

**413. Flavian Flawitzky: Ueber die Umwandlungen des rechtsdrehenden Terpens aus dem russischen Terpentinöl vermittelst Hydratation und Dehydratation.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kasan.]  
(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Piinner.)

Das rechtsdrehende, den unten beschriebenen Umwandlungen unterworffene Terpen wurde aus dem mit Wasserdampf abdestillirten russischen Terpentinöle durch Fractioniren mit dem Deflegmator von Glinsky, darauf durch Behandlung mit trockenem Aetzkali bei gewöhnlicher sowohl als auch erhöhter Temperatur so lange, bis Aetzkali nicht mehr braun wurde, und zuletzt durch Erwärmung mit metallischem Natrium ausgeschieden. Auf solchem Wege wurde das Terpen mit dem Siedepunkt  $155.5 - 156.5^{\circ}$  (corr.) ausgeschieden, völlig frei von brenzlichem Geruche und dem Geruche nach sich von dem linksdrehenden Terpen nicht unterscheidend.

Bei der Analyse gaben  $0.2142$  g der Substanz  $0.6903$  g Kohlensäure und  $0.2287$  g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$C_{10}$	120	88.24
$H_{16}$	16	11.76
	136	100.00

Bei der Dichtebestimmung wurde erhalten

	bei $0^{\circ}$	bei $20^{\circ}$
Gewicht des Terpens	2.6398	2.5911
»    »    Wassers	3.0122	3.0083.

Es ist daher die auf Wasser bei  $4^{\circ}$  bezogene und auf den leeren Raum reducire Dichtigkeit

$$\text{bei } 0^{\circ} - d_4^0 = 0.8764$$

$$\text{bei } 20^{\circ} - d_4^{20} = 0.8600.$$

Der Ausdehnungskoeffizient zwischen  $0^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  ist  $0.00095$ .

Bei  $100$  mm und  $20^{\circ}$  fand ich  $\alpha_D = + 27.5^{\circ}$ , woraus das spezifische Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = \frac{+ 27.5^{\circ}}{0.8600} = + 32.0^{\circ}$$

berechnet wird.

Bei der Bestimmung der Brechungsindices mit dem Spectrogoniometer von Fuess, der bis auf  $15''$  abzuzählen gestattete, bediente man sich als Lichtquellen der Natrium- und Lithium-Flammen und des elektrischen Lichtes Geissler'scher Wasserstoffröhren. In der folgenden Tabelle sind die Winkelgrößen des Minimums der Ableukung angeführt, die bei  $20.1^{\circ} - 20.2^{\circ}$  durch zweifaches Abzählen beim Be-

stimmen mit einem Prisma von  $60^{\circ} 15'$  brechendem Winkel erhalten sind, ebenso auch die Brechungsindices:

	Minimum	Brechungsindices
Na	$34^{\circ} 32' 30''$	1.46656
$Li_{\alpha}$	$34^{\circ} 15' 30''$	1.46322
$H_{\alpha}$	$34^{\circ} 17' 45''$	1.46366
$H_{\beta}$	$35^{\circ} 8' 0''$	1.47350
$H_{\gamma}$	$35^{\circ} 38' 30''$	1.47944.

Aus den Brechungsindices der Wasserstofflinien  $\alpha$  und  $\gamma$  und den diesen Zahlen entsprechenden Wellenlängen nach der zweigliedrigen Formel von Cauchy erhält man den Dispersionscoefficienten  $B = 0.52900$  und den Brechungsindex für den Strahl mit der unendlichen Wellenlänge  $A = 1.45139$ . Es ist daher die Molecularbrechung des rechten Terpens

$$P \frac{A-1}{d^{2/3}} = 136 \frac{0.45139}{0.8598} = 71.24.$$

Diese Grösse ist der für das linke Terpen des französischen Terpentinöles erhaltenen nahe, für welches aus den Daten von Ribau von mir <sup>1)</sup>  $P \frac{A-1}{d} = 71.52$  berechnet worden ist und aus den Daten von Kanonnikoff <sup>2)</sup> — 71.65.

Wenn man für das Atombrechungsvermögen  $C = 4.86$ ,  $H = 1.29$  annimmt, so erhält man für  $C_{10}H_{16}$  das Molecularbrechungsvermögen 69.24, folglich um 2 weniger, als das aus den Brechungsindices berechnete. Dieser Unterschied entspricht der Zweiatomigkeit des Kohlenwasserstoffs, was dem von mir <sup>3)</sup> gefundenen Verhältnisse des rechten Monochlorhydrates  $C_{10}H_{16}HCl$  mit dem specifischen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = + 24.5^{\circ}$  zu Brom völlig entspricht, zu welchem dieses Derivat des rechten Terpens als gesättigte Verbindung sich verhält.

Um das Product der Hydratation des rechten Terpens zu erhalten, wurde das letztere mit dem doppelten Gewichte alkoholischer Schwefelsäure (3 Th. 90 prozentigen Alkohols und 1 Theil Schwefelsäure spee. Gewicht 1.64) behandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur und öfterem Umschütteln geht die Auflösung vor sich vollständig ebenso wie bei dem linken Terpen aus dem französischen Terpentinöle <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 15.

<sup>2)</sup> Diese Data beziehen sich auf das linke Terpen, das ich aus dem französischen Terpentinöle ausschied, wie es Hr. Kanonnikoff diese Berichte XIV, 1699 zeigt. An den anderen Stellen, z. B. im Journ. f. pract. Chem. 1885, B. 32, S. 516 und 520 heisst dasselbe Terpen irrig Linksterpen aus dem russischen Terpentinöl.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 16.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XII, 2354.

Zur Gewinnung eines Products mit dem grösstmöglichen Drehungsvermögen wurde die Auflösungszeit des rechten Terpens in der alkoholischen Schwefelsäure um die Hälfte abgekürzt, d. h. die Lösung wurde von der unlöslichen Schicht nicht nach 12, wie bei dem linken, sondern nach 6 Tagen abgeschieden. Dem entsprechend löste sich auch kaum mehr, als ein Drittel des ursprünglichen Terpenvolumens auf. Die sehr schwach braun gefärbte Lösung wurde durch Wasser beim Abkühlen mit Eis zersetzt und die ausgeschiedene unlösliche Schicht mit Wasser und zuletzt mit Aetzkali gewaschen. Das durch Potasche getrocknete Product zeigte das Drehungsvermögen bei 100 mm  $\alpha_D = + 35.6^\circ$ , d. h. um  $8.1^\circ$  mehr, als bei dem angewandten Terpen. Das aus der Lösung ausgeschiedene Product löste sich von Neuem in alkoholischer Schwefelsäure nur bis auf die Hälfte. Seine Ungleichartigkeit zeigte sich auch bei der Destillation mit Wasserdampf über Aetzkali, wobei drei Destillate gesammelt wurden, von denen das erste sich in alkoholischer Schwefelsäure wenig löste, das letzte aber sich in allen Verhältnissen mit derselben mischte. Die Drehungsgrössen dieser drei Destillate waren auch verschieden, und das Drehungsvermögen des letzten übertraf das des ersten anderthalbmal. Die weitere Ausscheidung der in alkoholischer Schwefelsäure löslichen Substanz wurde durch gewöhnliches Fractioniren aller drei Destillate in Anwesenheit von Aetzkali oder metallischem Natrium ausgeführt, ohne welche das Sieden mit Stossen vor sich ging und eine Zerlegung mit Verminderung der optischen Aktivität bemerkt wurde. Auf solchem Wege wurde die Substanz mit dem Siedepunkt  $209^\circ - 213^\circ$  gewonnen, wobei die Scala des Thermometers bis  $-10^\circ$  in den Dampf eingetaucht war, ein benachbartes Thermometer zeigte  $65^\circ$ , also ist der corrigirte Siedepunkt  $213.7^\circ - 217.7^\circ$  bei 760 mm. Die Drehung war bei 100 m  $\alpha_D = + 44.5^\circ$  bei  $19.5^\circ$ .

Bei der Analyse gaben 0.2505 g der Substanz 0.7145 g Kohlensäure und 0.2695 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>10</sub>	120	77.79 pCt.
H <sub>18</sub>	18	11.95 »
O	16	—
	154	100.00.

Die Zusammensetzung der gewonnenen Substanz entspricht der Verbindung des Terpens C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> mit einem Wassermoleküle, folglich stellt es das Hydrat dar; weshalb ich auf Grundlage des Drehungszeichens für diese Substanz den Namen **rechtes Terpenhydrat** vorschlage. Diese Substanz stellt ähnlich dem linken Terpenhydrat eine ziemlich dicke, in Wasser unlösliche, mit alkoholischer Schwefelsäure mischbare Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichen Geruche und bitterem, stark brennendem Geschmacke dar.

Bei der Dichtigkeitsbestimmung des rechten Terpenhydrats wurde gefunden:

	bei 0°	bei 19.5°
Gewicht des Hydrats	2.8121	2.7688
» » Wassers	3.0122	3.0083

Daraus die Dichtigkeit bei

$$0^\circ - d_4^0 = 0.9335$$

$$19.5^\circ - d_4^{19.5} = 0.9189$$

Ausdehnungscoefficient — 0.00081.

Das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = \frac{+44.5^\circ}{0.9189} = +48.4^\circ$ .

Bei der Bestimmung der Brechungsindizes mit einem Prisma, dessen brechender Winkel  $60^\circ 14' 30''$  war, bei  $16^\circ$  wurde gefunden:

	Minimum	Brechungsindizes
Na	$35^\circ 20' 30''$	1.47622
Li $\alpha$	$35^\circ 5' 30''$	1.47310
H $\alpha$	$35^\circ 8' 30''$	1.47388
H $\beta$	$35^\circ 56' 30''$	1.48321
H $\gamma$	$36^\circ 25' 30''$	1.48862

Aus den Brechungsindizes der Wasserstofflinien  $\alpha$  und  $\gamma$  berechnet man den Dispersionsindex  $B = 0.49413$  und den des Strahles mit unendlicher Wellenlänge  $A = 1.46242$ , daraus das Molecularbrechungsvermögen:

$$P \frac{A-1}{d} = 154 \frac{0.46242}{0.9215} = 77.28.$$

Diese Grösse ist nahe 77.16, der für das linke Terpenhydrat von Hrn. Kanonnikoff und mir gefundenen. Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der rechten und linken Hydrate zeigt ihre vollkommene Aehnlichkeit, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, in welcher die nach zwei Formeln berechneten Grössen der Molecularbrechung angeführt sind, wobei in allen Fällen die auf Wasser bei  $4^\circ$  bezogenen und auf Wägen in der Luft corrigirten Dichtigkeiten angenommen worden sind.

Spec. Drehung — $[\alpha]_D$ . . . . .	$+48.4^\circ$	$-56.2^\circ$
Siedepunkt . . . . .	$213.7^\circ - 217.7^\circ$	$217.7^\circ - 220.7^\circ$
Dichtigkeit bei $0^\circ$ . . . . .	0.9335	0.9340
Ausdehnungscoefficient . . . . .	0.00081	0.00083
$P \frac{A-1}{d}$ . . . . .	77.28	77.16
$P \frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$ . . . . .	45.98	45.93

Der Unterschied in den Siedepunkten kann durch mehr bemerkbare Zerlegung beim Destilliren des rechten Terpenhydrats im Vergleich mit dem linken erklärt werden.

Beim Sättigen des rechten Terpenhydrats mit gasförmiger Salzsäure wurde starkes Erwärmen und Erscheinen einer dichten bräunlich violetten Färbung bemerkt. Gegen Ende trübte sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung wässriger Tropfen. Beim Abkühlen in Eis erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, tafelförmige, perlmutterglänzende, unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte stark gefärbt erscheinende Krystalle, mit dem Schmelzpunkt  $49.5^{\circ}$ , lieferte.

Bei der Analyse dieser Krystalle wurde gefunden:

- 1) 0.1772 g gaben 0.2390 g Chlorsilber.  
2) 0.2163 g gaben 0.2942 g      »

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$	1.	2.
Cl      33.97	33.37	33.65 pCt.

Sowohl die Zusammensetzung, als auch die äusserlichen Merkmale weisen darauf hin, dass beim Sättigen des rechten Terpenhydrats mit Salzsäure Dichlorhydrat sich bildet, folglich dasselbe Product, welches bei denselben Bedingungen aus dem linken erhalten wird.

Auf Grundlage vollkommener Aehnlichkeit der beschriebenen Eigenschaften und Umwandlungen der rechten und linken Hydrate, erschien es natürlich zu erwarten, dass sie sich auch zu Essigsäure-anhydrid ähnlich verhalten würden und in diesem Falle aus dem rechten Terpenhydrat die Bildung des rechten Isoterpens vorausgesehen werden konnte. Der directe Versuch bestätigte dieses.

Die Lösung des rechten Terpenhydrats in Essigsäureanhydrid wurde im Verhältnisse eines Moleküls des ersten zu zwei des zweiten, in einer zugeschmolzenen Röhre bei  $120^{\circ} - 140^{\circ}$  18 Stunden lang erwärmt. Beim Erwärmen wurde die Lösung ein wenig braun und nach Behandlung mit Wasser schied sich eine in alkoholischer Schwefelsäure fast unlösliche Substanz von angenehmem Geruche aus, folglich mit Eigenschaften, die scharf verschieden von dem angewandten Hydrate waren. Das gewonnene Product erwies sich nach der Analyse von einer zwischen dem Terpen und dem Essigsäureäther des Terpenhydrats liegenden Zusammensetzung.

- 1) 0.1726 g gaben 0.5113 g Kohlensäure und 0.1858 g Wasser.  
2) 0.1800 g      »    0.5355 g      »      » 0.1925 g      »

Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{17}(C_2H_3O_2)$
	1.	2.	
C      88.24	80.79	81.13	73.47 pCt.
H      11.76	11.96	11.83	10.20      »

Die analysirte Substanz mit der Drehung bei 100 mm  $\alpha_D = + 35.6^\circ$  hatte keine beständige Siedetemperatur und das bis  $210^\circ$  gesammelte Destillat gab bei 100 mm  $\alpha_D = + 40.0^\circ$ . Dieser flüchtigere Theil veränderte beim Destilliren über trockenem Aetzkali seinen vorigen Geruch und erwarb einen bitteren stark brennenden Geschmack. Sowohl Geruch als auch Geschmack waren völlig jenen ähnlich, welche dem Terpenhydrat eigenthümlich sind, dessen Bildung bei der Einwirkung von Aetzkali auf Aether ganz natürlich ist. Nach häufig wiederholten Destillationen über trockenem Aetzkali und metallischem Natrium wurde die Substanz mit dem Siedepunkt  $173 - 176^\circ$  erhalten, aber dieselbe war nicht ganz gleichartig, da sie bitteren Geschmack besass und das Destillat beim Abkühlen sich trübe. Bei gewöhnlicher Temperatur verschwand diese Trübung. Auf diese Beobachtung hin fussend, unterwarf ich die Substanz einer Abkühlung unter  $- 25^\circ$  mittelst Schnee und käuflicher Salzsäure, wobei die trübe Flüssigkeit nach einiger Zeit klar wurde und auf den Röhrenwänden eine kristallinische Substanz sich ausschied. Nach solcher Behandlung und Destillation über metallischem Natrium wurde eine geschmacklose Substanz von einem an das rechte Hydrat erinnernden Geruche mit dem Siedepunkt  $173 - 176^\circ$  ausgeschieden, wobei das Quecksilber des Thermometers in den Dämpfen bis  $- 20^\circ$  sich befand, ein benachbartes Thermometer zeigte  $40^\circ$ , folglich war die mittlere Siedetemperatur  $178.3^\circ$  beim Barometerstande 771.7 mm.

Die Analysen der Substanz führen zu einer den Terpenen ziemlich nahen Zusammensetzung, besonders wenn man die Schwierigkeit der Abtrennung der Sauerstoff enthaltenden Beimischungen in Betracht zieht.

1) 0.2440 g gaben 0.7821 g Kohlensäure und 0.2622 g Wasser.

2) 0.2153 g gaben 0.6905 g Kohlensäure. (Die Wasserbestimmung ging verloren.)

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C <sub>10</sub>	120	88.24	87.42
H <sub>16</sub>	16	11.76	11.94
	136	100.00	99.36

Dieses Terpen ergab bei 100 mm  $\alpha_D = + 49.1^\circ$  bei  $15^\circ$ .

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit wurde gefunden:

	bei $0^\circ$	bei $20^\circ$
Gewicht des Terpens	2.5985	2.5550
Wassers	3.0122	3.0083

Daraus die Dichtigkeit bei  $0^\circ$   $d_4^0 = 0.8627$   
 $\rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow 20^\circ d_4^{20} = 0.8480$

Ausdehnungskoeffizient 0.00089

Specifische Drehung  $[\alpha]_D = \frac{+49.1^\circ}{0.8517} = + 57.6^\circ$ .

Nach der Grösse der Drehung, Dichtigkeit und Siedetemperatur unterscheidet das neue Terpen sich scharf vom ursprünglichen Terpen, im Gegentheil erscheint es nach allen diesen Eigenschaften, das Drehungszeichen ausgenommen, dem linken Isoteren nahe, wie aus der folgenden Gegeneinanderstellung ersichtlich ist.

Spezifische Drehung $[\alpha]_D$	+ 57.6°	— 61.1°
Siedepunkt . . . . .	178.3°	179.3°
Dichtigkeit bei 0° . . . .	0.8627	0.8641
» 20° . . . .	0.8480	0.8487
Ausdehnungscoefficient .	0.00089	0.00091.

Auf Grund solcher Aehnlichkeit und der Bildung desselben aus dem rechten Terpen, durch dieselben Umwandlungen, wodurch man aus dem linken Terpen das linke Isoteren erhält, schlage ich für das neue Terpen den Namen **rechtes Isoteren** vor.

Mit der Gewinnung des rechten Isoterpens haben wir eine vollständige Reihe optisch activer Isomeren, die durch künstliche Umwandlungen der rechten und linken Terpene erhalten werden können. Ebenso wie Berthelot die rechten und linken Camphene aus den entsprechenden Terpenen erhalten, ist auch die Gewinnung der Isoterpene mit den Drehungszeichen der ursprünglichen Terpene von mir gezeigt worden. Die Bedingungen ihrer Umwandlungen in die Camphene und Isoterpene sind um so viel verschieden, als die Bildungsbedingungen der krystallinischen Monochlorhydrate einerseits und der Producte der Hydratation anderseits unter einander verschieden sind. Als Endproducte der Hydratation der Terpene erscheinen das optisch inactive Dichlorhydrat und Terpinhydrat, die dem rechten sowohl als auch dem linken Terpen gemein sind. Das Dichlorhydrat,  $C_{10}H_{16} 2HCl$ , sowie das Terpinhydrat,  $C_{10}H_{20}O_2H_2O$ , stellen zweifellos vieratomige Derivate der Terpene vor. Auf dem Wege der Umwandlung der Terpene in diese Producte entdecken wir auch diese optisch activen, vieratomigen Derivate. Die Bestimmung der Brechungsindizes des neuen Isoterpens wurde bei 15° mit dem Prisma dessen Brechungswinkel 60° 21' war, ausgeführt, dabei wurde gefunden

	Minimum	Brechungsindizes
Na	35° 26' 15"	1.47600
Li $\alpha$	35° 7' 45"	1.47241
H $\alpha$	35° 10' 0"	1.47285
H $\beta$	36° 7' 30"	1.48398
H $\gamma$	36° 43' 0"	1.49080.

Aus den Brechungsindizes der Wasserstofflinien  $\alpha$  und  $\gamma$  berechnet man den Dispersionsindex  $B = 0.60174$  und den des Strahles mit unendlicher Wellenlänge  $A = 1.45890$ , daraus die Molecularbrechung

$$P \frac{A - 1}{d} = 136 \frac{0.4589}{0.8517} = 73.28.$$

Ein Vergleich mit der theoretischen Molecularbrechung für die Formel  $C_{10}H_{16} = 69.24$  giebt einen Unterschied von 4.04, was zu der Schlussfolgerung über die Vieratomigkeit des rechten Isoterpens führt.

Nach der Grösse der Molecularbrechung ist das neue rechte Isoterpens dem rechten Isoterpens aus dem Citronenöle gleich. Die Aehnlichkeit dieser beiden Isoterpene wird auch in anderen physikalischen Eigenschaften bemerkt, wie man aus der folgenden Zusammenstellung der Eigenschaften der von mir gewonnenen rechten Isoterpene aus dem rechten Hydrat und Citronenöle sehen kann.

Specifische Drehung	$[\alpha]_D$	+ 57.6°	+ 109.3°
Siedepunkt		178.3°	177°
Dichtigkeit bei 0°		0.8627	0.8597
>    > 20°		0.8480	0.8441
Ausdehnungscoëfficient		0.00089	0.00092
$P_d^A - 1$		73.28	73.59
$P_{(A^2+2)d}^{A^2-1}$		43.64	43.86.

Das Zusammentreffen der Eigenschaften, die Grösse der Drehung ausgenommen, ist ein so vollständiges, wie man es nur erwarten kann, wenn man die Unvollkommenheit der Ausscheidungsmethoden derseliger Körper, dazu noch die leichte Veränderlichkeit derselben in Betracht zieht.

Die Aehnlichkeit beider rechten Isoterpene in Bezug auf Salzsäure ist aus folgendem Versuche ersichtlich. Beim Sättigen des neuen rechten Isoterpens mit Salzsäure wird es bedeutend erwärmt, aber das krystallinische Monochlorhydrat bildet sich nicht. Allein, nachdem ich das neue in Eisessig gelöste Isoterpens gesättigt und die Lösung durch Wasser zersetzt hatte, erhielt ich eine krystallinische Masse, welche aus Alkohol umkrystallisiert Krystalle mit Schmelzpunkt 49° und allen Merkmalen des Dichlorhydrats lieferte, dessen Zusammensetzung durch folgende Analysen festgestellt wurde.

1) 0.1774 g gaben 0.2409 g Chlorsilber.

2) 0.2207 g gaben 0.3010 g Chlorsilber.

$C_{10}H_{16}2HCl$	1.	2.
Cl	33.97	33.59 . 33.74 pCt.

Die Bildung des Dichlorhydrats aus dem neuen rechten Isoterpens durch Einwirkung der Salzsäure bei den so unvollständigen Hydratationsbedingungen, wie in Gegenwart von Eisessig, bei welchen die Terpene vorzugsweise das krystallinische Monochlorhydrat liefern, charakterisiert auch das rechte Isoterpens aus dem Citronenöle, das,

wie von mir<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, das feste Monochlorhydrat zu liefern unsfähig ist und das Dichlorhydrat nicht nur in Gegenwart von Wasser und Alkohol, sondern auch von Aether und Essigsäure bildet. Die Isomerisirung des rechten Terpens vermittelst Hydratation und Dehydratation führt auf solche Weise zur Gewinnung des Isoterpen, das vom natürlichen rechten Isoterpen durch nichts verschieden ist, ausgenommen die Grösse des Drehungsvermögens und den Geruch.

Betrachten wir zuerst die Bedeutung des Geruchs. Wie die Terpene, so besitzen auch die Isoterpene, die aus den verschiedenen ätherischen Oelen ausgeschieden werden, gewöhnlich den eigenthümlichen Geruch derjenigen ätherischen Oele, aus welchen diese Kohlenwasserstoffe gewonnen sind. Doch der Geruch des Koblenwasserstoffs ist mit dem des ursprünglichen ätherischen Oeles durchaus nicht identisch, da eine einfache Theilung seiner Bestandtheile durch Destillation, sogar mit Wasserdampf, verschiedene Portionen von verschiedenem Geruche und gewöhnlich von schärfерem für die höheren, sauerstoffhaltige Substanzen enthaltenden Destillationsportionen liefert. Mit der Zunahme der Reinheit des ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs wird eine Geruchsverminderung bemerkt, wie von mir bei der Ausscheidung der Terpene aus dem Citronenöle beobachtet wurde, welche, obgleich sie den Geruch ihrer Entstehungsquellen beibehielten, dies doch nur in sehr geringem Grade thaten. Wenn man die Schwierigkeit der Trennung der höher siedenden sauerstoffhaltigen Beimischungen, welche gewöhnlich starken Geruch besitzen, von den Terpenen in Betracht zieht, so ist die Verschiedenheit der Gerüche natürlicher Terpene durch die Anwesenheit von Spuren dieser fremden Substanzen, die sogar durch die Analyse nicht nachgewiesen werden können, leicht zu erklären. Auf Grund derartiger Erwägungen und der Unvollkommenheit der Ausscheidungsmethoden der Terpene im Zustande völliger chemischer Reinheit kann der Geruch nicht als Hauptkennzeichen, sondern im Gegentheil nur als ein rein zufälliges angesehen werden.

Zur Erörterung der Bedeutung eines anderen Merkmals, der optischen Aktivität, übergehend, so muss in Betracht gezogen werden, dass die Drehungsgrössen der Isoterpene aus den Terpenhydraten, indem sie von den Drehungsgrössen sowohl der ursprünglichen Terpene, als auch der Hydrate und ausserdem von den Umwandlungsbedingungen der letzteren in Isoterpen abhängen, natürlich nur zufällige Grössen darstellen können, die von allen, den verschiedenen Darstellungsarten eigenen Einflüssen abhängig sind. Deshalb stellen die von mir gefundenen Grössen der specifischen Drehung  $[\alpha]_D = +57.6^\circ$  und

1) Ueber einige Eigenschaften der Terpene und ihre gegenseitigen Beziehungen. Kasan 1880. S. 152. (In russischer Sprache.)

— 61.1° in keinem Falle vollgültige, dem rechten und linken Isoterpen eigene Grössen dar, in Folge der die Drehung vermindernden Bedingungen, z. B. die Einwirkung eines so starken Reagenz, wie Schwefelsäure und ausserdem der Einfluss der ziemlich hohen Temperatur bei der Behandlung der Hydrate mit Essigsäureanhydrid. Bei den natürlichen Bedingungen der Isomerisirung der Terpene können die Bedingungen bedeutend abweichende und in einigen Fällen zur Wahrung der optischen Aktivität unvergleichlich günstigere sein, folglich ohne Bildung der optisch inaktiven Isomeren verlaufen. Hieraus ist die Möglichkeit von Bildungsfällen der natürlichen Isoterpen mit doppelt grösserer specifischer Drehung klar. Nach diesen Erwägungen können die von mir durch Isomerisirung der Terpene dargestellten Isoterpen von den natürlichen Isoterpenen sich allein nur durch grösseren oder geringeren Gehalt an inaktivem Isoterpen unterscheiden.

Kasan, 16.  
28. Mai 1887.

---

#### 414. Henry Bergreen: Ueber Thiophosgen.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem soeben erschienenen Heft IX dieser Berichte (S. 1629) ersehe ich, dass Hr. Prof. Billeter in Neuchâtel z. Z. die Einwirkung von Thiophosgen auf secundäre Amine untersucht.

Seit längerer Zeit mit einem eingehenden Studium des Thiophosgens beschäftigt — von welchem Hr. Prof V. Meyer grössere Mengen durch die Firma Kern & Sandoz in Basel erhalten hat — erlaube ich mir mitzutheilen, dass auch ich die Einwirkung dieser Körper auf ein secundäres Amin — das Diphenylamin — untersucht habe und dass ferner die Umsetzungen des Thiophosgen mit folgenden Substanzen von mir studirt worden sind: Wasser, Ammoniak, Salmiak, Zinkäthyl, Benzol (bei Gegenwart von Aluminiumchlorid), Natriumalkoholat, Phenolnatrium, Natriumacet-essigester, Natriummalonsäureester.

Die Reactionen nehmen einen sehr glatten Verlauf und liessen mich eine Anzahl von Verbindungen isoliren, unter welchen ich hier nur die folgenden nennen will: