

**405. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile
ätherischer Öle (I. Dihydroterpinen = Carvomenthen; II. Unter-
suchung des Pileaöls; III. Anlagerung von Halogenwasser-
stoff usw. an bicyclische, einfach ungesättigte Systeme;
IV. Derivate des Sabinens und Konstitution des Terpinens).**

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

(Eingegangen am 12. Juni 1907.)

I. Dihydroterpinen = Carvomenthen.

Gelegentlich meiner Untersuchung über die Einwirkung von Säuren auf Sabinen¹⁾ fand ich, daß wir zwei Reihen von Derivaten erhalten, die neben einander entstehen, und zwar gelangt man von dem bicyclischen Sabinen aus unter Sprengung des Dreirings entweder zu Derivaten des *p*-Menthans, also eines Sechsringes, oder zu Derivaten eines Fünfrings. Leitet man (l. c.) in mit trocknem Äther verdünntes Sabinen z. B. Salzsäuregas und schließt die Feuchtigkeit nachher nicht ganz aus, so erhält man, neben einem festen Dichlorhydrat $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ vom Schmp. 54°, ein Monohydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$. Hält man dagegen sorgfältig die Feuchtigkeit fern, so entsteht im wesentlichen ein Monohydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ ²⁾. Läßt man andererseits z. B. Ameisensäure (l. c.) auf Sabinen einwirken, so gewinnt man neben Formiat ein Terpen, das sich von einem Fünfring ableitet. Das Formiat hat sich erwiesen als hauptsächlich bestehend aus dem Ester des Organols (l. c.).

Um die Konstitution der bei diesen Reaktionen entstehenden Verbindungen weiterhin aufzuklären, und um die von mir aufgestellte Sabinenformel gegenüber den Einwendungen Kondakows zu stützen, wurde der Verlauf der Reaktion der Einwirkung von Salzsäure auf das semicyclische Sabinen untersucht. Hr. Stud. Leysath, mit dem ich diese Versuche gemeinsam unternahm, wird späterhin ausführlicher an anderer Stelle hierüber berichten.

Sabinen-monohydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ (Formeln vergl. unten).

10 g Sabinen werden in ca. 40 g absolutem Äther bzw. Schwefelkohlenstoff gelöst und allmählich unter Kühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach der Sättigung wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Vakuum das Lösungsmittel usw. entfernt, alsdann fraktioniert destilliert. Nach einem geringen Vorlauf, der aus Terpen besteht,

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4414 [1906]; **40**, 751 [1907].

²⁾ Vergl. auch Wallach, diese Berichte **40**, 575 [1907].

siedet die Hauptmenge unter 9 mm Druck zwischen 82—86°; $d_{20} = 0.970$, $n_D = 1.482$, $\alpha_D = -0^\circ 15'$.

Dihydroterpinen = Carvomenthen, $C_{10}H_{18}$.

10 g des eben erwähnten Monochlorids $C_{10}H_{17}Cl$ werden in 50 g absoluten Alkohols gelöst, zum Sieden erhitzt und allmählich ca. 15 g Natrium eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wird am besten in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen, schließlich nach dem Absieden des Äthers das Reaktionsprodukt über metallischem Kalium destilliert:

$Sdp_9. = 57-60^\circ$, $d_{20} = 0.8184$, $n_D = 1.4566$, Mol.-Ref = 45.4, ber. für $C_{10}H_{18}$ $\bar{=} 45.64$, $\alpha_D = +12^\circ 30'$ (100-mm-Rohr); letztere Polarisation wechselt natürlich, je nachdem man stärker oder schwächer drehendes Monochlorid $C_{10}H_{17}Cl$ anwendet:

0.0824 g Sbst.: 0.2616 g CO_2 , 0.0940g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.96, H 13.05.

Gef. » 86.58, » 12.68.

Man erkennt hieraus, daß das Chlor sich glatt durch nascierenden Wasserstoff in alkalischer Lösung ersetzen läßt. Vergleicht man die gefundenen physikalischen Daten für diesen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, den ich als Dihydroterpinen bezeichne, so fällt die Ähnlichkeit auf mit dem von mir dargestellten Dihydrolimonen¹⁾ und Dihydrophellandren²⁾, von denen ich nachwies, daß sie beide identisch und als Carvomenthen anzusprechen sind. Zum Beweis der Identität des Dihydroterpinens mit dem Carvomenthen unterwarf ich ersteres der Oxydation mit Kaliumpermanganat bzw. Ozon. Es wurden eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ bzw. ein Ketoaldehyd $C_{10}H_{18}O_2$ gewonnen.

Ketoaldehyd $C_{10}H_{18}O_2$. 7 g Dihydroterpinen wurden in benzolischer Lösung in bekannter Weise ozonisiert. Als Oxydationsprodukt ergab sich bei der Destillation mit Wasserdampf als Hauptprodukt eine Fraktion vom $Sdp_9. = 119-125^\circ$, $d_{20} = 0.9439$, $n_D = 1.44962$.

Um die Natur der beiden Sauerstoffatome nachzuweisen, wurde der Körper $C_{10}H_{18}O_2$ mit Semicarbazid angesetzt; es resultierte ein Semicarbazon vom Schmp. 183°.

0.1209 g Sbst.: 31.0 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{12}H_{24}O_2N_6$. Ber. N 29.62. Gef. N 29.46.

Demnach liegt unzweifelhaft ein Disemicarbazon vor, so daß wir es in dem Körper $C_{10}H_{18}O_2$ mit einem Diketon, Dialdehyd oder Ketoaldehyd zu tun haben können.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1035 [1903].

²⁾ Diese Berichte **36**, 1035 und 1753 [1903].

Methylketosäure $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(C_3H_7).CH_2.COOH$. 5 g der Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ werden mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert, bis die rote Färbung stehen bleibt (ca. 1.25 Atom Sauerstoff). Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat augesäuert und unter Aussalzen ausgeäthert. Der Äther nahm eine Säure auf, die durch Destillation im Vakuum gereinigt wurde: $Sdp_9. = 174-180^\circ$, $d_{20} = 1.019$, $n_D = 1.45662$, Mol.-Ref. gef. 49.62, während sich für eine ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ ber. 50.02.

Diese säure wurde zur weiteren Charakterisierung in das Phenylhydrazon verwandelt, wobei sich in quantitativer Ausbeute ein Phenylhydrazon vom Schmp. 102° bildet. Alle diese Befunde lassen keinen Zweifel darüber, daß wir es mit der Methylketosäure $C_{10}H_{18}O_3$, die v. Baeyer¹⁾ aus dem Tetrahydrocarvon herstellte, zu tun haben.

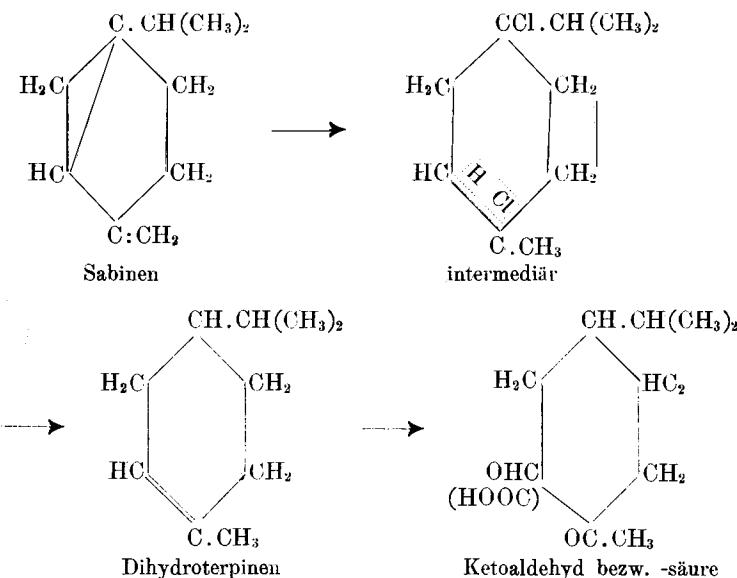
Das Dihydroterpinen liefert, in der üblichen Weise mit Nitrosylchlorid behandelt, ein sehr schön krystallisierendes Bisnitrosochlorid, $(C_{10}H_{18}NOCl)_2$, vom Schmp. 87° , das seinerseits mit Benzylamin behandelt, ein Nitrolamin $C_{10}H_{18}\overset{\text{NOH}}{\leqslant}\text{NH}.CH_2.C_6H_5$ vom Schmp. 107° liefert.

Zum Vergleich wurde das Menthen $C_{10}H_{18}$ der Oxydation mit Ozon unterworfen. Es resultierte der Ketoaldehyd $C_{10}H_{18}O_2 = CHO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.C_3H_7$ von folgenden Eigenschaften: $Sdp_9. = 122-124^\circ$, $d_{20} = 0.959$, $n_D = 1.4483$, α_D = schwach links drehend. Durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung ergab sich die Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$, die aus dem Menthon usw. zuerst gewonnen wurde; ihr Semicarbazone schmolz bei 162° .

Demnach haben wir aus dem Dihydroterpinen $C_{10}H_{18}$ ohne Umlagerung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bzw. Ozon in guter Ausbeute den Ketoaldehyd $C_{10}H_{18}O_2$ und aus diesem ohne Umlagerung die Methylketosäure $C_{10}H_{18}O_3$, die ihrer Konstitution nach bekannt ist, erhalten. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß das Dihydroterpinen identisch ist mit dem aktiven Carvonmenthen, das ich (l. c.) aus dem Limonenmonohydrochlorid ebenfalls durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhielt, wie auch durch direkte Reduktion des *n*- und *pseudo*-Phellandrens mit Natrium und Amylalkohol. — Da nun zweifellos im Sabinen eine semicyclische doppelte Bindung vorhanden ist, im Dihydroterpinen aber eine cyclische doppelte Bindung, so ist die Anlagerung von Salzsäure an Sabinen in trocknen

¹⁾ Diese Berichte 29, 32 [1896].

Lösungsmitteln, sowie der weitere Abbau des Dihydroterpinens folgendermaßen zu formulieren:



Da das Monochlorid $C_{10}H_{17}Cl$ optisch-aktiv ist, so ist diese Bildung aus dem aktiven Sabinen theoretisch sehr wichtig, da wir analoge Verhältnisse haben bei dem Übergang des aktiven Linalools in das aktive Terpineol. In beiden Fällen müßten intermediäre Produkte entstehen, die ihrer Konstitution nach optisch inaktiv sind; jedoch kommt es wahrscheinlich zur Bildung dieser Körper nicht, sondern es spaltet sich sofort im vorliegenden Falle ein Molekül Salzsäure ab, und es bilden sich nur Moleküle eines Monochlorids, deren Asymmetrie nur in einem einzigen Sinne bei der Bildung auftritt.

Das Monohydrochlorid läßt sich mit der größten Leichtigkeit in das Dihydrochlorid vom Schmp. 54° überführen, das seinerseits unter Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure in Terpinen übergeführt werden kann. Hieraus folgt aber, daß **die eine doppelte Bindung im Terpinen cyclisch sein muß und sich da befindet, wo wir sie soeben für das Dihydroterpinen bewiesen haben**, da hinzukommt, daß erwähntes Monohydrochlorid durch Abspaltung von Salzsäure ebenfalls in guter Ausbeute Terpinen liefert. Die Folgerung, welche sich nach diesen Untersuchungen für die Konstitution des letzteren Moleküls ergibt, vergl. weiter unten.

II. Untersuchung des Pileaöls (*Pilea* spec.).

Das Genus *Pilea* gehört zur Familie der Urticaceen, deren Mitglieder bisher kein ätherisches Öl lieferten. Die Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig¹⁾ destillierte eine dem Namen nach nicht benannte Spezies der Gattung *Pilea* und fand für das Rohöl: $d_{15} = 0.8533$ bzw. 0.8520 , $n_D = 1.46862$ bzw. 1.46902 , $\alpha_D = +33^\circ 52'$ bzw. $+58^\circ 20'$. Es wurde konstatiert, daß geringe Mengen Pinen in dem Öl vorhanden sind, während Camphen nicht nachgewiesen werden konnte; »und es ist deshalb noch unentschieden, woraus die Hauptmenge des Pileaöls besteht«; in entgegenkommender Weise überließ mir genannte Firma die Untersuchung des Öls:

Es wurde von mir gefunden: $d_{20} = 0.8511$, $n_D = 1.47053$, $\alpha_D = +59^\circ 10'$ (100-mm-Rohr):

0.2491 g Sbst.: 0.7999 g CO₂, 0.2604 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 87.38, » 11.66.

Schon diese Daten zeigen, daß das Pileaöl hauptsächlich aus Terpenen besteht, unter denen sich, wie bereits erwähnt, in geringer Menge Pinen findet. Der niedrige Brechungsexponent und der niedrige Siedepunkt — das Pileaöl siedet in der Hauptsache von 167—168° — ließen mich auf die Anwesenheit noch eines zweiten bicyclischen Terpens schließen; gefunden wurde für diese Fraktion vom Sdp. 167—168°, $d_{20} = 0.8402$, $n_D = 1.46954$, $\alpha_D = +61^\circ 20'$ (100-mm-Rohr):

0.2384 g Sbst.: 0.7692 g CO₂, 0.2490 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.23, H 11.77.

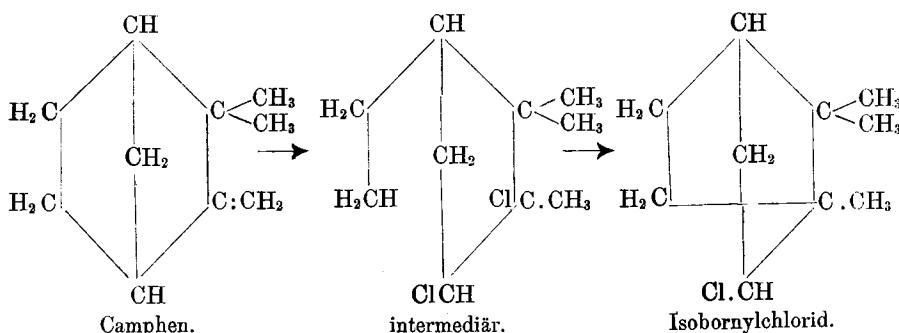
Gef. » 88.00, » 11.68.

Es sei hier nur erwähnt, daß dieses Terpen ein Glykol C₁₀H₁₈O₂ bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab vom Sdp₉. = 150—154°, $d_{20} = 1.0332$, $n_D = 1.48519$, für Glykol C₁₀H₁₈O₂ Mol.-Ref. ber. 46.97, gef. 47.17, woraus unzweideutig hervorgeht, daß ein bicyclisches Terpen vorliegt. Dieses Glykol stimmte mit dem Glykol des Sabinens überein, ebenso alle übrigen Eigenschaften des Terpens aus Pileaöl mit dem Sabinen. Hieraus ergibt sich, daß der Hauptbestandteil des Pileaöls rechtsdrehendes Sabinen ist, so daß dieses bisher nur im Sadebaumöl von mir entdeckte Terpen hiermit ein zweites Mal in der Natur aufgefunden worden ist. Hr. stud. Leysath wird in ausführlicher Weise über das Pileaöl ebenfalls an anderer Stelle berichten.

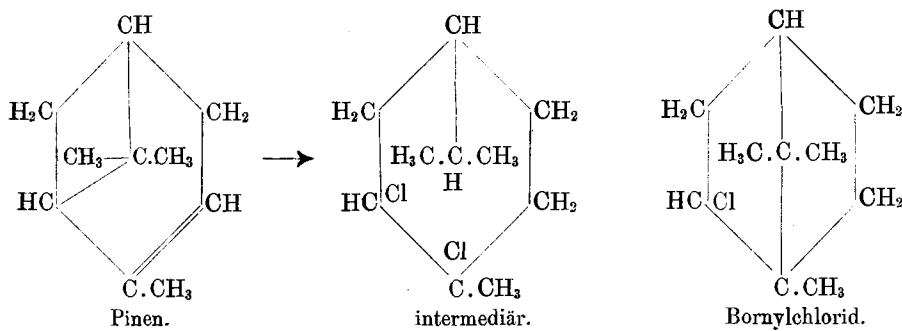
¹⁾ Vergl. Semestralbericht dieser Firma, Oktober 1906, S. 84 und April 1907, S. 113.

III. Anlagerung von Halogenwasserstoff usw. an bicyclische, einfach ungesättigte Systeme.

Die Bildung des Monochlorids $C_{10}H_{17}Cl$ aus dem Sabinen, wobei Ringsprengung und Verschiebung der doppelten Bindung stattfinden, lässt uns eine ganze Anzahl von Reaktionen in der Terpenchemie in ihrem Verlauf klarer erscheinen. Während aber beim Sabinen sich ein Molekül Salzsäure an eine Brückenbindung, das zweite Molekül an die doppelte Bindung anlagern, alsdann sekundär ein Molekül Salzsäure unter Schaffung einer doppelten Bindung abgespalten wird, haben wir z. B. in der Camphenreihe zweifellos ebenfalls die Anlagerung von 1 Molekül Salzsäure an die doppelte Bindung und 1 Molekül Salzsäure an eine Brückenbindung unter Ringsprengung; alsdann aber spaltet sich Salzsäure unter Schaffung eines neuen Ringsystems ab:



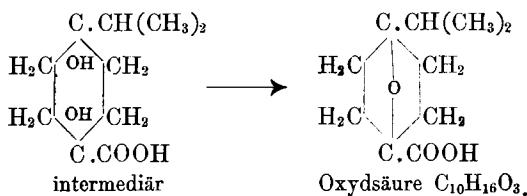
Ein Gleichtes gilt beim Übergang vom Pinen zum Bornylchlorid:



Genau so wie sich Salzsäure usw. an eine doppelte Bindung unter gleichzeitiger Sprengung einer Brückenbindung anlagert, indem darauf entweder eine doppelte Bindung oder ein neuer Ring geschaffen werden unter Abspaltung von Salzsäure, so haben wir auch bei der Oxydation eine Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die doppelte

Bindung unter gleichzeitiger Anlagerung der Elemente des Wasser an eine Brückenbindung, indem alsdann unter Abspaltung von Wasser ein neuer Ring oder eine doppelte Bindung geschaffen werden bzw. Wasserabspaltung zwischen zwei Hydroxylgruppen unter Oxydbildung eintritt.

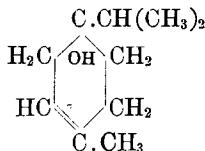
Oxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$ aus Sabinen. Bei der Oxydation des Sabinens mit Kaliumpermanganat erhält man neben der von mir früher beschriebenen α -Oxysäure unter Umständen eine große Menge einer Oxydsäure $C_{10}H_{16}O_3$: Sdp₉. 140°; das dritte Sauerstoffatom reagiert weder mit Hydroxylreagenzien noch Ketonreagenzien. Wir haben folgenden Vorgang:



Wir haben demnach einen analogen Vorgang, wie ich ihn für die Bildung der Camphencamphersäure¹⁾ im Gegensatz zu Moycho und Zienkowsky aus dem semicyclischen Camphen annehme, während diese Forscher in dem Rohcamphen ein neues Camphen in großen Mengen voraussetzen. Weitere Mitteilung über diesen Gegenstand muß wegen des beschränkten Raumes an anderer Stelle erfolgen.

IV. Derivate des Sabinens und Konstitution des Terpinens.

Wie ich früher mitteilte, lässt sich das Sabinen mit konzentrierter Ameisensäure in ein Formiat überführen, das durch Verseifung in einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ übergeht. Dieser Alkohol zeigt die größte Ähnlichkeit mit dem Origanol $C_{10}H_{18}O$, wie ich den Hauptbestandteil des Majoranöls genannt habe. Außer dem Origanol entsteht bei dieser Reaktion, wie später gezeigt werden wird, ein Fünfring-Alkohol, wenn auch nur in geringer Menge. Dem Origanol kommt demnach die Formel



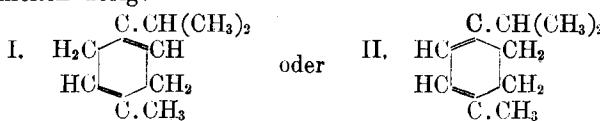
zu, wie ohne weiteres hervorgeht aus der oben von mir aufgeklärten und mitgeteilten Konstitution des Terpineamonohydrochlorids bezw. Di-

¹⁾ Semmler, Bestandteile der ätherischen Öle, Bd. II, S. 96.

hydroterpinens, indem die Stellung des Chloratoms bzw. der Formiatgruppe als einzige Möglichkeit an C₄ befindlich sein kann. Für das Terpinen sind bisher eine ganze Anzahl von Formeln aufgestellt worden, keine ist aber endgültig bewiesen; vergl. hierüber Semmler, Äther. Öle, Bd. II, S. 412 ff.

Nachdem nun, wie oben erwähnt, festgestellt wurde, daß das Monohydrochlorid C₁₀H₁₇ Cl aus dem Terpinen eine doppelte Bindung an der Stelle hat, wo sie sich im Carvomenthen befindet, da andererseits das Terpinenmonohydrochlorid unter Abspaltung von Salzsäure Terpinen liefert, so muß sich auch im Terpinen die eine doppelte Bindung an der Stelle befinden, wo sie sich im Carvomenthen befindet. Somit ist die eine doppelte Bindung des Terpinens endgültig festgelegt, es fallen demnach alle diejenigen Formeln weg, die eine Methylengruppe nach dem Kern hin enthalten, also auch sowohl die früher von mir¹⁾, als auch die kürzlich von Wallach²⁾ in Betracht gezogenen. Man lese die Originalarbeiten nach, welche zu der Annahme der qu. Formeln führten, da eine Auseinandersetzung an dieser Stelle zu weit führen würde. Die von mir angenommene Formel stützte sich auf die Darstellung des Terpinens aus dem Dihydrocarvylaminchlorhydrat. Es hat sich aber herausgestellt, daß die Ammoniakabspaltung weder über das Chlorhydrat noch Phosphat (Harries) eine einfache Reaktion darstellt, sondern daß dabei vielfach Umlagerung stattfindet.

Da demnach die eine doppelte Bindung im Terpinen, wie oben bewiesen, festgelegt ist, bleiben für die zweite doppelte Bindung sowie folglich für die Konstitution des Terpinens selbst nur folgende zwei Möglichkeiten übrig:



Oben erwähntes Terpinenhydrochlorid, C₁₀H₁₇ Cl, destillierte ich mit Chinolin; es wurde nach dieser Methode ein Terpinen mit folgenden Daten gewonnen: Sdp. 176—179°, d₂₀ = 0.845, n_D = 1.480; es sind dies im wesentlichen dieselben Daten, wie ich sie (l. c. S. 419) für das Terpinen angab. Wallach (l. c. S. 141) fand für ein Terpinen, dargestellt aus dem Terpinendihydrochlorid vom Schmp. 52°, ein besonders »reines Terpinen«: Sdp. 179—181°, d₂₀ = 0.846, n_D = 1.4789. Es berechnet sich aus diesen Daten im Durchschnitt eine Molekularrefraktion von 45.6, während ein Terpen C₁₀H₁₆ [2] = 45.24 verlangt. Nehmen wir nun in diesem Terpinen, das sofort eine reich-

¹⁾ Diese Berichte **34**, 708 [1901].

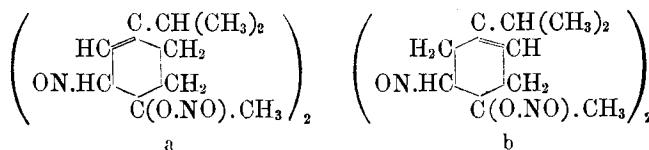
²⁾ Ann. d. Chem. **350**, 179 [1906].

liche Abscheidung von Terpinennitrit liefert, ein reines Terpinen an, das nur geringe Mengen fremder Terpene, so z. B. Terpinolen, enthält, so müssen wir nach den bisherigen Erfahrungen für die Konstitution des Terpinens folgern, daß ihm einzig und allein Formel I zukommt, wie aus folgender Überlegung hervorgeht.

Besonders durch die Untersuchungen von Brühl ist festgestellt worden, daß ein Molekül, welches ein konjugiertes System von zwei doppelten Bindungen enthält, abgesehen von Benzolderivaten und einigen anderen Gruppen von Verbindungen¹⁾, ein bedeutendes Inkrement, eine »Exaltation«, in der Molekularrefraktion aufweist. Diese Exaltation wechselt, beträgt aber in den meisten Fällen 1.0 und darüber. Besonders sind in dieser Hinsicht auch von Auwers²⁾ und von Klages³⁾ Angaben gebracht worden. Auch Harries und Antoni⁴⁾, Harries und Johnson⁵⁾, Mahla⁶⁾, Perkin und Pickles⁷⁾, Perkin und Kay⁸⁾, sowie Semmler und Rimpel⁹⁾ berichten über Terpene usw., welche eine derartige konjugierte doppelte Bindung enthalten und die anomale Molekularrefraktion mit erwähnter Exaltation aufweisen. Nun zeigt obiges Terpinen nur ein Inkrement von ca. 0.36, bei weitem also nicht die Exaltation für ein Terpen mit zwei benachbarten doppelten Bindungen.

Hinzukommt, daß Harries und Antoni (l. c.) über die Darstellung eines Terpens der Formel II berichten, wobei ebenfalls eine Exaltation beobachtet wird; dieses Terpen gibt kein Nitrit mehr, also kann es nicht Terpinen sein.

Es fragt sich nun, welche Konstitution dem Terpinen-nitrit zukommt, wenn dem Terpinen obige Konstitution zuzuschreiben ist. Wallach glaubt auf Grund seiner Versuche¹⁰⁾ für das Terpinennitrit



die Formel a annehmen zu müssen, also eine Konstitution, der ein Terpinen, Formel II, zugrunde liegt. Harries¹¹⁾ hatte auf Grund

¹⁾ Vergl. Brühl, diese Berichte **40**, 878, 1153 [1907].

²⁾ Diese Berichte **39**, 3748 [1906]. ³⁾ Diese Berichte **40**, 2360 [1907].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **328**, 104, 119 ff. [1903].

⁵⁾ Diese Berichte **38**, 1832 [1905]. ⁶⁾ Diese Berichte **36**, 489 [1903].

⁷⁾ Journ. Chem. Soc. **87**, 639 [1905].

⁸⁾ Journ. Chem. Soc. **89**, 839 [1906]. ⁹⁾ Diese Berichte **39**, 2582 [1906].

¹⁰⁾ Ann. d. Chem. **350**, 141 [1906]; diese Berichte **40**, 575 [1907].

¹¹⁾ Diese Berichte **35**, 1169 [1902].

der Reaktionsresultate des Terpinennitrits mit Natrium und Alkohol Formel II für das Terpinen bevorzugt. Wallach (l. c.) zeigt, daß seine damaligen Resultate zu korrigieren seien, und daß bei der Reduktion Carvenon bzw. Tetrahydrocarvylamin usw. entstehen; allerdings seien die Ausbeuten schlechte und verbessern sich erst, wenn man in saurer Lösung reduziert bzw. vom Nitro piperidin des Terpinens ausgeht. Vorher hatte bereits Amenomiya¹⁾ aus dem Terpinennitrit durch Reduktion auf Umwegen Carvenon erhalten. Aus diesem Grunde würde bei den neueren Arbeitsergebnissen Wallachs die Beweisführung von Harries keine exakte sein. Nichtsdestoweniger glaube ich, daß auch dem Terpinennitrit Formel b zukommen kann, also dem Nitrit ev. die Terpinenformel unverändert zukommt, so daß das Carvenon und seine Derivate erst durch Umlagerung entstehen.

Mit obiger Annahme der Konstitution des Terpinens stimmt auch das chemische Verhalten überein, von dem hier nur die Oxydation und Reduktion erwähnt werden mag. Die Oxydation mit Ozon ergab in guter Ausbeute Cymol, während bei der Reduktion selbst mit Natrium und Amylalkohol eine Hydrierung nicht erfolgte, sondern Terpinen unverändert zurückgehalten wurde. Lage Formel II vor, so müßte, wie beim Phellandren, eine Hydrierung zu $C_{10}H_{18}$ eintreten.

Zum Schluß mag erwähnt werden, daß auch das bisher für am reinsten gehaltene Terpinen Beimengungen von Terpinolen und Carvenen (Formel II) enthält; durch weitere Versuche muß der Gehalt an diesen Verbindungen festgestellt werden.

Berlin, Anfang Juni 1907.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2730 [1905].

Berichtigung.

Jahrgang **40**, Heft 9, S. 2337, 45 und 84 mm v. o. lies: »Cinchens« statt »Cinchonins«.
