diamylen und Sesquiterpenderivaten, bei der Einwirkung von Trimethyläthylenbromhydrat auf Pinen Bornylbromid und Trimethyläthylen neben Diamylen, Limonen, Camphen, Sesquiterpenderivaten und einem monocyclischen, leicht polymerisierbaren Kohlenwasserstoff und bei der Einwirkung von Trimethylaminchlorhydrat auf französisches Terpentinöl *l*-Bornylchlorid, Camphen, Pinen und Dipenten.

Derivate: Die Einwirkung von Chlor auf Pinen untersuchten G. Brus und P. Sabatier<sup>59)</sup>. Reines  $\alpha$ -Pinen wurde bei  $-15$  bis  $-20^{\circ}$  5 Stunden lang mit trockenem Chlor behandelt, bis die berechnete Menge Chlor aufgenommen war. Dabei entstanden neben Chlorwasserstoff Bornylchlorid, flüssige Dichlororderivate, ein monoklin kristallisierendes Dichlorderivat (Schmp.  $170^{\circ}$ ) und geringe Mengen von Polychlorderivaten, darunter  $C_{10}H_{16}Cl_4$  (Sdp. 152 bis  $155^{\circ}$  [15 mm]). Das feste Dichlorderivat, das sich durch die Kristallform von dem orthorhombischen Dichlorderivat Aschans unterschied, reagierte weder mit Anilin, noch mit Zinkpulver, Magnesium oder Kupfer in alkoholischer Lösung. In der Annahme, daß Chlor ebenso wie Brom auf Pinen einwirkt, geben die Autoren dem erhaltenen Dichlorderivat die Formel II und bezeichnen es als Tricyclenchlorid. Bei der Chlorierung des Pinens bildet sich also nach Brus und Sabatier an Stelle des normalen Additionsproduktes I (vgl. auch weiter unten Garino und d'Ambrosio) durch molekulare Umlagerung Tricyclenchlorid (II) in ähnlicher Weise, wie über das unbeständige tertiäre Pinenhydrochlorid Bornylchlorid entsteht.



(I) Normales, aber beim Chlorieren des Pinens nicht beobachtetes Additionsprodukt.



(II) Dichlorderivat des Pinens (Tricyclenchlorid).

<sup>53)</sup> D. R. P. 402 995 vom 31. 8. 1922. C. 1925, I. 299.

<sup>54)</sup> Beiträge zur Kenntnis der bicyclischen Terpene; Diss. Breslau 1924.

<sup>55)</sup> Berl. Berichte 58, 864 [1925]. <sup>56)</sup> Ebenda 58, 1417 [1925].

<sup>57)</sup> Ebenda 56, 2098 [1923].

<sup>58)</sup> Bull. Soc. Chim. IV. 37, 726 [1925].

<sup>59)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1507 [1925].



Die Entstehung von Sobrerol durch Wasseranlagerung an Pinenoxyd läßt sich nach S. Nametkin und A. Jarzawa<sup>60)</sup> erklären, wenn man Pinol als Zwischenstufe annimmt. Die Verfasser sehen eine Bestätigung ihrer Annahme darin, daß sie bei der Hydratation des Pinenoxyds bei 115 bis 120° neben Sobrerol  $C_{10}H_{12}O_2$  auch Pinol  $C_{10}H_{16}O$  nachweisen konnten.

**Derivate.** Durch erschöpfende Methylierung des Pinocamphylamins mit Methyljodid und Natriumäthylat erhielten L. Ruzicka und S. Pontalti<sup>61)</sup> ein Pinocamphyltrimethylammoniumjodid vom Schmelzpunkt 231°. Durch Zersetzung der aus dem Jodid hergestellten Ammoniumbase wurde ein Pinocamphyltrimethylamin und ein Kohlenwasserstoff, ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen (I) erhalten. Ausgehend von *l*-Pinocamphon des Ysopöles gewannen Ruzicka und Pontalti über die Ammoniumbase einen Kohlenwasserstoff, und zwar ebenfalls ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, das bei der Oxydation Pinonsäure und Pinocampfersäure lieferte. Die letztere Säure war identisch mit der Dicarbonsäure, die Gildemeister und Köhler<sup>62)</sup> neben Pinonsäure bei der Oxydation eines Kohlenwasserstoffs aus dem Pinocamphon des Ysopöles über das *l*-Pinocamphylxanthogenat gewonnen hatten. Demnach entstehen nebeneinander  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen sowohl nach der Xanthogenatmethode als auch über die Ammoniumbasen aus Pinocamphon.

Ruzicka und Pontalti wiesen darauf hin, daß Dihydroverbenen (nach Blumann und Zeitschel gleich  $\delta$ -Pinen) anscheinend nicht mit  $\delta$ -Pinen identisch ist. Vielmehr liegt im Dihydroverbenen aktives  $\alpha$ -Pinen vor. Auch Drotschmann<sup>63)</sup> brachte durch den Abbau des Verbenons über das Dihydroverbenen-ozonid zu Pinonsäure den Beweis, daß Dihydroverbenen mit  $\alpha$ -Pinen identisch ist. — Nach Delépine<sup>64)</sup> entsteht bei der Einwirkung von anorganischen oder organischen Säuren auf Terpinöl neben Terpeneol und Borneol Fenchylalkohol, letzterer sowohl aus  $\alpha$ - als auch aus  $\beta$ -Pinen.

Beim Behandeln von Pinen mit Sulfurylchlorid erhielten M. Garino und A. d'Ambrosio<sup>65)</sup> eine Verbindung  $C_{10}H_{16}Cl_2$  (Dichlorpinan, II). Die Destillation dieses Körpers ergab Bornylchlorid, einen Körper  $C_{10}H_{15}Cl$  und eine beim Erwärmen unbeständige, von den Verfassern Trichlorpinan genannte Verbindung  $C_{10}H_{15}Cl_3$  (III).

**Untersuchung des Rohpines und Bestimmung des Pinengehaltes:** Das aus Terpinöl gewonnene Rohpinen des Handels prüft man nach A. Gawalowski<sup>66)</sup> auf Kienöl am besten, indem man etwas Kaliumhydroxyd in die Probe wirft. Bei Gegenwart von Kienöl überzieht sich das Kaliumhydroxyd sehr rasch mit einer braunen Kruste. (Methode von Hirschfeld). Zur Ermittlung des Pinengehaltes behandelt Gawalowski das Rohpinen mit höchstkonzentrierter Salzsäure, wobei sich im wesentlichen nur die Pinenhydrochloride abscheiden und annähernd gemessen werden können. Die Bestimmung erfolgt am besten mit Hilfe eines besonders eingeteilten, mit Glasstöpsel verschließbaren Zylinders (Pinenometer).

<sup>60)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 55, 521 [1924]. Nach C. 1925, II, 715.

<sup>61)</sup> Helv. chim. Acta 7, 489 [1924].

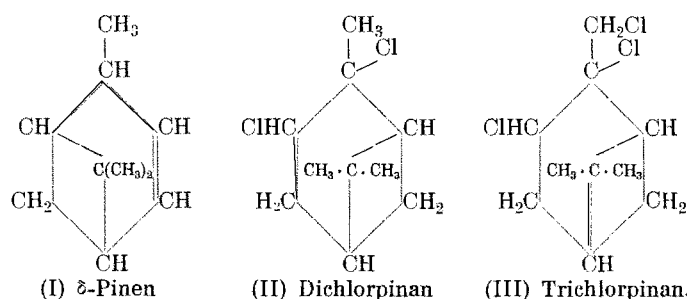
<sup>62)</sup> Wallach-Festschrift 1909, S. 414.

<sup>63)</sup> Beiträge zur Kenntnis der bicyclischen Terpene, Diss. Breslau 1924.

<sup>64)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 178, 2087 [1924].

<sup>65)</sup> Gazz. Chim. Ital. 54, 545 [1924].

<sup>66)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 63, 121 [1923]; 64, 471 [1924].



**$\beta$ -Pinen,  $C_{10}H_{16}$ .** Gewinnung: G. Austerweil<sup>67)</sup> gewinnt  $\beta$ -Pinen aus Terpinöl nach einem Verfahren, das auf der verschiedenen Löslichkeit des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pines in verdünntem Alkohol oder der Trennung der beiden Terpene durch ein geeignetes Lösungsmittel beruht. Auch die nach einer besonderen Art ausgeführte fraktionierte Destillation soll nach Austerweil technisch verwertbare Trennungsergebnisse beider Terpene ergeben.

**Verhalten:** Wenn man  $\beta$ -Pinen und  $\alpha$ -Pinen je mit dem gleichen Gewichte Benzoesäure auf 145 bis 150° erhitzt, so erhält man nach G. Austerweil<sup>68)</sup> aus 400 g  $\beta$ -Pinen nach 40 Stunden 151 g Rohborneol, aus 400 g  $\alpha$ -Pinen nur 118 g Rohborneol. Infolge der rascheren Reaktion und der größeren Ausbeute an Bornylestern dürfte nach Austerweil dem  $\beta$ -Pinen noch ein weites Feld in der Camphersynthese in naher Zukunft offen stehen.

**Verhalten:** Die Oxydation von  $\beta$ -Pinen mit Wasserstoffsuperoxyd führte nach G. G. Henderson und D. Chisholm<sup>69)</sup> in Eisessiglösung zu Borneol, etwas Fenchylalkohol und einem nicht identifizierten, viskosen Körper, wahrscheinlich einer Polyhydroxyverbindung. Demnach verhielt sich  $\beta$ -Pinen anders als  $\alpha$ -Pinen, das, in derselben Weise oxydiert,  $\alpha$ -Terpineol, daneben Borneol, Dipenten, einen Aldehyd und etwas Menthan-1, 4, 8-triol lieferte.

Durch Behandlung von  $\beta$ -Pinen mit Chromylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung erhielten Henderson und Chisholm einen graubraunen, festen Körper  $C_{10}H_{16} \cdot 2CrO_2Cl_2$ , der durch Wasser leicht zersetzt wurde. Dabei entstand in der Hauptsache das Keton  $C_{10}H_{16}O$  (Sdp. 207 bis 208°; Semicarbazon, Schmp. 225°), das mit dem aus  $\alpha$ -Pinen in derselben Weise gewonnenen Keton identisch war. Ferner wurde ein Gemisch von noch nicht identifizierten Aldehyden und aktives trans-Pinoglykol  $C_{10}H_{18}O_3$ , Schmp. 125°, erhalten.

G. Brus<sup>70)</sup> fand, daß bei der Oxydation von  $\beta$ -Pinen mit Kaliumpermanganat die Ausbeute an Glykol (Schmp. 76 bis 78°) und Nopinon um so größer, die an Nopinsäure um so kleiner war, je schneller und bei je höherer Temperatur die Reaktion verlief. Die Bildung von Nopinsäure wurde begünstigt, wenn man in das Reaktionsgemisch unter kräftigem Schütteln Kohlensäure einleitete und auf diese Weise das entstehende, die Reaktion beschleunigende Kaliumhydroxyd sofort an die Säure band.

Bei der Behandlung von  $\beta$ -Pinen mit sehr verdünnter unterchloriger Säure erhielten G. G. Henderson und C. A. Kerr<sup>71)</sup> ein Gemisch von drei  $\beta$ -Pinen-dichlorhydrinen  $C_{10}H_{16}O_2Cl_2$  (Schmp. 135, 166 und 131°), die den entsprechenden, früher aus  $\alpha$ -Pinen gewonnenen Reaktionsprodukten isomer waren. Das Dichlorhydrin vom Schmp. 135° gab mit Kalilauge in verdünnter

<sup>67)</sup> D. R. P. 427 418 vom 19. 11. 1924.

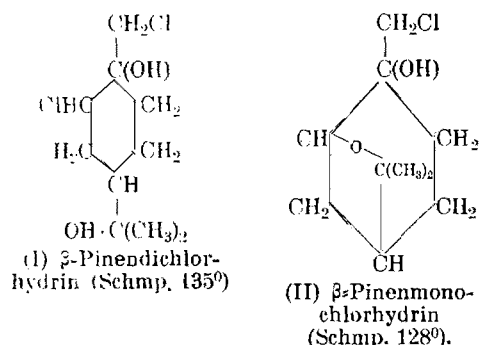
<sup>68)</sup> Chem.-Ztg. 50, 5 [1926].

<sup>69)</sup> Journ. chem. Soc. 125, 107 [1924].

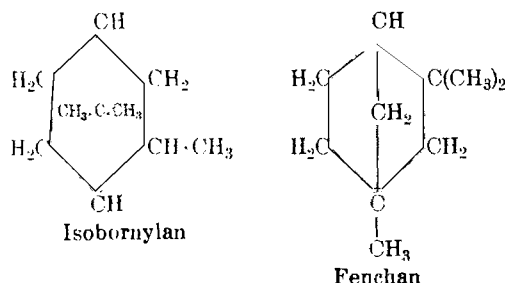
<sup>70)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 179, 501 [1924].

<sup>71)</sup> Journ. chem. Soc. 125, 102 [1924].

wäßriger Lösung das Monochlorhydrin  $C_{10}H_{17}O_2Cl$  (II), (Schmp. 128 bis 129°), und bildete kein Nitrobenzoat, enthielt daher wahrscheinlich nur tertiäre alkoholische Gruppen und entsprach der Formel I.



**Bornylen**,  $C_{10}H_{16}$ . **Derivate**: S. Nametkin<sup>72)</sup> gewann Isobornylan durch Hydrieren von Fenchon — aus *rac.* Fenchon über Fenchylalkohol durch Erwärmen mit Phthalsäure erhalten — nach Sabatier und Senderens bei 160 bis 164°. Das aus demselben Ausgangsmaterial hergestellte isomere Fenchan verhielt sich in physikalischer und chemischer Hinsicht anders als Isobornylan.



**Camphen**,  $C_{10}H_{16}$ . **Gewinnung**: Ein Verfahren zur Gewinnung von Camphen und Derivaten beruht nach L. Peuffaillit und G. Austerweil<sup>73)</sup> auf der Einwirkung von zwei Teilen Abietinsäure auf ein Teil Pinen. Die Reaktion erfolgt bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck und bei Temperaturen zwischen 135 und 180°.

Ein Gemisch von Camphen und einem Isobornylester wird nach einem Patent der Industria Resinera Ruth<sup>74)</sup>, S. A., Bilbao, gewonnen, wenn man Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) mit einer Fettsäure und fettsaurem Zink (z. B. Zinkacetat, Eisessiglösung) über den Siedepunkt der angewandten Fettsäure unter Druck erhitzt.

Chlorfreies, festes Camphen gewinnen E. Meyer und W. Claasen<sup>75)</sup>, indem sie die Alkalisalze niederer Fettsäuren in Gegenwart von Phenolen oder Naphtholen auf Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) einwirken lassen. Bei dem Verfahren, das eine Ausbeute von 96 % der Theorie liefert, setzt sich das entstehende Alkaliphenolat mit dem Pinenchlorhydrat zu Alkalichlorid, Phenol und Camphen um.

**Bildung**: Sh. Komatsu und Ch. Fujio<sup>76)</sup> erhitzen Pinenchlorhydrat (1 g) mit verschiedenen Katalysatoren (2 g) auf 100 oder 200° im Einschlußrohr und bestimmten die dabei und in verschiedenen Zeitspannen gebildeten Mengen Camphen. Z. B. gaben

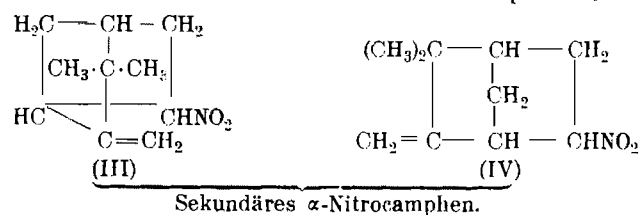
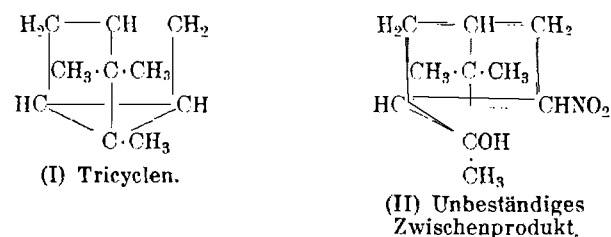
Eisenchlorid, Antimontrichlorid und Phosphortrichlorid Ausbeuten von 60 bis 70 %, 60 bis 64 % und 90 % im Laufe einer Stunde oder weniger Zeit.

**Verhalten**: G. Austerweil<sup>77)</sup> stellte in einer Tabelle die eutektischen Punkte der Gemische verschiedener Terpene mit Camphen zusammen. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß bei einem Gehalt von weniger als 30 % Camphen letzteres gar nicht oder nur unter Anwendung von Druck zu isolieren ist.

Nach Pariselle<sup>78)</sup> haben alle Additionsprodukte des Camphens einen Drehungswinkel, dessen Vorzeichen dem des als Ausgangsmaterial dienenden Camphens entgegengesetzt ist. Die Rotationsdispersion des Additionsproduktes des Camphens ist anscheinend dieselbe. Demzufolge ist anzunehmen, daß Camphen bei Additionsreaktionen eine molekulare Umlagerung erleidet.

**Derivate**: Pariselle<sup>79)</sup> gewann aus *l*- und *d*-Camphen verschiedene Additionsverbindungen, die ein dem Ausgangsmaterial entgegengesetztes Drehungsvermögen, aber annähernd gleiche Rotationsdispersion und gleiche absolute Drehungswerte hatten. Dargestellt wurden unter anderem aus *d*-Camphen: Dihydrocamphen ( $[\alpha]_D - 4,5^\circ$ ) durch Hydrieren in Gegenwart von Platin in der Kälte und Camphenbromid ( $[\alpha]_D - 71^\circ$ ) aus Brom und Camphen.

Durch Erhitzen von Tricyclen (I) mit Salpetersäure im eingeschlossenen Rohr auf 125 bis 130° gewannen S. Nametkin und A. Zabrodin<sup>80)</sup> sekundäres  $\alpha$ -Nitrocamphen  $C_{10}H_{15}NO_2$  (III, IV). Nametkin nimmt an, daß der Entstehung des  $\alpha$ -Nitrocamphens aus Tricyclen eine Anlagerung von Salpetersäure an Tricyclen vorausgeht. Dabei wird das tricyclische System gespalten und der sehr unbeständige Nitroalkohol (II) gebildet. Durch Abspaltung eines Moleküls Wasser von diesem Zwischenprodukt entsteht das sekundäre  $\alpha$ -Nitrocamphen. — Frühere Untersuchungen über die Wirkung von Salpetersäure auf alicyclische und auf bicyclische Grenzkohlenwasserstoffe führten Nametkin<sup>80)</sup> zu der Folgerung, daß zuerst eine Nitrierung, danach eine Oxydation stattfindet.



**Cyclen**,  $C_{10}H_{16}$ . **Derivate**: S. Nametkin und L. Brüssoff<sup>81)</sup> stellten Methylcyclen (Sdp. 168 bis 168,5° [762 mm]; Schmp. 110,5 bis 111°) über das Hydrazon des 6-Methylcamphers dar und fanden, daß dieser Kohlenwasserstoff auf Grund der physikalischen Konstanten mit dem von Bredt<sup>82)</sup> gewonnenen und

<sup>72)</sup> LIEBIGS Ann. 440, 60 [1924].

<sup>73)</sup> Franz. Pat. 563 208 vom 20. 5. 1922. Chim. et Ind. 13, 109 [1925].

<sup>74)</sup> Schweiz. Pat. 105 232 vom 24. 5. 1923. C. 1925, I. 1013.

<sup>75)</sup> D. R. P. 418 057 vom 20. 1. 1924.

<sup>76)</sup> Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. 7 A, 389 [1924].

<sup>77)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 178, 1174 [1924].

<sup>78)</sup> Bull. Soc. Chim. IV. 35, 844 [1924].

<sup>79)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1832 [1925].

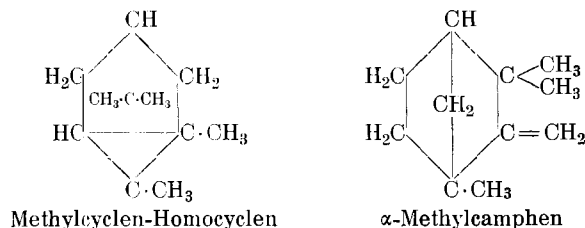
<sup>80)</sup> LIEBIGS Ann. 441, 181 [1925].

<sup>81)</sup> Berl. Ber. 57, 1258 [1924].

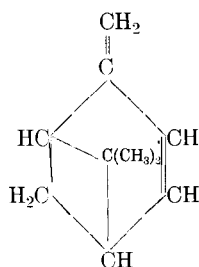
<sup>82)</sup> Journ. prakt. Chem. II. 98, 96 [1918].



als „vielleicht Homocyclen“ bezeichneten Dehydratationsprodukt des Methylfenchylalkohols nicht identisch war. Die Autoren nehmen an, daß der von Bredt gewonnene Kohlenwasserstoff anscheinend kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von  $\alpha$ -Methylcamphen und einem Kohlenwasserstoff mit höherem Schmelzpunkt (Methylcyclen oder  $\beta$ -Methylcamphen) war.



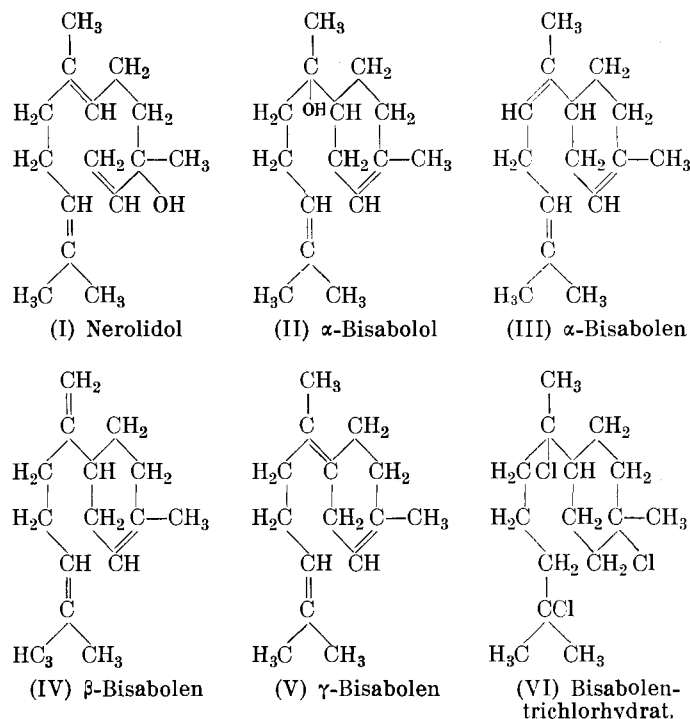
*Verbenen*,  $C_{10}H_{14}$ . Konstitution: Ruzicka und Pontalti<sup>83)</sup> geben dem Verbenen die Formel:



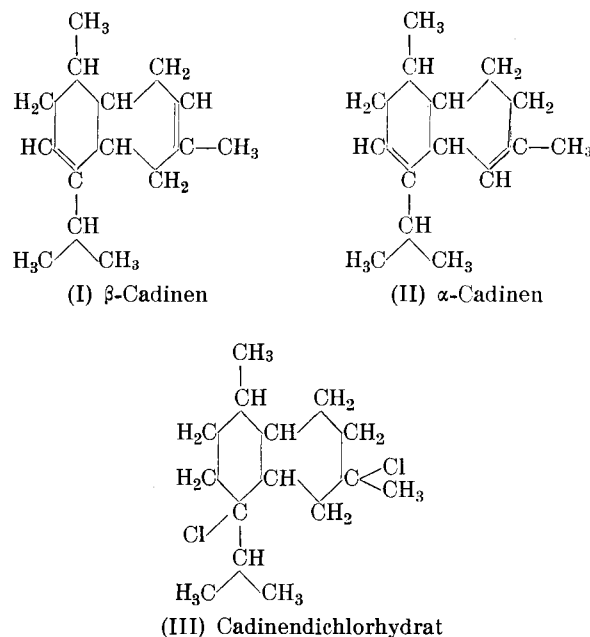
*Sesquiterpene*. — *Bisabolen*,  $C_{15}H_{24}$ . Synthese und Konstitution: Ruzicka und E. Capato<sup>84)</sup> unterwarfen totalsynthetisch hergestelltes Nerolidol verschiedenen Cyclisierungsoperationen. Das beim Erhitzen des *d-l*-Nerolidols ( $C_{15}H_{26}O$  (I) mit Essigsäureanhydrid entstehende aliphatische Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  (Farnesen?) wurde mit Eisessig-Schwefelsäure behandelt und in einen monocyclischen Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{26}O$  (Bisabolol, II) übergeführt, der beim Behandeln mit trockenem Chlorwasserstoff Bisabolentrichlorhydrat  $C_{15}H_{27}Cl_3$  ergab. Ferner wurde bei 15-stündigem Schütteln des *d-l*-Nerolidols mit Ameisensäure in der Kälte und bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf *d-l*-Nerolidol neben einem Gemisch aliphatischer Sesquiterpene ein monocyclischer Sesquiterpenalkohol, wohl  $\alpha$ -Bisabolol, erhalten, der ebenfalls in Bisabolentrichlorhydrat überführbar war. Das aus dem synthetischen Bisabolentrichlorhydrat durch Erhitzen mit Natriumacetat regenerierte Bisabolen war nach seinen Daten mit dem analog aus Naturprodukten isolierten Kohlenwasserstoff identisch. — Bisabolen wurde bekanntlich in vielen ätherischen Ölen beobachtet. — Ruzicka ist der Ansicht, daß im regenerierten und vielleicht auch im natürlichen Bisabolen ein Gemisch von isomeren Kohlenwasserstoffen vorliegt, die als gemeinsames Charakteristikum den Uebergang ins Trichlorhydrat aufweisen, und stellt für die isomeren Bisabolene und ihr Trichlorhydrat die Formeln III, IV, V, VI auf, die durch folgende Momente gestützt werden: 1. Für das Vorhandensein von 3 Doppelbindungen sprechen die Molekularrefraktion, die Bildung des Trichlor- und Tribromhydrats, das Hexahydrobisabolen<sup>85)</sup> und das Hexabromid<sup>86)</sup>. 2. Für die Konstitutionsformeln des Bisabolens spricht die Totalsynthese eines Hexahydrocadalins bei der Isomerisierung des Nerolidols, wobei Bisabolen als Zwischenprodukt auftritt.

<sup>83)</sup> Helv. chem. Acta 7, 489 [1924]. <sup>84)</sup> Ebenda 8, 259 [1925].

<sup>85)</sup> Berl. Ber. 46, 769 [1913]. <sup>86)</sup> Ebenda 39, 652 [1906].



*Cadinen*,  $C_{15}H_{24}$ . Konstitution. Durch dehydrierenden Abbau des Cadinens mit Braunstein und 57 %iger Schwefelsäure erhielten L. Ruzicka, H. Schinz und J. Meyer<sup>87)</sup> Trimellithsäure, Mellophansäure und Benzolpentacarbonsäure. Die katalytische Dehydrierung des Cadinens mit Platinschwarz im Hochvakuum bei 300° führte, ebenso wie die früher vorgenommene Dehydrierung mit Schwefel, zu Cadalin. Ferner wurde durch Ozonisation des Cadinens in Eisessig und nach dem Verestern der sauren Ozonidsplaltprodukte ein nicht reiner Dicarbonsäurediäthylester gewonnen, der noch alle Kohlenstoffatome des Cadinens aufwies. Auf Grund dieser Ergebnisse gelangen Ruzicka und Mitarbeiter zu dem Schluß, daß die Kohlenstoffdoppelverbindungen des Cadinens in verschiedenen Ringen sitzen, und daß dem Kohlenwasserstoff die Formeln I oder II zuzuschreiben sind. — Das Cadinendichlorhydrat ist als einheitliche Verbindung der Formel III aufzufassen.

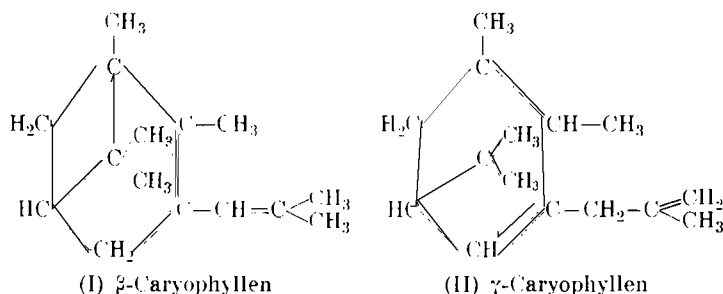


<sup>87)</sup> Helv. chim. Acta 7, 84 [1924].

**Isomere und Derivate.** G. G. Henderson und A. Robertson<sup>88)</sup> erhielten bei der Behandlung des Cadinens mit Schwefelsäure und Eisessig nach Bertram und Walbaum einen isomeren ungesättigten Kohlenwasserstoff (von den Autoren „Isocadinen“ genannt) vom Siedepunkt 125 bis 128° (12 mm). Auch beim Erhitzen von Cadinen im geschlossenen Rohr mit Eisessig entstand ein Kohlenwasserstoff (Sdp. 124 bis 126° [11 mm]), anscheinend identisch mit dem Isocadinen.

Ferner geben die Autoren ein Verfahren an, nach dem sich reines Cadinendichlorhydrat aus Cubebeöl durch Behandeln mit Eisessig und trockenem Chlorwasserstoff schnell gewinnen ließ. Aus dem reinen Dichlorhydrat wurde reines Cadinen (Sdp. 134 bis 136° [11 mm]) durch Zugabe von Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat abgeschieden.

**Caryophyllen,  $C_{15}H_{24}$ .** Konstitution. Die von Semmler vorgeschlagenen Strukturformeln für optisch aktive Caryophyllene entsprechen nach S. A. Busse<sup>89)</sup> nicht der Lehre Ruzickas über den Aufbau der Sesquiterpene aus Isoprenmolekülen. Darum schlägt Busse für  $\beta$ - und  $\gamma$ -Caryophyllen die Konstitutionsformeln I und II vor, die mit der Hypothese von Ruzicka<sup>90)</sup> im Einklang stehen und auch der Bildung aller von Semmler erhaltenen Produkte entsprechen\*).



**Verhalten:** J. M. Robertson, K. A. Kerr und G. G. Henderson<sup>91)</sup> untersuchten die Einwirkung wasserfreier Ameisensäure, die bekanntlich bei Sesquiterpenen Ringschlüsse bewirken kann, auf  $\beta$ -Caryophyllen, Cadinen und Cedren. Beim längeren Erhitzen von  $\beta$ -Caryophyllen mit wasserfreier Ameisensäure bildeten sich das Formiat des Caryophyllenalkohols und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, die wahrscheinlich aus Cloven und unverändertem Caryophyllen bestanden. Da Caryophyllenalkohol bei der Dehydratisierung das tricyclische Cloven liefert, ist er jedenfalls auch tricyclisch. Demnach bewirkte die Reaktion mit Ameisensäure durch den Uebergang des bicyclischen Caryophyllens in eine tricyclische Verbindung einen Ringschluß. Bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Cadinen wurde als Hauptprodukt ein ungesättigter Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  neben unverändertem Cadinen gewonnen. — Das Reaktionsprodukt aus Cedren und Ameisensäure bestand aus einem isomeren ungesättigten Kohlenwasserstoff, etwas unverändertem Cedren und einer kleinen, höher siedenden Fraktion.

**Cedren,  $C_{15}H_{24}$ .** Derivate: A. Chiris<sup>92)</sup> gibt ein Verfahren bekannt, nach dem er Cedrenglykol in großer Reinheit (Schmp. 167,5 bis 168°) erhielt — durch

<sup>88)</sup> Journ. chem. Soc. 125, 1902 [1924].

<sup>89)</sup> Arb. Wissensch. Chem. Pharmac. Inst., Moskau, 1924, Heft 10, S. 83. <sup>90)</sup> Helv. chim. Acta 5, 710 [1923].

\* Nach einer neueren Veröffentlichung von E. Deussen ist die Annahme von Busse nicht richtig (vgl. Journ. prakt. Chem. N. F. 114, 63 [1926]). <sup>91)</sup> Journ. chem. Soc. 127, 1944 [1925].

<sup>92)</sup> Les Parfums de France 1925, 168.

Oxydation des Cedrens, wie gewöhnlich mit Kaliumpermanganat und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser und später mit Petroläther. Das Verfahren soll sich in dieser Form auch zur Gewinnung des Glykols aus einer cedrenhaltigen Fraktion eignen.

**Sesquiterpene aus Harzen.** Gewinnung: Durch Erhitzen eines von einer Dipterocarpaceenart stammenden subfossilen Harzes aus Borneo in Gegenwart von aktivem Nickel auf 400° erhielt R. Vesterberg<sup>93)</sup> ein Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  (Sdp. 90 bis 92° [1 mm]). Die Destillation des Sesquiterpens mit Schwefel lieferte Cadinin. Aus Dammarharz gewann Vesterberg bei derselben Behandlung ein Sesquiterpen (Sdp. 97 bis 98° [2 mm]), das bei der Destillation mit Schwefel einen Naphthalin-Kohlenwasserstoff, aber nicht Cadinin ergab.

**Diterpene,  $C_{20}H_{32}$ .** Allgemeines: Zu den bisher bekannten natürlichen Diterpenen gehören nach I. Kondakow und S. Saprikina<sup>94)</sup> die Diterpene aus Sandarak-Harz,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Camphoren, Cryptomeren und Daeren (auch Phyllocladen gehört hierzu). Als synthetische Diterpene werden von den Verfassern die verschiedenen aus Pinen gewonnenen Dipinene, ferner Dicaejupiten, Dicinen, Dilimonen (Dicitren), Diphellandren, Dicarvenen, Biscarvenen, Diisocarvestren, Dimenthen, Dizingiberen und Dimyrcen bezeichnet. Die aus bicyclischen Terpenen mit einer doppelten Bindung (Pinen, Camphen, Fenchon, Sabinen usw.) und die aus monocyclischen Terpenen mit zwei doppelten Bindungen (vor allem Limonen) gewonnenen Diterpene haben fast die gleichen physikalischen Eigenschaften. Hingegen ist die Dichte der aus monocyclischen Terpenen mit einer doppelten Bindung (Menthenen) oder aus gesättigten monocyclischen Terpenen (Dimenthanen) gewonnenen Diterpene geringer als die der erstgenannten. — Im Gegensatz zu den natürlichen Diterpenen geben die synthetischen Diterpene im allgemeinen keine charakteristischen Derivate und sind darum schwer zu untersuchen.

**Gewinnung:** Kondakow und Saprikina<sup>95)</sup> erhielten durch 5-stündiges Erhitzen von gleichen Molekülen *l*-Pinen und Limonenhydrochlorid auf 160° und fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes neben Limonen, kleinen Mengen von Pinen, Camphen und Bornylchlorid ein zwischen 168 und 178°, in der Hauptsache zwischen 174 und 178° (11 mm) siedendes Diterpen ( $\alpha_1$ , 0°) und hochsiedende Polyterpene. Das Diterpen war eine blau fluoreszierende, honigartige Flüssigkeit, die Brom und Chlorwasserstoff aufnahm und sich an der Luft oxydierte. Mit *d*-Pinen und Limonenhydrochlorid gelangte man zu *d*-Bornylchlorid und zu einem Diterpen (Sdp. 175 bis 178° [11 mm]). Durch Erhitzen von *l*-Pinen und Terpeneol während 5 Stunden auf 250° wurde neben Dipenten, Spuren von Camphen und Terpineol ein Diterpen (Sdp. 173 bis 175° [11 mm];  $\alpha_1$ , -1°) und ein fester, wie dunkles Kolophonium aussehender Kohlenwasserstoff erhalten. Auch beim Erhitzen von Terpentingöl mit Schwefelsäure, von Pinen- und Camphengemischen mit Essig- und Schwefelsäure, mit Zinkchlorid oder mit Benzolsulfosäure, ferner bei der Behandlung von Pinen mit Antimontrichlorid, mit Aluminiumchlorid, Ferriehlorid und Borfluorid erhielten die Autoren Di- und Polyterpene.

K. Ch. Roberts<sup>96)</sup> gelangte zu einem synthetischen Diterpen (Sdp. 173 bis 183° [13 mm]), indem er alkoholische Lösungen von cis- oder trans-Dipentendihydro-

<sup>93)</sup> Svensk Kem. Tidskr. 37, 219 [1925]. Nach C. 1926, I, 132. <sup>94)</sup> Bull. Soc. Chim. IV, 37, 918 [1925].

<sup>95)</sup> Bull. Soc. Chim. IV, 37, 1045 [1925].

<sup>96)</sup> Journ. chem. Soc. 127, 2421 [1925].

bromid oder von trans-Dipentendihydrochlorid bei Zimmertemperatur mit fein verteiltem („molekularem“) Silber oder Kupfer schüttelte. Die Reaktion, bei der Halogenwasserstoffsäure abgespalten, Dipenten gebildet und zu Diterpen polymerisiert wurde, war beendet, sobald sich beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser kein Niederschlag mehr bildete. — Bei längerem Schütteln (144 Stunden) von *l*- $\alpha$ -Phellandren mit sirupöser Phosphorsäure erhielten P. G. Carter, H. G. Smith und J. Read<sup>97)</sup> neben 19,5 %  $\alpha$ -Terpinen und neben  $\gamma$ -Terpinen 40 % eines Diterpens (Sdp. 182 bis 184° [16 mm]; ( $\alpha_D^{20} + 14.95^\circ$ )). Ebenso gelangten die Genannten von *d*-Limonen, *d*- und *l*-Pinen oder Cineol ausgehend zu Diterpenen. Mit Ausnahme des Drehungswinkels, der zwischen  $-0.1^\circ$  und  $+15^\circ$  variierte, waren die physikalischen Konstanten aller erhaltenen Diterpene praktisch dieselben. Jedoch war das Diterpen aus Phellandren chemisch von den Diterpenen aus Limonen, Pinen und Cineol verschieden.

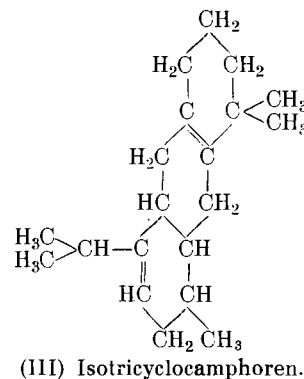
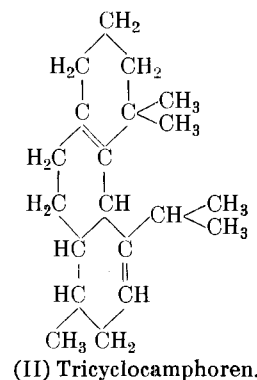
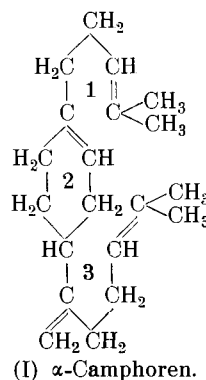
**Eigenschaften:** Die von Kondakow und Saprikin (siehe oben) gewonnenen Diterpene waren nach Destillation über Natrium farblose, fast geruchlose, bitterschmeckende, sirupartige und blau fluoreszierende Flüssigkeiten. Sie waren leicht löslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw., ziemlich löslich in Amylalkohol, nur in der Wärme löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Bei niedriger Temperatur nahmen die Diterpene Brom auf. Sie verbanden sich zwischen  $-20^\circ$  und  $+20^\circ$  mit Haloidsäuren und bildeten amorphe, z. B. 8 % Chlor enthaltende Produkte. Aus der Reaktion der Diterpene mit Chlorwasserstoffsäure ging hervor, daß sie aus einem Gemisch von mindestens zwei Isomeren bestanden, von denen sich das eine wie ein ungesättigtes Diterpen, das andere wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff verhielt. Die aus den halogenierten Verbindungen wiedergewonnenen Diterpene hatten andere Eigenschaften als die ursprünglichen. Bei hoher Temperatur wurden die Diterpene in Monoterpene verwandelt. Aus den oben erwähnten Polyterpenen konnten Kondakow und Saprikin auch das Triterpen  $C_{30}H_{48}$  (Sdp. 250 bis 255° [11 mm]) und zwischen 75 und 90°, meist zwischen 75 und 80° schmelzende Tetraterpene  $(C_{10}H_{16})_4$  isolieren. — Die synthetischen Diterpene sind von den natürlichen sehr verschieden. Erstere kann man auffassen als Substitutionsprodukte eines Terpens (zwei Terpenmoleküle sind nur an einer Stelle verbunden). Bei den natürlichen Diterpenen sind die Sechsringe an mindestens zwei benachbarten Atomen miteinander verbunden, sie gehören somit zu den hydrierten Naphthalin- oder Phenanthrenderivaten. Der Übergang der synthetischen Diterpene in natürliche ist durch besondere Reaktionen möglich, ebenso der umgekehrte Vorgang. —

<sup>97)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 44, T. 543 [1925].

Von den von Carter und Mitarbeitern (siehe oben) dargestellten Diterpenen hatte das reinste Produkt folgende Konstanten: Sdp. 193 bis 195° (24 mm),  $d_{20}^{20}$  0,9240,  $n_D^{20}$  1,5175. Die Diterpene waren in allen

Fällen bemerkenswert beständig und ließen sich bei gewöhnlichem Druck im Gegensatz zu Colophon unzersetzt destillieren.

**Camphoren**,  $C_{20}H_{32}$ . Konstitution. L. Ruzicka und M. Stoll<sup>98)</sup> geben dem Diterpen Camphoren die Konstitutionsformel I. Zu diesem Ergebnis kamen die Autoren aus theoretischen Überlegungen auf Grund der physikalischen Eigenschaften des Camphorens und folgender Tatsachen: Es wurde der Nachweis erbracht, daß  $\alpha$ -Camphoren ein *p*-disubstituiertes Hydrobenzolderivat ist. Ferner erhielten die Autoren durch wiederholtes Kochen des  $\alpha$ -Camphorens mit 95%iger Ameisensäure ein tricyclisches Produkt, bestehend aus den isomeren Diterpenen Tricyclocamphoren (II) und Isotricyclocamphoren (III), die bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in Mellophansäure, Pyromellithsäure und Benzolpentacarbonsäure übergeführt werden konnten.



[A. 346.]

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

<sup>98)</sup> Helv. chim. Acta 7, 271 [1924].

## Arsenmittel und Flugzeugbekämpfung.

Von Dr. K. FRIEDRICI, Hamburg.

Zu den Ausführungen des Herrn Dr. Gademann, Schweinfurt<sup>99)</sup>.

Den Ausführungen des Verfassers in Nr. 7 dieser Zeitschrift kann in manchen Punkten beigestimmt werden. Seine Forderung, daß Pflanzenschutzmittel auch in Deutschland unter ihrer chemischen Bezeichnung bzw. unter Angabe des Gehalts an wirksamen Bestandteilen statt unter einem nichtssagenden Firmennamen in den Handel gebracht werden sollten, ist schon an den verschiedensten Stellen erhoben worden. Dagegen ist die Ansicht des Verfassers über die Vorzüge des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz irrig. Andere Präparate, wie Bleiarseniat, Natriumarseniat und Calciumarseniat haben

<sup>99)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 202 [1927].

das Schweinfurtergrün infolge ihrer besseren Eigenschaften stark vom Markt verdrängt; so schreibt z. B. das Bureau of Entomology, Washington, u. a.: „Das Bleiarseniat hat in Amerika in der Behandlung der Weinberge und Obstgärten bei weitem die anderen Arsenmittel aus dem Felde geschlagen.“ Wie in den ausländischen Märkten haben auch diese Präparate sich zum Teil den Inlandmarkt zu erobern gewußt, und nur dadurch kam der Verfasser, dem anscheinend nur Schweinfurtergrün aus eigener Anschauung bekannt zu sein scheint, zu der Auffassung, der Markt sei auch für andere Arsenpräparate äußerst ungünstig.