

	Metanicotin	Nicotimin
Freie Base	Sdp. 275—278°. Mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig.	Sdp. 250—255°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen.
Platinsalz	Gelbrothe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 255°.	Hellgelbe Krystalle. Bei 290° noch nicht geschmolzen.
Goldsalz	Scheidet sich zunächst ölig aus; erstarrt zu breiten, flachen, bei 160° ohne Zersetzung schmelzenden Prismen.	Fällt sofort in Form kleiner Blättchen aus. Schmp. 182—185° unter Zersetzung.
Pikrat	Lange, fadenartige Nadeln, Schmp. 114°.	Dicke Prismen. Schmp. 163°

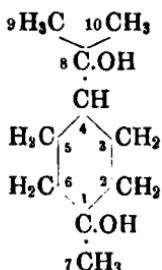
Gent, chemisch-pharmaceutisches Universitätslaboratorium.

110. F. W. Semmler: Ueber Wasser-, Halogenwasserstoff-, Ammoniak- u. s. w. -Abspaltung in der Terpenreihe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Lassen wir auf einen ein- oder mehrwerthigen Alkohol (Terpinol, Terpin) Säuren einwirken, oder spalten wir z. B. aus einem Halogenadditionsprodukte der Terpene (Pinenmonochlorhydrat) Halogenwasserstoff ab, oder nehmen wir aus einer Base der Terpenreihe (z. B. Dihydrocarvylamin) die Elemente des Ammoniaks weg, so können alle diese Abspaltungen erfolgen, indem entweder eine doppelte Bindung geschaffen wird oder ein neuer Ring entsteht. Arbeiten wir, wie z. B. bei der Wasserabspaltung aus den Alkoholen, mit Säuren, so werden die Verhältnisse sehr complicirt, da Verschiebungen der doppelten Bindungen resp. Aufsprengung der primär entstandenen Ringe statthaben können. Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn wir von Halogenverbindungen resp. Aminen ausgehen; da wir in diesem Falle gewöhnlich in neutraler oder alkalischer Lösung arbeiten, so sind Verschiebungen der doppelten Bindungen ausgeschlossen, und Sprengung des eventuell primär entstandenen Ringes kann nur stattfinden, wenn wir während der Reaction bei hoher Temperatur arbeiten.

Complicirt wird ferner die Wasserabspaltung bei den Terpenalkoholen dadurch, dass dieselbe unter Umständen nach mehr als zwei Seiten hin erfolgen kann, wie aus der Formel des Terpins z. B. ersichtlich ist:



Die OH-Gruppe, welche an C₁ gebunden ist, kann das Wasserstoffatom für die Wasserabspaltung von C₂ resp. C₆, oder aber von C₇ hernehmen; im ersten Falle würde ein Repräsentant der Ortho-Klasse¹⁾, im zweiten Falle ein solcher der Pseudo-Klasse entstehen. Aehnliche Verhältnisse hätten wir, wenn z. B. in C₄ eine OH-Gruppe stände; auch hier könnte die Abspaltung nach dem Ringe oder aus dem Ringe heraus statthaben. Für die OH-Gruppe, welche in C₈ steht, können wir eine Wasserabspaltung mit C₉ resp. C₁₀, oder aber nach C₄ haben. Unbeachtet wollen wir vorläufig die Verschiebungen lassen, welche mit diesen primär entstandenen doppelten Bindungen durch die angewandte Säure statthaben können.

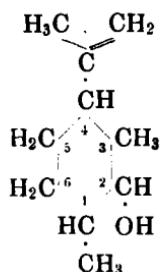
Legen wir uns nun die Frage vor, in welchem Sinne obige Wasserabspaltung bei C₁ stattfinden wird, so dürfte dieselbe vorwiegend im Ringe vorschreiten, wie wir es z. B. bei der Bildung des Limonens wahrnehmen. Entscheidend wirkt zweifelsohne, dass die Hydroxylgruppe näher steht den Wasserstoffatomen, welche sich an den Ring-Kohlenstoffatomen befinden, als den Wasserstoffatomen der CH₃-Gruppe.

Bei der Wasserabspaltung der an C₈ gebundenen Hydroxylgruppe werden wir theilweise das Wasserstoffatom von C₉ resp. von C₁₀ oder von C₄ hernehmen: So entsteht in der That aus dem Terpin theilweise inactives Limonen, theilweise Terpinolen.

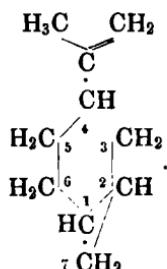
Etwas anders liegen nun die Verhältnisse, wenn wir die Hydroxylgruppe nicht in C₁ resp. C₄ haben, sondern z. B. in C₂ und C₆. In diesem Falle spielt die Lagerung der Hydroxylgruppe im Raume für die Wasserabspaltung eine grosse Rolle, sie ist sogar direct ent-

¹⁾ Semmler, diese Berichte 33, 1455 [1900].

scheidend dafür. Wir wollen zunächst die Verhältnisse am Dihydrocarveol betrachten:



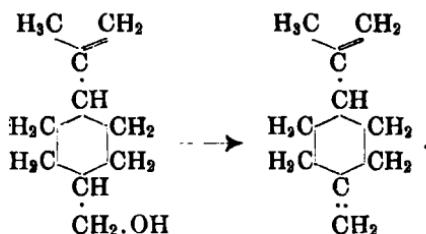
Die Wasserabspaltung im Dihydrocarveol kann nach C_1 hin stattfinden, dann muss Limonen entstehen; sie kann nach C_3 hin stattfinden, aber eine derartige Bildung einer doppelten Bindung ist in der ganzen Terpenchemie bisher nicht beobachtet worden. Diese beiden Möglichkeiten liegen überhaupt nur vor, wenn primär bei der Wasserabspaltung eine doppelte Bindung geschaffen wird. Wann aber wird nun die Wasserabspaltung nach C_1 hin leicht statthaben können? Zweifellos nur dann, wenn die Hydroxylgruppe und das Wasserstoffatom sich im Raume an derselben Seite des Sechsringes befinden, also *Cis*-Stellung aufweisen. Befindet sich dagegen die Hydroxylgruppe zum Wasserstoffatom in der *Trans*-Stellung, so kann die Wasserabspaltung in diesem Sinne nicht statthaben; es befindet sich aber nunmehr die Methylgruppe an derselben Seite des Sechsringes mit der Hydroxylgruppe: sie stehen beider in *Cis*-Stellung zu einander, wodurch die Wasserstoffatome der Methylgruppe sich in grosser Nähe der Hydroxylgruppe befinden. Unter Bildung eines Dreiringes wird nunmehr die Wasserabspaltung leicht vorschreiten können, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



Ganz Analoges gilt natürlich, wenn die Hydroxylgruppe in C_3 steht, d. h. wenn wir uns in der Menthol-Reihe befinden. Auch hier findet die Wasserabspaltung im Ringe statt, wenn sich das Wasserstoffatom zur Hydroxylgruppe in der *Cis*-Stellung befindet; die Wasser-

abspaltung wird aber nach der Isopropylgruppe hingehen, wenn diese zur Hydroxylgruppe in der *Cis*-Stellung steht. Hinzu kommt bei der Menthol-Reihe, dass nicht nur eventuell ein Dreiring, sondern auch ein Vierring entstehen kann, wenn die Wasserabspaltung nach C₉ resp. C₁₀ hingehet.

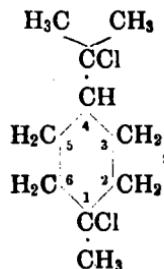
Diese eventuell primär entstehenden Drei- resp. Vier-Ringe werden durch die vorhandenen Säuren zweifellos sofort wieder aufgespalten. Es genügt wohl, wenn wir diese Verhältnisse an dem Schema des aus dem Dihydrocarveol entstandenen Terpens betrachten. Der Dreiring kann natürlich an verschiedenen Stellen aufgehen; da ein Sechsring sich leichter regenerieren wird unter Schaffung einer doppelten Bindung in der Seitenkette, so haben wir im obigen Falle wohl folgende Uebergänge:



Dass die Reaction natürlich nicht einzig und allein in diesem Sinne verlaufen wird, ist wohl ohne Weiteres klar; vor allem werden sich wohl immer geringe Mengen von Limonen bilden.

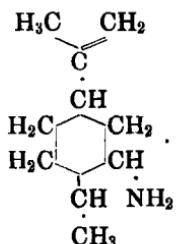
Ganz analog sind die Verhältnisse natürlich in der Mentholreihe; auch hier werden die entstehenden Drei- resp. Vier-Ringe sich durch Säuren aufspalten lassen. An anderer Stelle soll hierüber berichtet werden.

Ersetzen wir nun das Hydroxyl durch Halogen oder durch Amid, so liegen die Verhältnisse stereochemisch absolut gleich jenen bei der Wasserabspaltung. So z. B. haben wir beim Limonendichlorhydrat,



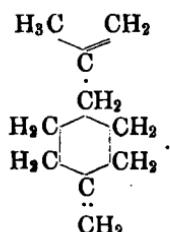
stets in der *Cis*-Stellung ein Wasserstoffatom an C₂ resp. an C₆; es wird sich also Limonen sehr leicht zurückbilden lassen. Anders

liegen natürlich die Verhältnisse, wenn der Substituent an C_2 gebunden ist, also z. B. im Dihydrocarvylamin,



Aus dem salzauren Salz dieser Base lässt sich unter Chlorammoniumabspaltung ein Terpen $C_{10}H_{16}$ bilden; steht die Amido-gruppe zum Wasserstoffatom, welches an C_1 gebunden ist, in *cis*-Stellung, so wird dieses Terpen Limonen sein; steht es dagegen in *trans*-Stellung, so wird sich aus oben entwickelten Gründen ein Dreiring bilden nach CH_3 hin. Ist die Temperatur, welche man bei dieser Chlorammoniumabspaltung anwenden muss, hoch, so wird der primär entstandene Dreiring unter Schaffung einer doppelten Bindung wieder aufgesprengt werden. Derartige Sprengung eines Dreiringes durch Wärme haben wir kennen gelernt bei der Umwandlung von Tanaceton in Carvotanaceton, von Carvon in Carvenon u. s. w. Wahrscheinlich werden wir also bei obiger Reaction des Dihydrocarvylamins ein Gemenge von mehreren Terpenen erhalten.

Die Wasserabspaltung aus Dihydrocarveol mit verdünnter Schwefelsäure, wie auch die Ammoniakabspaltung aus dem Dihydrocarvylamin hat nun in beiden Fällen vorzüglich zum Terpinen geführt¹⁾. Ich gebe aus den weiter unten angeführten Reactionen dem Terpinen folgende Constitution:



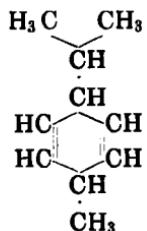
Die Configuration dieses Moleküls lässt uns das Terpinen als ein sehr stabiles Molekül erscheinen; es muss inaktiv sein, womit die Erfahrung übereinstimmt; es gehört zur Pseudo-Klasse der Terpene und könnte demnach auch als Pseudo-Limonen bezeichnet werden.

¹⁾ Wallach, diese Berichte 24, 3991 [1891].

Terpinen.

Zur Geschichte des Terpinens möge Folgendes vorausgeschickt werden. Im Jahre 1879 haben Armstrong und Tilden¹⁾ konzentrierte Schwefelsäure auf Terpentinöl einwirken lassen. Sie erhielten dabei ein um 160° siedendes Terpen, welches als Camphen charakterisiert wurde, und ein höher (um 180°) siedendes Terpen, welches sie als Terpilen bezeichneten. Im Jahre 1885²⁾ erhielt Wallach durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat ein Terpen, welches bei 179—182° siedete, cymolartigen Geruch hatte und das spec. Gewicht 0.855 aufwies. Dasselbe gab mit Brom nur flüssige Producte, neben ganz geringen Mengen eines festen Körpers $C_{10}H_{16}Br_4$. Wallach nannte dieses Terpen Terpinen; mit Halogenwasserstoff entstanden nur ganz geringe Mengen eines um 50° schmelzenden Dichlorhydrats.

1887³⁾ isolirte Weber im Laboratorium von Wallach aus dem Cardamomenöle ein Terpen, welches mit salpetriger Säure ein Additionsproduct $C_{10}H_{16}N_2O_3$ vom Schmp. 155° gab. Noch in demselben Jahre wies Wallach nach, dass dem Terpinen obige Reaction zukommt. Im Anschluss hieran stellte Wallach 1888⁴⁾ verschiedene Derivate, namentlich Nitrolamine, aus dem Nitrit dar; er liess es unentschieden, ob eine Nitroso- oder Isonitroso-Gruppe im Nitrit vorliegt, während Brühl⁵⁾ sich für die Isonitroso-Natur des Nitrits aussprach. Wallach glaubte 1893⁶⁾ für das Terpinen folgende Constitution aufstellen zu müssen:



Inzwischen hatte Wallach 1891⁷⁾ gezeigt, dass ausser dem Terpin resp. Terpineol und ausser dem Pinen auch das Dihydrocarveol resp. Dihydrocarvylamin als Ausgangspunkt für die Darstellung des Terpinens zu benutzen sei. Im Jahre 1894 machte v. Baeyer⁸⁾ nun die wichtige Beobachtung, dass man in Beckmann'scher Lösung ein gutes Reagens auf Terpinen habe, und dass man bei genügendem

¹⁾ Diese Berichte 12, 1752 [1879]. ²⁾ Ann. d. Chem. 230, 253.

³⁾ Ann. d. Chem. 238, 107.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 245, 273.

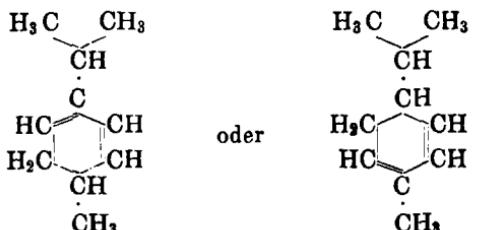
⁵⁾ Diese Berichte 21, 175 [1888].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 277, 146.

⁷⁾ loc. cit.

⁸⁾ Diese Berichte 27, 453, 815 [1894].

Nusatz sämmtliches Terpinen aus einem Terpengemenge entfernen könne. Durch mehrere Deductionsschlüsse glaubte er dem Terpinen eine von folgenden beiden Formeln geben zu müssen.

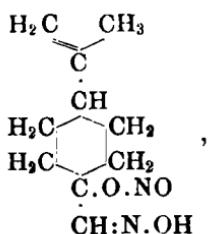


Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass man auch aus olefinischen Terpenalkoholen Terpinen erhalten hat; so stellte z. B. Bertram¹⁾ aus Linalool Terpinen dar. W. Biltz²⁾ wies im Jahre 1899 nach, dass Terpinennitrit im Gegensatz zum bimolekularen Phellandrennitrit monomolekular ist.

Das Terpinennitrit selbst wurde 1900 von Wallach³⁾ der Reduction mit Natrium und Alkohol unterworfen. Wallach erhielt dabei ein Amin $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$ und Cymol; ausserdem ein Keton $C_{10}H_{16}O$. Weder das Keton noch das Amin konnte mit bisher bekannten Verbindungen identifiziert werden.

Terpinenoxyd oxim, $C_{10}H_{15}NO_2$.

Wie schon oben angegeben wurde, ist es bisher eine offene Frage, ob dem Terpinennitrit die Natur eines Nitroso- oder Isonitroso-Körpers zukommt. Einzelnen Körpern gegenüber reagirt das Nitrit wie ein Isonitrosokörper, indem man z. B. mit Benzoylchlorid eine sehr schön krystallisirende Benzoylverbindung erhält. Dagegen Alkalien gegenüber verhält sich das Nitrit vollkommen indifferent. Geben wir nun nach obigen Auseinandersetzungen über das Terpinen dem Terpinennitrit folgende Constitution:



so hätten wir in dem Nitrit ein Aldoxim. Bekanntlich sind nun die hydrirten Benzolcarbonsäuren äusserst schwache Säuren (conf. Iso-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 601.

²⁾ Dissertation, Greifswald, S. 11. ³⁾ Ann. d. Chem. 313, 361.

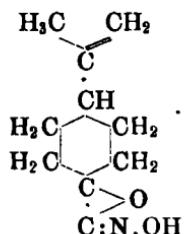
geraniumsäure). Es ist daher eventuell anzunehmen, dass auch die Aldoxime sich Alkalien gegenüber recht indifferent verhalten.

Erwärmst man nun das Nitrit in alkoholischer Kalilauge, indem man dasselbe am besten zu der kochenden Lösung hinzusetzt (auf ein Molekül Nitrit zwei Moleküle Kalilauge), so findet sofort äusserst lebhafte Reaction statt. Es entwickelt sich Stickstoffoxydul, z. Th. bildet sich auch in geringer Menge salpetrigsaures Kalium. Giesst man nun sofort in sehr viel kaltes Wasser, so scheidet sich momentan ein fast farbloser, weisser Körper in Flocken ab; sodann bringt man den Rückstand auf Thonteller, um die etwa anhaftenden flüssigen Bestandtheile so viel und so schnell als möglich zu entfernen. Dieses Spaltungsproduct, welches bisher den Forschern entgangen ist, entsteht in quantitativer Weise, ist aber Alkalien, sowie allen anderen Reagentien gegenüber äusserst empfindlich; arbeitet man nicht sehr schnell, so erhält man nur schwierig zu reinigende Oele.

Es ist bisher nicht gelungen, den Körper umzukristallisiren, da er sich gewöhnlich als Oel aus dem Lösungsmittel ausscheidet.

$C_{10}H_{15}NO_2$. Ber. C 66.29, H 8.28, N 7.3.
Gef. » 66.18, » 8.48, » 8.2.

Unter Abspaltung von NOH ist dieser Körper also aus dem Terpinennitrit entstanden. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 85°. Es ist dieser Körper an die Seite zu stellen dem Spaltungsproduct $C_{10}H_{15}NO_2$ aus dem Phellandrennitrit. Im Vacuum lässt er sich nicht unzersetzt destilliren. Versucht man, ihn im Vacuum zu trocknen, so lagert er sich in einen flüssigen isomeren Körper um, während er sich bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt sehr lange aufbewahren lässt. Ich gebe diesem Oxydoxim vorläufig folgende Constitution:

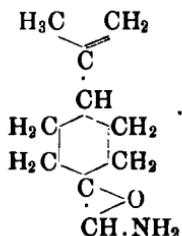


Reducirt man dieses Oxydoxim mit Natrium und Alkohol, so erhält man ganz andere Reductionsproducte, als wenn man das Nitrit direct reducirt. Verfährt man in der üblichen Weise bei der Reduction, treibt den Alkohol mit Wasserdämpfen ab, äthert den Rückstand aus und entzieht der ätherischen Lösung alsdann mit Oxalsäure etwaige basische Producte, so erhält man, nachdem man letztere wiederum durch Alkalien in Freiheit gesetzt hat, im Wesentlichen eine Oxydbase $C_{10}H_{17}NO$.

Siedepunkt bei 20 mm 140—150°.

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. C 71.86, H 10.18, N 8.38.
Gef. » 72.57, » 10.69, • 8.81.

Dieser Base könnte demnach folgende Constitution zukommen:



Ausserdem entstehen bei der Reduction noch indifferente, stickstoffhaltige Producte, deren Analysen jedoch bisher keine klaren Resultate ergaben.

Ganz anders verläuft nun die Reduction, wenn man direct vom Terpinennitrit ausgeht. Wie schon angegeben, fand Wallach eine flüssige Base $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$. Ausser dieser Base erhielt ich eine feste Base vom Schmp. ca. 88°, welche folgende Analyse ergab:

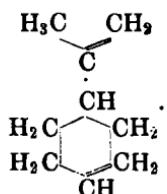
Gef. C 65.16, H 10.55.

Ausser den basischen Producten erhielt Wallach Kohlenwasserstoffe, in denen er Cymol nachwies und ein Keton $C_{10}H_{16}O$. Unter gewissen Umständen gelingt es nun, bald mit geringerer, bald mit besserer Ausbeute ausser Cymol einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} zu erhalten.

Siedepunkt 160—164°. Spec. Gewicht 0.847. $n_D = 1.475$.

C_9H_{14} . Ber. C 88.52, H 11.48.
Gef. » 88.72, » 11.81.

Aus obiger Lichtbrechung berechnet sich ein Kohlenwasserstoff mit zwei doppelten Bindungen. Es ist dieser Körper ein niederes Homologes der Terpene; ich gebe ihm folgende Constitution:



Es ist demnach nicht ausgeschlossen, dass dem bei der Reduction des Terpinennitrits entstehenden Keton $C_{10}H_{16}O$ die Formel $C_9H_{14}O$ zukommt. Da jedoch die Reduction des Terpinennitrits von Wal-

lach in Angriff genommen ist, habe ich diese Reaction nicht weiter verfolgt.

Hält man die Abspaltung eines Kohlenstoffatoms aus dem Terpinennitrit unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs C_9H_{14} zusammen mit obigen Ausführungen, so kann man nicht umhin, im Terpinen eine doppelte Bindung in der Seitenkette nach Art der Pseudo-Klasse der Terpene anzunehmen. Nach obiger Formel müsste aber das Terpinennitrit ungesättigt sein, während Wallach angiebt, das das Terpinen sich dem Brom gegenüber indifferent verhält. Wie wir aber wissen, können Umstände eintreten, unter welchen Brom an doppelte Bindungen nicht gerade leicht aufgenommen wird. Löst man aber Terpinennitrit in Eisessig und setzt Brom hinzu, so verschwindet das Brom allmählich. Es gelingt, bei ca. 102° schmelzende Krystalle zu isoliren, die einen hohen Bromgehalt haben; die meisten Anteile jedoch bleiben flüssig, wie denn überhaupt schon die Entstehung des festen Terpinennitrits mit grossen Verlusten an Material verbunden ist. Hinzu kommt, dass, da mit Eisessig gearbeitet wurde, die Säure einen etwa im Terpinen vorhandenen Ring gesprengt haben konnte unter Schaffung einer doppelten Bindung; deshalb wurden die Versuche nach dieser Richtung hin nicht fortgesetzt. Weitere, mit dem Spaltungsproduct $C_{10}H_{15}NO_2$ anzustellende Versuche werden entscheiden, ob Terpinennitrit ungesättigt ist, oder ob die zweite doppelte Bindung bei der Bildung des Nitrits mit in Reaction tritt.

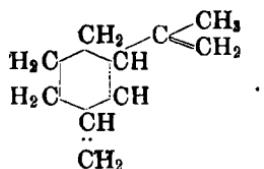
Bestätigt wurde nun obige Ansicht über die Constitution des Terpinens dadurch, dass die bisher zweifellos bekannten Repräsentanten der Pseudo-Klasse in ganz hervorragender Weise genau so wie das Terpinen mit Beckmann'scher Lösung reagiren. Schüttelt man Sabinen oder Sabinol mit Beckmann'scher Lösung, so bekommt man durch die ganze Lösung die charakteristischen braunen Flocken. Ich sehe deshalb in der Beckmann'schen Lösung ein charakteristisches Reagens auf die Pseudo-Klasse der Terpene, Terpenalkohole u. s. w. Diese Repräsentanten müssen natürlich einen reducirten Benzolring erhalten.

Carvestren.

Sehen wir uns nun in der Literatur nach derartigen Reactionen um, so giebt von Baeyer¹⁾ für das Carvestren an, dass es ebenfalls die Terpinenreaction gebe. Das Carvestren wird analog aus dem Vestrylamin wie Terpinen aus dem Dihydrocarvylamin durch Ammoniak-Abspaltung gewonnen. Es enthält demnach das Carvestren, Sdp. 180.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3489 [1894].

—186°, wohl sicher zum Theil ein Terpen, dem folgende Constitution zukommt:



Genau so wie aus dem Dihydrocarvylamin nebenher die Ortho-Form — das Limonen — entsteht, dürfte dem Carvestren auch die Ortho-Form — das Sylvestren — beigemengt sein.

Behandelt man Carvestren mit Bromwasserstoff, so erhält man erst nach langem Stehen ein Dibromhydrat; dieser Körper spaltet mit Chinolin Bromwasserstoff ab; es entsteht nunmehr Carvestren, Sdp. 178°; dieses Carvestren sehe ich als die Ortho-Form an; es ist demnach nicht mehr identisch mit dem ursprünglichen Carvestren und enthält wohl nur geringe Mengen der Pseudo-Form.

Schlussbemerkungen.

Behandelt man Sabinen analog dem Terpinen mit salpetriger Säure, so erhält man in quantitativer Ausbeute ein Oel, aus welchem trotz Monate langem Stehen sich keine Krystalle absetzten. Das Sabinennitrit scheint demnach ebenso zersetzblich zu sein wie das Camphennitrit¹⁾, welches sich ebenfalls schon während der Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen unter Abspaltung von N_2O in $C_{10}H_{15}NO_2$ umwandelt.

Was nun die Bildung des Terpinens aus dem Terpentinöl anlangt, so erscheint es mir zweifellos, dass die Hauptmenge des dabei entstehenden Terpinens aus dem Pseudo-Pinen gebildet wird, welches, wie ich schon früher angab²⁾, bis zu 50 pCt. im Rohpinen vorhanden sein kann. Ferner fanden schon im Jahre 1893 Tilden und Williamson³⁾, dass die von dem Dipentendichlorhydrat sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, ausser inaktivem Limonen, Cymol, Terpinen, Terpinolen u. s. w. enthalten; man erkennt hieraus, dass die Chlorwasserstoffabspaltung auch nach der Methylgruppe hingehen kann. Der früher beobachtete, höhere Siedepunkt des inaktiven Limonens — des Dipentens — dem activen Limonen gegenüber dürfte nunmehr erklärt sein hauptsächlich durch den Gehalt des inaktiven Limonens an Pseudo-Limonen — an Terpinen —, welches bei ungefähr 178° siedet.

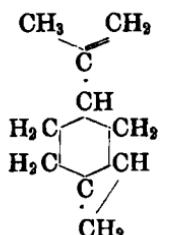
¹⁾ Jagelki, diese Berichte 32, 1498 [1899].

²⁾ Diese Berichte 33, 1458 [1900]; vgl. auch Wallach, Ann. d. Chem. 313, 367.

³⁾ Diese Berichte 26, Ref 319 [1893].

Zum Schluss sei noch hervorgehoben, dass die doppelte Bindung der Pseudo-Form sehr viel schwerer Halogenwasserstoff addirt als die der Ortho-Form; deshalb bildet sich auch das Dipentenchlorhydrat schwerer aus dem Terpinen als aus dem Limonen, ebenso das Dibromhydrat schwerer aus dem Carvestren als aus dem Sylvestren, wie wir oben sahen.

Ganz analoge Verhältnisse wie bei der Abspaltung von Ammoniak aus den Aminen statthaben, müssen nun auch bei der Bildung der Terpene nach der Xanthogensäure-Methode von Tschugaeff¹⁾ statthaben. Auch hier kommt es wesentlich darauf an, ob benachbart resp. in der *cis*-Stellung ein Wasserstoffatom steht oder nicht. Es ist aber gut möglich, dass man nach dieser Methode die Terpene u. s. w. mit primär gebildetem Dreiring fassen kann; so z. B. erhielt Tschugaeff²⁾ aus Dihydrocarveol ein Gemenge von Terpenen, in welchem sich Limonen befand; daneben war aber auch ein niedriger siedendes Terpen vorhanden, dem dann folgende Constitution zukäme:



Dieses Terpen müsste alsdann durch Säuren glatt in Terpinen übergehen.

111. A. Nastukoff: Untersuchungen über die Oxycellulosen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März 1901.)

Als Ausgangsmaterial habe ich, ebenso wie in meinen früheren Versuchen (Bull. Soc. Ind. Mulh. 62; diese Berichte 88, [1900]), das schwedische Filtrirpapier von Schleicher & Schüll benutzt. Die Oxydation mit Chlorkalk geschah wie früher (diese Berichte 88, 2237 [1900]), ohne Einleiten von Kohlensäure; die Concentration der Chlorkalklösung war 12 — 14° Baumé. Die Oxycellulose wurde in der 30-fachen Menge 10-prozentiger Natronlauge aufgelöst, vom Rückstande abfiltrirt, mit Salzsäure ausgefällt u. s. w., wie früher. Die

¹⁾ Diese Berichte 32, 3332 [1899]; 38, 3118 [1900].

²⁾ Diese Berichte 38, 735 [1900].