

mere handelt, zu widerlegen. Die Tatsache, daß sich Allozimtsäure durch ihre sehr viel geringere Löslichkeit in Petroläther von den Isozimtsäuren trennen läßt, und die Tatsache, daß diese Säuren auch neben und nach einander auskrystallisieren können, spricht entschieden nicht zugunsten von Polymorphie.

Erst nach Untersuchung der Salze und der Leitfähigkeit der Isozimtsäuren wird sich ein sicheres Urteil über diese Frage gewinnen lassen.

Meine letzte, in Gemeinschaft mit C. Barkow und O. Herz veröffentlichte Abhandlung (diese Berichte **40**, 653 [1907]) über isomere Zimtsäuren, in welcher sich auch die vollständige krystallographische Untersuchung der Isozimtsäure (Liebermann) und der triklinen Zimtsäure durch Hrn. Privatdozent Dr. Fock mitgeteilt findet, kennt Hr. Biilmann offenbar nicht, da sie auch nicht bei der Messung der von ihm erhaltenen Isozimtsäure (I.) berücksichtigt wird<sup>1)</sup>. Bei Bekanntschaft mit dieser Abhandlung würde doch wohl Hr. Biilmann auch auf meine dort ausgesprochene veränderte Auffassung bezüglich der Bildung der Isozimtsäure (I.) aus der Allozimtsäure mit Brucin hingewiesen haben.

**75. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile  
ätherischer Öle. (Über die Invertierung von Carvenen,  $C_{10}H_{16}$   
(Terpinen?), in Isocarvenen  $C_{10}H_{16}$  (Isoterpinen?).**

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Januar 1909.)

In meiner letzten Abhandlung »Konstitutionsfrage des Terpinens«<sup>2)</sup> hatte ich auseinandergesetzt, daß ich zur endgültigen Lösung dieser Frage einen anderen Weg eingeschlagen habe. Vor allen Dingen war es nötig, zunächst die Unterfrage zu erledigen, ob cyclische konjugierte doppelte Bindungen ebenfalls eine Exaltation aufweisen oder nicht. Ferner sollten, unbekümmert um die Frage nach der Konstitution des Terpinens, aus obigem Grunde die Terpene  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrocymol und  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol gewonnen werden, und zwar, wenn irgend zugänglich, in ganz reinem Zustande; das erstere Terpen wird als Carvenen bezeichnet, das letztere nenne ich Isocarvenen. Über die Darstellung des Carvenens vergleiche man meine letzte Arbeit;

<sup>1)</sup> Der von Fock gemessene Prismenwinkel von  $55^{\circ} 10'$  ist von Hrn. Biilmann irrtümlich zu  $50^{\circ} 10'$  angegeben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 4474 [1908].

ich hatte gefunden, daß diesem Terpen mit zwei cyclischen benachbarten doppelten Bindungen eine bedeutende Exaltation zukommt, ähnlich jener in der aliphatischen Reihe. Die genaueren physikalischen Daten, die Hr. Dr. Sommer in Heidelberg auf Veranlassung von Hrn. Prof. Brühl gütigst bestimmte, waren für das Carvenen folgende:

Messungen bei 20.2°; spez. Gew. = 0.8443.

Brechungsindices: $n_C = 1.48643$ ; Mol.-Refr. (C)		gef. 46.280 ber. 44.970 <hr/> $\Delta$ : 1.310
$n_D = 1.49065$ ;	» (D)	
$n_F = 1.50169$ ;		
$n_G = 1.51166$ ;	» (G')	gef. 46.619
		ber. 45.240
		$\Delta$ : 1.379
	» (G')	gef. 48.310
		ber. 46.396
		$\Delta$ : 1.914
Mol.-Dispersion (G'—C):		
gef. 2.030		
ber. 1.426		
<hr/>		
$\Delta$ : 0.604		

Die Exaltation deckt sich mit meiner für den Lichtstrahl D berechneten im wesentlichen, so daß dieses Beispiel ebenso wie das Chlorcarvenen dafür sprechen, daß auch cyclischen konjugierten doppelten Bindungen eine Exaltation zwischen berechneter und gefundener Molekularrefraktion zukommt.

Nachdem nunmehr diese Unterfrage an den angeführten Beispielen erledigt war, kam es mir darauf an, das zweite Terpen, das *Iso*-Carvenen ( $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol) zu gewinnen.

*Iso*-Carvenen,  $C_{10}H_{16}$ , und Diterpen Dicarvenen,  $C_{20}H_{32}$ .

Als charakteristische Eigenschaft des Terpinens finden wir angegeben einmal die Fähigkeit, ein Nitrosit vom Schmp. 155° zu bilden, sodann seine große Beständigkeit invertierenden Säuren gegenüber<sup>1)</sup>; es gelang bisher nicht, das Terpinen durch Säuren in ein anderes Terpen überzuführen. Ist nun Terpinen identisch mit Carvenen, so sollte sich letzteres nach unserer bisherigen Anschauung nicht invertieren lassen, es sollte mit anderen Worten Säuren gegenüber beständig sein. Dies ist nun aber beim Carvenen nicht der Fall.

Kocht man Carvenen mit verdünnten Säuren, z. B. 10 g Carvenen mit 50 g 25-proz. alkoholischer Schwefelsäure 2 Stunden hin-

<sup>1)</sup> Vergl. u. a. Wallach, Ann. d. Chem. 239, 22.

durch, so erhält man ein Terpen mit ganz anderen physikalischen Eigenschaften:

$Sdp_{10} = 59-62^{\circ}$ ,  $n_D = 1.480$ ,  $d_{20} = 0.845$ ; hieraus berechnet sich eine Molekularrefraktion, die nur noch eine Exaltation von ca. 0.4 aufweist. Ist die Invertierung nicht vollständig gewesen, so wiederhole man das Kochen, so lange der Brechungsexponent fällt.

Ich nenne dieses durch Invertierung des Carvenens durch Säuren gewonnene Terpen Isocarvenen; alkoholische Säuren invertieren schneller als wäßrige.

Außer dem Isocarvenen entsteht bei der Invertierung des Carvenens mit alkoholischer Schwefelsäure ein Diterpen, das ich Dicarvenen nenne, mit folgenden Eigenschaften:

$Sdp_{10} = 170-173^{\circ}$ ,  $d_{20} = 0.928$ ,  $n_D = 1.5175$ , Mol.-Ref. 88.8, während sich für  $C_{20}H_{32} \frac{1}{2}$  berechnet 87.07 und für  $C_{20}H_{32} \frac{3}{4}$  88.77.

0.1104 g Sbst.: 0.3541 g  $CO_2$ , 0.1191 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{32}$ . Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 87.60, » 11.95.

Ob dieses Diterpen 2 oder 3 doppelte Bindungen enthält — im ersteren Falle vielleicht analog den Truxillsäuren einen Vierring —, müssen erst weitere Untersuchungen entscheiden; leider wissen wir über die Diterpene im allgemeinen bisher recht wenig.

Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Isocarvenens ist Folgendes zu erwähnen: Die physikalischen Daten stimmen auffallend mit jenen des »Terpinens« überein, wie es aus dem Sabinenmono- resp. Sabinendihydrochlorid durch Einwirkung von Basen gewonnen wird; auch die Daten des »Terpinens«, wie es aus den anderen Terpenen durch Einwirkung von Säuren oder auf anderem Wege gewonnen wird, fallen vielfach mit jenen des Isocarvenens zusammen. Ich habe nun die Beobachtung gemacht, daß sich alle diese »Terpinene« durch Behandlung mit Säuren, besonders auch durch alkoholische Schwefelsäure, in ein Terpen überführen lassen, dessen physikalische Daten sich mit jenen des Isocarvenens decken.

Der Siedepunkt des Isocarvenens liegt etwas (vielleicht  $1-2^{\circ}$ ) niedriger wie jener des Carvenens, das spez. Gewicht ist ein wenig (vielleicht 0.001) höher, dagegen ist der Brechungsexponent ganz bedeutend niedriger (1.48 oder noch niedriger gegen 1.4908 des Carvenens).

Vor allen Dingen trat nun aber die Frage auf, ob dieses invertierte Carvenen ebenfalls Terpinennitrosit liefert; dies scheint nun in der Tat der Fall zu sein; es konnte wenigstens bisher kein Unterschied in den Eigenschaften des Nitrosits aus beiden Terpenen aufge-

gefunden werden; auch ein kombinierter Schmelzpunkt gab bisher keine Depression. Aber immerhin wäre eine Verschiedenheit der Nitrosite noch denkbar. Es liegt demnach die Möglichkeit vor, daß sowohl Isocarvenen, dem vielleicht die Konstitution eines  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymols zukommt, als auch das Carvenen  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrocymol dasselbe Nitrosit liefern; aber wir haben auch noch mit einer weiteren Möglichkeit zu rechnen, wenn wir natürlich davon absehen, daß die Invertierung des Carvenens trotz der langen Einwirkung der Säuren a priori noch nicht eine vollständige war, das ist die Möglichkeit, daß sich Carvenen ( $\Delta^{1,3}$ -Dihydrocymol) über Isocarvenen ( $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol) in sehr geringen Mengen in Terpinolen ( $\Delta^{1,4(8)}$ -Dihydrocymol) und letzteres wiederum in Carvenen invertieren läßt, so daß wir einen Kreislauf in der Invertierung haben und dem Isocarvenen abermals gewissermaßen als Verunreinigung Carvenen beigemengt ist, das nach verschiedenen Forschern allein das Terpinennitrosit liefern soll. Ist aber letzteres der Fall, d. h. also, wenn Carvenen allein Terpinennitrosit liefert, dann verdiente ein »Terpinen« mit dem Brechungsexponenten 1.48 oder noch niedriger nicht den Namen »Terpinen«, am allerwenigsten kann es als »reines Terpinen« bezeichnet werden. Auch wäre die »Beständigkeit« des Terpinens zu streichen. Dies ist das wichtige Ergebnis dieser Untersuchung.

Der Abbau des Carvenens und Isocarvenens, sowie die weitere chemische Untersuchung dieser Terpene ist in Angriff genommen.

#### Vorkommen von Terpinolen im »Terpinen aus Terpinendihydrochlorid«.

Stellt man aus Terpinendihydrochlorid (Sabinendihydrochlorid) »Terpinen« durch Einwirkung von Anilin, Chinolin oder alkoholischem Kali dar, so erhält man ein bisher als »rein« bezeichnetes Terpinen, das kein Terpinolen enthalten sollte. Löst man jedoch dieses »Terpinen« in Amylalkohol und Äther und läßt man diese Lösung unter Kühlung zu einer Lösung von Brom (4 At.) und Äther fließen, so scheiden sich allmählich Krystalle ab. Nach 24-stündigem Stehen gießt man am besten die Mutterlauge ab und behandelt den krystallinen Rückstand, der noch nicht ganz fest ist, mit Alkohol; hierbei werden die Krystalle von der Mutterlauge, die in Alkohol löslich ist, befreit, und können alsdann am Äther umkrystallisiert werden. Schmp.  $117^{\circ}$ , keine Schmelzpunktdepression mit Terpinolen-tetrabromid. Hr. Prof. Hintze in Breslau hatte die Güte, die Winkel der monoklinen Krystalle messen zu lassen, und stellte ihre vollkommene Identität mit Terpinolentetrabromid, dessen Krystalle er früher ausführlich beschrieb, fest. Es wurde konstatiert:

$$c:p = (001)(110) = 70^{\circ} 23' \text{ (früher } 70^{\circ} 17')$$

$$c:o = (001)(\bar{1}11) = 71^{\circ} 17' \text{ ( » } 71^{\circ} 21')$$

$$p:o = (110)(1\bar{1}1) = 38^{\circ} 24' \text{ ( » } 38^{\circ} 22').$$

Aus 3 g »Terpinen« wurden 2.25 g Terpinolentetrabromid nach obiger Methode erhalten.

### Reduktion von Carvenen zu $\Delta^2$ -Tetrahydrocymol.

Das Carvenen enthält zweifellos 2 benachbarte doppelte Bindungen; es sollte sich demnach die Reduktion mit Natrium und Alkohol an einem Dihydrocarvenen ( $\Delta^2$ -Tetrahydrocymol) durchführen lassen. Aber wie ich seinerzeit schon bei einer gleichen Reduktion der Phellandrene betonte, geht die Reduktion derartiger ringungesättigter Terpene schwerer vor sich, als jene aliphatischer konjugierter doppelter Bindungen. Bei der Verwendung von Äthylalkohol erfolgt die Reduktion immer sehr langsam; die Verwendung von Amylalkohol führte jedoch allmählich zum Ziel.

Carvenen wird wiederholt mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Man destilliert am besten den überschüssigen Amylalkohol mit dem Kohlenwasserstoff im Vakuum ab, da die nahe liegenden Siedepunkte des Amylalkohols und des entstehenden Kohlenwasserstoffs bewirken, daß dieser mit dem Amylalkohol beim fraktionierten Destillieren mitgerissen wird. Man behandelt den gewonnenen Kohlenwasserstoff, der Amylalkohol enthält, von neuem mit Natrium, destilliert abermals im Vakuum ab und wiederholt dieses Verfahren so oft, bis sämtlicher Amylalkohol entfernt ist.

Eigenschaften des Dihydro-carvenens:  $Sdp_{12} = 55-56^{\circ}$ ,  $d_{20} = 0.824$ ,  $n_D = 1.461$ .

0.1251 g Sbst.: 0.4001 g  $CO_2$ , 0.1431 g  $H_2O$ .

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

Gef. » 87.2, » 12.70.

Wenn die Reduktion auch noch nicht ganz durchgeführt zu sein scheint, so zeigen dennoch die physikalischen Daten und die Analyse, daß auch diese Reduktion die Nachbarstellung der doppelten Bindungen im Carvenen erhärtet.

### Oxydation des Carvenens mit Ozon.

Geht man von einem »Terpinen« aus, das den Brechungsexponenten 1.48 und darunter zeigt, so konnte ich schon früher bei einer probe-weise vorgenommenen Oxydation mit Ozon feststellen, daß hierbei nach der Behandlung mit Ozon Cymol,  $C_{10}H_{14}$ , nachgewiesen werden konnte; dieses Cymol konnte event. schon vorhanden sein im »Ter-

pinen«, wogegen aber damals andere Gründe sprachen, oder aber das Cymol entstand aus diesem »Terpinen« durch Oxydation.

Als ich nun Carvenen ozonisierte, erhielt ich nach der üblichen Zersetzung des Ozonids und Wasserdampf ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Produkt, das den  $\text{Sdp}_{10} = 82-86^\circ$  zeigte,  $d_{20} = 0.95$  und  $n_D = 1.433$  besaß.

0.120 g Subst.: 0.301 g  $\text{CO}_2$ , 0.1101 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 67.6, H 9.9.

Gef. » 68.3, » 10.0.

Bei der Behandlung mit Hydroxylamin entsteht ein Dioxim vom Schmp.  $130^\circ$ . Nach diesen Ergebnissen dürfte bei der Oxydation des Carvenens mit Ozon das Dimethyl-acetylaceton entstehen, das folgende Eigenschaften hat:  $\text{Sdp}_{23} = 102-106^\circ$ ,  $d_{20} = 0.9402$ ,  $n_D = 1.4321$ , und dessen Dioxim bei  $132^\circ$  schmilzt.<sup>1)</sup> Je reiner das Carvenen ist, desto besser ist die Ausbeute an Diketon; letzteres liefert auch ein Disemicarbazon  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_6$ , das aber wegen seines Zersetzungspunktes ( $195-205^\circ$ ) bisher nicht in genügender Reinheit erhalten wurde. Hat man jedoch bei der Darstellung des Carvenens Invertierungen nicht vermieden, so tritt auch die Bildung des Diketons bei der Ozonisierung zurück. Die anderen »Terpinene« liefern nur wenig Diketon.

Berlin, Anfang Januar 1909.

## **76. Franz Fischer und George Iliovici: Über die Produkte der Lichtbogen- und Funkenentladung in flüssigem Argon bezw. Stickstoff.**

**Dritte Mitteilung<sup>2)</sup>: Über Zinnstickstoff und pyrophores Zinn.**

(Eingegangen am 22. Januar 1909.)

### **1. Spezielles Verhalten der Zinn-Substanz<sup>3)</sup>.**

Die beim Zinn erhaltene Substanz zeichnete sich im Gegensatz zu den anderen Substanzen durch ihr abnormes Verhalten gegen kalte, konzentrierte Salpetersäure aus.

Zinnfeile sowohl wie fein verteiltes Zinn reagieren mit konzentrierter kalter Salpetersäure, wenn man zu einer kleinen Probe der Substanz auf einem Objektivträger einen Tropfen der Säure zufügt, momentan unter Bildung von weißer Polymetazinsäure.

Die schwarze Substanz aber bleibt im gleichen Falle in ihrer großen Masse unverändert. Gelegentlich aber erhielten wir Substanz, die teilweise

<sup>1)</sup> Diese Berichte **25**, 3348 [1902].

<sup>2)</sup> Vgl. diese Berichte **41**, 3802, 4449 [1908].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 4454 [1908].