

598. F. Flawitzky: Ueber die Umwandlungen des linksdrehenden Terpens aus dem französischen Terpentinöl vermittelst der Hydratation und Dehydratation.

(Eingegangen am 26. December.)

Bei der Behandlung des französischen Terpentinöls mit 1 Th. 90 prozentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1.64) löst es sich, und es scheidet sich aus der Lösung, wie ich schon berichtet¹⁾, leicht eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ aus, welche sich mit der alkoholischen Schwefelsäure in allen Verhältnissen mischt und $\alpha_D = -14^\circ$ hat. Mit denselben Eigenschaften, aber nur mit grösserer optischer Aktivität, erhält man eine Verbindung, wenn man eine schwächere alkoholische Schwefelsäure und ein rectificirtes linksdrehendes Terpen nimmt. Nach einem zwölftägigen Zusammenstehen und öfterem Umschütteln einer Mischung von $1\frac{1}{2}$ Th. 90 prozentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1.64) mit 1 Th. linksdrehenden Terpens mit $\alpha_D = -33^\circ$, welches aus käuflichem, französischen Terpentinöl erhalten war, gingen beinahe $\frac{3}{4}$ Th. des angewandten Terpens in Lösung über. Nach der Entfernung der oberen, ungelösten Schicht zerlegte ich die farblose Lösung durch Wasser und erhielt nach Waschen und Trocknen ein Produkt von $\alpha_D = -40^\circ$. Doch war dasselbe nicht homogen, weil es sich nur zur Hälfte in alkoholischer Schwefelsäure (1 Th. 90 prozentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, spec. Gew. 1.64) löste. Bei der Fractionirung mit Wasserdampf wurde zuletzt ein Produkt erhalten, welches sich mit alkoholischer Schwefelsäure in allen Verhältnissen mischte und $\alpha_D = -50.5^\circ$ zeigte. Bei der Destillation fing dieses Produkt bei 210° an zu kochen und gab I bei $209.5^\circ - 211.5^\circ$ mit $\alpha_D = -49.7$ und II (grösste Menge) bei $211.5 - 214.5^\circ$ mit $\alpha_D = -51.7^\circ$.

I. 0.2452 g Substanz mit dem Siedepunkt $209.5^\circ - 211.5^\circ$ gaben 0.7010 Kohlensäure und 0.2670 Wasser.

II. 0.1928 g Substanz mit dem Siedepunkte $211.5^\circ - 214.5^\circ$ gaben 0.5505 Kohlensäure und 0.2127 Wasser.

	Theorie	I	II
C_{10}	120	77.92	77.97
H_{18}	18	11.69	12.10
O	16	10.39	
	154	100.00	

Die Substanz mit dem Siedepunkte $211.5^\circ - 214.5^\circ$ behielt sonach bei der neuen Destillation sowohl ihren Siedepunkt als ihre Drehung bei. Bei der Bestimmung des Siedepunkts tauchte die Scale des Thermometers bis -30° in den Dampf, während das benachbarte Thermometer 50° zeigte, die Correction also 6.2° betrug. Hiernach ist der

¹⁾ Diese Berichte XII, 1406.

verbesserte Siedepunkt des linksdrehenden Terpenhydrats
217.7°—220.7 beim Barometerstand 766,3 mm.

Bei der Bestimmung der Dichte fand ich:

2.8144 g Substanz bei 0° und

2.7727 g „ bei 18°

füllten 3.0134 ccm,

wobei die Dichtigkeit bei 0° — 0.9339

bei 18° — 0.9201.

Der Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 18° — 0.00083

$$[\alpha]_D = \frac{-51.7}{0.9201} = -56.2^{\circ}.$$

Das linksdrehende Terpenhydrat ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in alkoholischer Schwefelsäure mit schwachem, an tertiäre Alkohole erinnernden Geruch und stark brennendem Geschmack. Bei der Destillation zersetzt es sich ein wenig, scheidet Wasser aus und hinterlässt zuletzt einen fast ungefärbten Rückstand. Beim Stehen findet keine Oxydation oder Bräunung statt.

Die optische Aktivität des linksdrehenden Terpenhydrats, sinkt in der Lösung in alkoholischer Schwefelsäure rasch und kann zuletzt ganz verschwinden.

Die Lösung des linksdrehenden Terpenhydrats in alkoholischer Schwefelsäure scheidet nach Zusetzung von Wasser nach einiger Zeit Krystalle aus.

Bei der Sättigung des linksdrehenden Terpenhydrats mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure tritt eine bedeutende Erwärmung ein, die Lösung nimmt eine violettrethe Farbe an und es krystallisiert das Dichlorhydrat mit dem Schmelzpunkte 49° aus. Die alkoholische Lösung desselben ist optisch inaktiv. Bei der Bildung des Dichlorhydrats waren auch keine Spuren des festen Monochlorhydrats wahrnehmbar, so dass das linksdrehende Terpenhydrat nur eine optisch inactive, vierwerthige Verbindung darstellt.

Um die Frage zu beantworten, ob das linksdrehende Terpenhydrat Hydroxyl enthält, wurde es mit Essigsäureanhydrid, in welchem es sich löste, behandelt. Die Lösung wurde in zugeschmolzenen Röhren bei 135°—150° 18 Stunden lang erwärmt. Nach solcher Erwärmung wurde die Lösung durch Wasser zerlegt, worauf sich ein leichtes und bewegliches, linksdrehendes Produkt mit einem starken, angenehm an Bergamotöl erinnernden Geruch ausschied.

Diese Substanz besass keinen brennenden Geschmack und löste sich nicht in alkoholischer Schwefelsäure, was auf eine vollständige Umwandlung des linksdrehenden Terpenhydrats deutete. 0.3155 g der gewaschenen und getrockneten Substanz gaben 0.9285 g Kohlensäure und 0.3265 g Wasser, d. h. 80.26 pCt. Kohlenstoff und 11.5 pCt. Wasserstoff. Diese Zusammensetzung weist auf ein Gemisch gleicher

Theile des Terpens und Essigäthers hin. Und diese Substanz hatte wirklich keinen beständigen Siedepunkt. Bei der Destillation ging die erste Hälfte bis 190° , die andere bei einer höheren Temperatur über. Letztere gab bei der Fractionirung kein Produkt mit bestimmtem Siedepunkte.

I. 0.2220 g Substanz mit dem Siedepunkt $210^{\circ} - 220^{\circ}$ gaben 0.6228 Kohlensäure und 0.2290 Wasser.

II. 0.2149 g mit dem Siedepunkte $230^{\circ} - 240^{\circ}$ gaben 0.5955 Kohlensäure und 0.2160 Wasser.

	$C_{10}H_{17}(C_2H_3O_2)$	I	II
C_{12}	144	73.47	76.51
H_{20}	20	10.20	11.45
O_2	32	16.23	
	196	100.00	

Diese Resultate zeigen, dass beide Portionen eine Mischung von Essigäther mit Terpen waren. Eine weitere Reinigung dieser Substanzen konnte ich wegen Mangel an Material nicht unternehmen. Es ist nicht möglich, durch Fractionirung den Aether zu erhalten, weil die Portion $230 - 240^{\circ}$ bei der Destillation sich unter Ausscheidung von Essigsäure zerlegte. Aber die erhaltenen Resultate weisen auf eine Bildung von Essigäther aus dem linksdrehenden Terpenhydrat und diese wieder auf den alkoholischen Charakter desselben hin. Der Essigäther des linksdrehenden Terpenhydrats muss eine optische Aktivität besitzen, weil die Portion mit dem Siedepunkte $210^{\circ} - 220^{\circ}$ $\alpha_D = -32^{\circ}$ hatte, eine Drehung, welche nicht von der Anwesenheit des Terpens allein abhängen konnte. Der Geruch des an Bergamotöl erinnernden Aethers überträgt seinen Geruch auf das Produkt der Reaction von Essigäther auf das linksdrehende Terpenhydrat.

Der flüchtigere Theil der Produkte, welchen man mit dem Essigäther erhielt, schied nach mehrmaliger Destillation über Natrium eine Verbindung von dem Siedepunkte 175° beim Barometerstand 762.6 mm aus, wobei die Scale des einen Thermometers in den Dampf bis -30° hineinragte, das benachbarte Thermometer 40° zeigte, die Correction also 4.3° betrug.

I. 0.2397 g Substanz gaben 0.7685 Kohlensäure und 0.2575 Wasser.

II. 0.2325 g Substanz gaben 0.7460 Kohlensäure und 0.2485 Wasser.

	Theorie	I	II
C_{10}	120	88.24	87.44
H_{16}	16	11.76	11.94
	136	100.00	99.38

Das neue Terpen mit dem Siedepunkte 179.3° ist eine leicht oxydirbare Substanz, welche sich dadurch auszeichnet, dass sie beim

Stehen nach etlichen Tagen bei einer neuen Destillation über Natrium immer wieder eine Substanz von brauner Farbe ausscheidet. Der geringe Verlust an Kohlenstoff, welcher bei den Analysen sich zeigte, röhrt von der leichten Oxydierbarkeit her. Das neue Terpen besitzt einen schwachen Geruch, welcher sich von dem Geruche des Terpens aus Terpentinöl unterscheidet. Es löst sich nicht in alkoholischer Schwefelsäure und besitzt eine starke Drehung: $\alpha_D = -51.8^\circ$.

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit fand man:

0.8764 g Substanz bei 0° und

0.8608 g Substanz bei 20°

füllten 1.0144 ccm,

wobei die Dichtigkeit bei 0° — 0.8639

bei 20° — 0.8486.

Der Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 20° — 0.00091

$$[\alpha]_D = \frac{-51.8^\circ}{0.8486} = -61.0^\circ.$$

Das neue Terpen, welches ich linksdrehendes Isoterpen zu nennen vorschlage, unterscheidet sich also von dem ersten linksdrehenden Terpen durch einen höheren Siedepunkt und ungefähr $1\frac{1}{2}$ mal grösseres Drehvermögen. Der Unterschied liegt auch in anderen Eigenschaften, welche man auch aus anderen Vergleichungen mit den Eigenschaften des von mir untersuchten linksdrehenden Terpens aus dem französischen Terpentinöl ersieht:

Siedepunkt	155°	179.3°
$[\alpha]_D$	- 43.4	- 61.0 ^o
die Dichtigkeit bei 0°	0.8749	0.8639
" " bei 20°	0.8587	0.8486
Ausdehnungscoefficient	0.00096	0.00091.

Der grösste Unterschied zwischen dem ersten und dem neuen Terpen äussert sich in ihrem Verhalten zur gasförmigen Salzsäure. Das erste Terpen giebt fast ausschliesslich nur festes Monochlorhydrat, während man bei der Sättigung des zweiten Dichlorhydrat erhält.

Bei der Sättigung mit trockenem Salzsäuregas bemerkt man eine Erwärmung des neuen Terpens, während das Produkt so lange flüssig bleibt wie sie sich nicht färbt. Nachdem die Flüssigkeit eine rothe Farbe angenommen hat, beginnt sie zu krystallisiren. Meiner Meinung nach hängt die Bildung der rothen Farbe von der Feuchtigkeit ab, welche eine grosse Rolle bei der Bildung des Dichlorhydrats spielt. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht der Umstand, dass die Färbung eintrat, als das Rohr, in welchem die Sättigung vor sich ging, etliche Male vom Apparat abgenommen wurde, um das Gewicht zu bestimmen. Die ersten Krystalle bildeten sich am Kork, der einige Feuchtigkeit enthalten konnte. Das Verhalten der Terpene aus den Terpentinölen zur Salzsäure ist ein ganz anderes, eine Färbung ist nicht

bemerkbar, sogar bei der Sättigung mit feuchtem salzauren Gas nicht, dagegen erhält man wie gewöhnlich eine farblose, krystallinische Masse des festen Monochlorhydrats.

Die Gewinnung des Dichlorhydrats aus dem linksdrehenden Isoterpen deutet die Fähigkeit desselben, Terpinhydrat zu geben, an, da nach meinen Versuchen das letztere sich leicht bei der Behandlung des Dichlorhydrats mit Wasser bildet. Das Dichlorhydrat wird zu dem Zwecke der innigeren Berührung mit Wasser wegen in Alkohol gelöst, die Lösung durch einen grösseren Ueberschuss von Wasser zerlegt, und die erhaltene Emulsion in einem offenen Gefäss stehen gelassen. Bei der Verdunstung der Flüssigkeit scheiden sich grosse Krystalle des Terpinhydrats aus. Nach den beschriebenen Eigenschaften hat das von mir erhaltene linksdrehende Isoterpen eine grosse Aehnlichkeit mit dem Terpen aus Elemi (*essence d'élémi*), welches nach der Beschreibung Deville's¹⁾ bei 174° siedet und $[\alpha] = -90.3^\circ$ besitzt, während ich für Isoterpen $[\alpha]_D = [\alpha]_0 \cdot 1.2434 = -75.8^\circ$ fand²⁾.

Das Terpen aus Elemi gleicht seinen Eigenschaften nach dem Terpen aus Citronenöl. Beide zeichnen sich durch gleichen Siedepunkt und ein äusserst grosses Drehvermögen aus und bilden bei der Sättigung mit Salzsäuregas Dichlorhydrat, unterscheiden sich aber nur durch die entgegengesetzte Drehung, da das Terpen aus Citronenöl rechtsdrehend ist.

Auf Grundlage der Analogie der Eigenschaften der links- und rechtsdrehenden Terpene aus dem französischen und russischen Terpentinöl kann man erwarten, dass das rechtsdrehende Terpen bei den entsprechenden Umwandlungen rechtsdrehendes Isoterpen mit den Eigenschaften des Terpens aus Citronenöl geben wird.

Meiner Meinung nach ist es leicht möglich, dass die Terpene mit dem Siedepunkte circa 175°, welche bei der Sättigung mit Salzsäuregas Dichlorhydrat geben, wie die Terpene aus Elemi und Citronenöl und ihnen ähnliche, sich im genetischen Verhältniss mit den Terpenen aus Terpentinöl befinden und wahrscheinlich erstere aus den letzteren sich bilden können. Diese Ansicht findet eine Unterstützung darin, dass das Terpen aus Citronenöl die Fähigkeit besitzt, Dichlorhydrat, Terpinhydrat und Oxydationsprodukte mit gleichen Eigenschaften zu bilden, wie sie die Terpene aus den Terpentinölen aufweisen.

Wie oben erwähnt, ist nach meiner Ansicht bei der Umwandlung des linksdrehenden Isoterpens in Dichlorhydrat die Anwesenheit von Feuchtigkeit nothwendig; ebenso glaube ich berechtigt zu sein anzunehmen, dass die Verwandlung der Terpene des Elemis und Citronenöls

¹⁾ Ann. de ch. et de ph. 1849, 3. ser., t. 27, p. 88.

²⁾ Montgolfier, Bull. soc. chim. 1874, t. 22, p. 489.

auch vermittelst der Hydratation vor sich geht, da Blanchet und Sell¹⁾ und auch Deville²⁾ von einer Entstehung von Krystallen des Dichlorhydrats nur nach dem Stehen an der Luft sprechen, wenn nach der Meinung Deville's der Ueberschuss der Salzsäure verdunstet ist, nach meiner Meinung aber, die Salzsäure Feuchtigkeit angezogen hat. Aus diesem Grunde ist die Möglichkeit vorhanden, dass die Verwandlung der Terpene aus Elemi und Citronenöl in Dycblorhydrat nicht auf Vereinigung mit Salzsäure beruht, sondern durch Hydratation und Dehydratation entsteht, wobei auch die Aufhebung der optischen Aktivität stattfindet.

Jetzt beschäftige ich mich mit der Untersuchung des in alkoholischer Schwefelsäure ungelösten Theils und mit der Ausscheidung welche in der Lösung nach der Behandlung mit Wasser entsteht.

Die Bildung der letzteren ist verständlich, wenn man zulässt, dass die Lösung, welche Terpenschwefelsäure enthält, bei der Zerlegung mit Wasser Terpen und Terpenhydrat giebt, gleich wie Amylen-schwefelsäure Kohlenwasserstoff und Alkohol liefert.

Der Theil des ersten Terpens, welcher sich nicht in alkoholischer Schwefelsäure gelöst hatte, muss auch ein Produkt der Umwandlung enthalten, da derselbe $\alpha_0 = -37^\circ$ gab, während vor der Verarbeitung das Terpen $\alpha_0 = -33^\circ$ zeigte. Eine solche Vergrösserung der Drehung weist auf die Möglichkeit der Hydratation und Dehydratation im Innern der Lösung hin.

Die weitere Untersuchung des rechtsdrehenden Terpens in dieser Richtung, wie ich sie bei dem linksdrehenden Terpen ausgeführt habe, sowie die weitere Erforschung der gegenseitigen Beziehungen der Terpene aus Terpentinölen zu den Terpenen aus Citronenöl und Elemi behalte ich vor.

Kasan, den 18. December 1879.

599. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Schwefels auf Phenylbenzamid.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCCXIV; eingegangen am 31. Dec.)

Untersuchungen, über welche ich der Gesellschaft in der Kürze zu berichten hoffe, haben mich zu einigen Beobachtungen geführt, deren Ergebniss mir gestattet sei, noch am Schlusse des Jahres mitzutheilen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 6, S. 282.

²⁾ l. c. S. 90.