

allylester nach der »Seeligmannschen Methode« glaube ich Verwahrung einlegen zu müssen, einmal weil Seeligmann lediglich nach meinen Angaben gearbeitet hat, besonders aber auch, weil ich das Wesentliche der Methode schon lange vorher selbst publiziert hatte<sup>1)</sup>.

Endlich wurde von mir auch die Kenntnis über das Verhalten der Stoffe bei der mesomorphen Polymerisation zuerst in der Technik verwertet und die erzielten Produkte, namentlich der fetten Öle, spielen seitdem auf dem Gebiete der Lackfabrikation eine wichtige Rolle.

Nach diesen Ausführungen bedarf es wohl keines weiteren Belegs dafür, daß ich meine bisherigen Untersuchungen nicht bloß auf Veränderungen der Refraktion und Viscosität mit fortschreitender Polymerisation beschränkt habe, sondern daß ich dieses Gebiet sowohl chemisch und physikalisch, als auch technisch und zum Teil physiologisch experimentell weiterbearbeitet habe und deshalb glaube ich auch die Priorität in weiterem Umfange als mir dies in der Abhandlung von den HHrn. Liebermann und Kardos zugebilligt wird, in Anspruch nehmen zu dürfen.

Indem ich mir vorbehalte, über meine Untersuchungen besonders zu berichten, soll jetzt darauf hingewiesen werden, daß ebenso wie der Zimtsäure-allylester, sämtliche Ester aus den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Alkoholen und den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren — ganz gleich, ob zur Fett- oder aromatischen Reihe gehörend — unter Bildung von Zwischenprodukten polymerisieren.

Unter den gleichen Erscheinungen polymerisieren auch die Allylester der zweibasischen gesättigten Säuren der Fettreihe.

**231. F. W. Semmler und A. Becker: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Zur Konstitution des Zingiberens: Überführung des monocyclischen Zingiberens in das bicyclische Iso-Zingiberen.)**

(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

Unter den natürlich vorkommenden Sesquiterpenen kennen wir bisher aliphatische, monocyclische, bicyclische und tricyclische; die Anzahl der aliphatischen und monocyclischen Sesquiterpene ist sehr beschränkt, während die bicyclischen und tricyclischen quantitativ mehr hervortreten. Eingehender sind von den monocyclischen Sesqui-

<sup>1)</sup> B. 35, 4151 [1902].

terpenen nur das Limen und das Zingiberen studiert worden. Vom Limen wissen wir, daß es ein Trihydrochlorid gibt und sich aus letzterem regenerieren läßt; das Zingiberen gibt dagegen ein Dihydrochlorid und ist bisher aus dem Dihydrochlorid nicht regeneriert worden. Die übrigen Verbindungen, die aus diesen beiden Sesquiterpenen gewonnen sind, sind weniger charakteristisch und fallen weniger ins Gewicht, da aus ihnen der Kohlenwasserstoff nicht regeneriert werden kann.

Verschiedene Anzeichen deuteten uns nun darauf hin, daß dem Zingiberen-dihydrochlorid nicht mehr das Molekül des Zingiberens zugrunde liegt, sondern daß durch die Behandlung, die das Molekül bei der Darstellung des Dihydrochlorids erfährt, eine Umlagerung stattgefunden hat. Im Anschluß an diese Untersuchung wurden gleichzeitig weitere Reaktionen mit dem Kohlenwasserstoff vorgenommen<sup>1)</sup>.

Auf synthetischem Wege hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Jonas<sup>2)</sup> ein monocyclisches Sesquiterpen erhalten, das sich als nicht identisch mit dem Limen und Zingiberen erwiesen hat.

Das Zingiberen ist bisher nur im Ingweröl aufgefunden worden<sup>3)</sup>. Besonders haben sich v. Soden und Rojahn mit dem Kohlenwasserstoff beschäftigt, und es ist Schreiner und Kremers gelungen, ein festes Zingiberen-dihydrochlorid in geringer Menge vom Schmp. 168—169° zu gewinnen; ebenso konnte festgestellt werden, daß es nur vier Atome Brom glatt anlagert. Auch ein festes Zingiberen-nitrosochlorid,  $C_{15}H_{24}, NOCl$ , ein Zingiberen-nitrosit,  $C_{15}H_{24}, N_2O_3$  und ein Zingiberen-nitrosat,  $C_{15}H_{24}, N_2O_4$ , wurden dargestellt. Reduktion und Oxydation sind mit dem Kohlenwasserstoff nicht ausgeführt worden resp. haben zu keinem Resultat geführt.

Die Molekularrefraktion des Zingiberens ergab stes einen erheblichen Überschuß, so daß wir aus diesem Grunde annahmen, daß von drei doppelten Bindungen, die außer einem Ringe im Zingiberen vorhanden sein müssen, zwei benachbart stehen. Wir erhielten für die Molekularrefraktion folgende Werte, indem das Volumgewicht  $d_{20} = 0.8684$ ,  $n_D = 1.4956$  betrug:

$C_{15}H_{24}$  |  $\bar{S}$ . Mol.-Ref. Ber. 67.86. Gef. 68.37.

<sup>1)</sup> Über die ausführliche Arbeit und über die näheren Details wird von Hrn. Becker an anderer Stelle berichtet werden. Der Fa. Schimmel & Co. stellen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für Überlassung des Ausgangsmaterials ab.

<sup>2)</sup> B. 46, 1566 [1913].

<sup>3)</sup> Vergl. ausführliche Literatur F. W. Semmler: »Die ätherischen Öle«, Bd. II, S. 596.

Es sei an dieser Stelle betont, daß dieses Zingiberen durch fraktionierte Destillation aus dem Rohöl gewonnen wurde und einen Siedepunkt bei 9 mm Druck von 128–129° hatte. Zur Reinigung war dieses Zingiberen über Natrium destilliert worden. Die Vermutung, daß ein konjugiertes System von zwei doppelten Bindungen vorhanden ist, hat sich durch die Reduktion mit Natrium und Alkohol als richtig erwiesen.

Monocyclisches Dihydro-zingiberen,  $C_{15}H_{26}$ .

10 g Zingiberen von obigen Eigenschaften wurden in ca. 100 ccm absolutem Alkohol aufgelöst, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; in die siedende Lösung wurden ca. 15 g metallisches Natrium in langen Stücken allmählich eingetragen. Zum vollständigen Verbrauch des metallischen Natriums wird event. neuer, absoluter Alkohol hinzugefügt. Nach völligem Verbrauch des Natriums wird das Ganze in Wasser gegossen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Im Vakuum destilliert, wurde ein Reaktionsprodukt von folgenden Eigenschaften erhalten:  $Sdp_7 = 122-125^\circ$ ,  $d_{20} = 0.8557$ ,  $n_D = 1.4837$ ,  $[\alpha]_D = -37^\circ$ . Wir erkennen hieraus, daß der Siedepunkt, das Volumgewicht und der Brechungsexponent abgenommen haben, schon ein Zeichen, daß eine Reduktion eingetreten ist.

0.1037 g Subst.: 0.3319 g  $CO_2$ , 0.1161 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}$ . Ber. C 87.38, H 12.62.

Gef. > 87.29, > 12.44.

Aus obigen Daten berechnet sich die Molekularrefraktion zu 68.36, während 68.25 für  $C_{15}H_{26}$  verlangt wird; hieraus geht mit vollständiger Gewißheit hervor, daß im Roh-Zingiberen sich ein Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  befindet, der zwei doppelte Bindungen benachbart enthält. Es gibt in der Terpenchemie nicht viele Terpene resp. Sesquiterpene oder dazu gehörige Alkohole usw., die doppelte Bindungen benachbart enthalten, aber die in Frage kommenden Fälle neigen alle zur Invertierung; es sei erinnert an das Myrcen,  $C_{10}H_{16}$ , das ebenfalls zwei doppelte Bindungen benachbart enthält, in Dihydro-myrcen übergeht und durch Invertierung leicht monocyclische Terpene, wie Limonen und Terpinen, liefert. Aus diesem Grunde erschien es uns verdächtig, daß bei der Darstellung des Dihydrochlorids in Eisessig ein Produkt erhalten wird, das noch dem monocyclischen Typus, also noch dem Zingiberen angehören sollte. Deshalb wurde von uns versucht, zunächst das Zingiberen zu invertieren und alsdann ebenfalls Chlorwasserstoff anzulagern, um schließlich aus dem Anlagerungsprodukt event. einen Kohlenwasserstoff

wiederum abzuspalten. Über dieses Resultat wird zunächst berichtet. Es sei vorausgeschickt, daß wir in Bezug auf die Konstitution annehmen, daß die beiden doppelten Bindungen in der Seitenkette vorhanden sind, da die Reduktion verhältnismäßig leicht vor sich geht, während bei konjugierten doppelten Bindungen, die im Ringe vorhanden sind, die Reduktion nur ganz bedeutend schwerer ausgeführt werden kann.

#### Invertierung des Zingiberens: Iso-Zingiberen (bicyclisch).

25 g einer Rohfraktion des Zingiberens vom Sdp. = 115—135° werden in Eisessig in der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge gelöst, mit 1.75 ccm 50-proz. Schwefelsäure versetzt und ca. 6 Stunden bei 60—65° turbinert. Diese Methode wurde nach einer Reihe langwieriger Versuche als die beste zum Invertieren gefunden, nachdem sich herausgestellt hatte, daß Ameisensäure, Eisessig, anorganische Säuren usw. wohl auch teilweise invertieren, aber außerordentlich schlechte Resultate ergeben; hinzukommt, daß sehr leicht Polymerisationen statthaben, die sich auch ohne weiteres erklären lassen, da nach unserer Annahme das Zingiberen ein Butadien-Abkömmling ist, wie weiterhin gezeigt werden soll.

Das Reaktionsprodukt wird alsdann in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Soda geschüttelt, der Äther abgedunstet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert, indem über Natrium destilliert wurde.

Es ergab sich nun ein Destillat von folgenden Eigenschaften. Sdp. = 118—122°,  $d_{20} = 0.9118$ ,  $n_D = 1.5062$ ,  $[\alpha]_D = -51^\circ 36'$ ; wir erkennen hieraus ein Fallen des Siedepunktes, ein stärkeres Ansteigen des Volumgewichtes, ein geringes Anwachsen des Brechungs-exponenten gegenüber dem monocyclischen Zingiberen.

$C_{15}H_{24}$ . Mol.-Ref. Ber. 66.15. Gef. 66.50.

Hieraus ergibt sich, daß zweifellos ein Ringschluß stattgefunden haben muß<sup>1)</sup>. Wie der eine von uns festgestellt hat<sup>2)</sup>, haben wir unter den bicyclischen Sesquiterpenen zwei Reihen zu unterscheiden; die eine Reihe schließt sich eng an die bicyclischen Terpene an und stellt Derivate von letzteren dar, die zweite Reihe sind Naphthaline und können entstanden gedacht werden aus monocyclischen Sesquiterpenen durch einen zweiten Ringschluß, genau so, wie die monocyclischen Terpene, z. B. Limonen, Terpinen aus dem aliphatischen Myrcen gebildet werden; diese Theorie wurde also auf obige Weise beim Zingiberen durchaus bestätigt.

Zum Unterschied vom Zingiberen wird dieser isomere Kohlenwasserstoff als Iso-Zingiberen (bicyclisch) bezeichnet.

<sup>1)</sup> Konstitution vergl. weiter unten.

<sup>2)</sup> Vergl. Sonderabdruck F. W. Semmler, »Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpen-alkohole«. Breslau 1910.

### Iso-Zingiberen-dihydrochlorid und -dihydrobromid.

Zur Darstellung von festen Verbindungen, die sich zur Identifizierung eignen, wurde das Iso-Zingiberen mit Halogenwasserstoffsäure angesetzt.

2 g Iso-Zingiberen werden in absolutem Äther gelöst und bis zur Sättigung trockne HCl eingeleitet. Nach vollständiger Sättigung läßt man am besten mehrere Stunden stehen, verdunstet alsdann den Äther und rührt den Rückstand mit absolutem Alkohol an. Häufig krystallisiert die feste Verbindung schon vorher aus und wird nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in prachtvollen Krystallen vom Schmp. 169–170° erhalten.

Hieraus geht hervor, daß das Dihydrochlorid,  $C_{15}H_{24}$ , 2 HCl, vorliegt. Um nun zu prüfen, ob diese Verbindung eventuell identisch ist mit der von früheren Forschern aus dem monocyclischen Zingiberen gewonnenen, wurde sie ebenfalls aus dem monocyclischen Zingiberen hergestellt; es wurden Krystalle erhalten, die ebenfalls bei 169–170° schmolzen und mit obigen aus dem bicyclischen Iso-Zingiberen gewonnenen Krystallen keine Schmelzpunktsdepression ergaben. Hieraus geht hervor, daß die Bildung des Dihydrochlorids aus dem Zingiberen ohne Frage über das Iso-Zingiberen geht, nachdem also vorher eine Invertierung des monocyclischen Zingiberens in das bicyclische stattgefunden hat.

Iso-Zingiberen-dihydrobromid. Die analoge Bromwasserstoff-Verbindung wurde erhalten, indem Iso-Zingiberen mit gesättigter Eisessig-Bromwasserstoffsäure behandelt wurde. Es schieden sich zähe, ölige Klumpen aus, die abfiltriert und mit wenig gewöhnlichem Alkohol geschüttelt wurden, wobei sie in Krystalle zerfielen. Schließlich wurden sie aus Essigäther umkrystallisiert und alsdann sehr gut ausgebildete Krystalle erhalten; Schmp. 175°.

### Regenerierung des Iso-Zingiberens.

Außerordentlich wichtig war es nun festzustellen, ob sich aus obiger Halogenwasserstoff-Verbindung das zugrunde liegende Sesquiterpen regenerieren läßt; es sei vorausgeschickt, daß dies in ausgezeichneter Weise gelang.

8.5 g Iso-Zingiberen-dihydrobromid werden in einer gesättigten alkoholischen Kalilösung am Rückflußkühler ca. 1 Stunde gekocht; das Ganze wird alsdann in Wasser gegossen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Es resultierte nunmehr ein Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften: Sdp.<sub>s</sub> = 120–123°,  $d_{20}$  = 0.9150,  $n_D$  = 1.5034,  $[\alpha]_D$  = –41°.

$C_{15}H_{24}$  | 2. Mol.-Ref. Ber. 66.15. Gef. 65.95.

Dieser regenerierte Kohlenwasserstoff ergab nun wiederum dieselben Halogenwasserstoff-Anlagerungsprodukte, wie der invertierte

Kohlenwasserstoff selbst. Wir haben demnach in dem invertierten Kohlenwasserstoff eine fast reine Verbindung vor uns, deren Reinheit durch Umsetzung über die Dihydrochlorid-Verbindung erhöht werden kann.

Dieser regenerierte Kohlenwasserstoff, das Iso-Zingiberen, läßt sich mit Natrium und Alkohol nicht reduzieren, aber unverändert wiedergewinnen, eine Erscheinung, die sich ja auch ohne weiteres erklären läßt, da nach unserer Annahme bei der Invertierung und bei dem neuen Ringschluß eine doppelte Bindung aufgehoben wird, genau so wie bei dem Übergang von Myrcen in Limonen.

#### Hexahydro-zingiberen (monocyclisch).

Um die drei doppelten Bindungen des Zingiberens nachzuweisen, die ja nunmehr dadurch, daß es nur ein Dihydrochlorid gibt, hätten zweifelhaft werden können, wurde das Roh-Zingiberen mit Platin und Wasserstoff reduziert.

4 g Zingiberen werden in Eisessig gelöst und mit Platinmohr in Wasserstoffatmosphäre in der üblichen Weise reduziert. Nach ca. 2 Tagen wurde kein Wasserstoff mehr absorbiert und das Reaktionsprodukt vom Platin abfiltriert, der Eisessig verdunstet, in Äther aufgenommen nach dem Verdunsten desselben der Rückstand über Natrium im Vakuum destilliert.

Es wurde ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften erhalten:  $\text{Sdp}_{11}$ .  $128-130^\circ$ ,  $d_{20} = 0.8264$ ,  $n_D = 1.4560$ ,  $[\alpha]_D = -10^\circ 12'$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$   $\overline{10}$ . Mol.-Ref. Ber. 69.05. Gef. 69.08.

0.1014 g Subst.: 0.3187 g  $\text{CO}_2$ , 0.1299 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.72, » 14.23.

Hieraus geht hervor, daß in der Tat in dem Zingiberen ein monocyclisches Sesquiterpen vorliegt mit drei doppelten Bindungen; die Daten vom Hexahydro-limen seien vergleichsweise hinzugefügt:  $\text{Sdp}_a$ .  $= 123-125^\circ$ ,  $d_{20} = 0.8244$ ,  $n_D = 1.4542$ ,  $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ . Hieraus geht hervor, daß die Daten, namentlich das Volumgewicht und der Brechungsexponent sehr ähnlich sind, wie auch ohne weiteres zu erwarten war, nur ist das Zingiberen optisch aktiv mit seinen Derivaten und das Limen inaktiv; daß ihren Molekülen aber eine andere chemische Konstitution zugrunde liegt, ergibt sich daraus, daß das Zingiberen ein Dihydrochlorid liefert, also invertiert wird, während dies beim Limen nicht der Fall ist.

#### Tetrahydro-Iso-zingiberen (bicyclisch).

Invertiertes oder regeneriertes Iso-Zingiberen wird analog wie das Zingiberen mit Platin und Wasserstoff behandelt. Nach vollständiger

Reduktion ergab sich bei der Destillation im Vakuum folgender Kohlenwasserstoff:  $\text{Sdp}_{10} = 123 - 123\frac{1}{2}^{\circ}$ ,  $d_{20} = 0.8822$ ,  $n_D = 1.4791$ ,  $[\alpha]_D = + 4^{\circ} 36'$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}$  [6]. Mol.-Ref. Ber. 66.94. Gef. 66.95.

0.1040 g Subst.: 0.3300 g  $\text{CO}_2$ , 0.1270 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ . Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 86.54, » 13.57.

Man erkennt das interessante Resultat, daß die Reduktion vollkommen übereinstimmt mit der Anlagerung von 2 Molekülen Halogenwasserstoff. Zum Vergleich sei folgende Tabelle der Tetrahydro-Sesquiterpene (bicyclisch) hinzugefügt, von denen wir annehmen, daß sie zum Naphthalintypus gehören.

Tetrahydro-Selinen	$\text{Sdp}_{10.5} = 126 - 128^{\circ}$	$d_{20} = 0.8881$	$n_D = 1.48259$	$\alpha_D = + 7^{\circ 1)}$
Tetrahydro-Caryophyllen	$\text{Sdp}_{12} = 122 - 123^{\circ}$	$d_{20} = 0.8712$	$n_D = 1.4700$	$\alpha_D = + 3^{\circ 2)}$
Tetrahydro-Cadinen	$\text{Sdp}_{10} = 125 - 128^{\circ}$	$d_{20} = 0.8838$	$n_D = 1.4805$	$\alpha_D = - 20^{\circ 3)}$
Tetrahydro-Guaijen	$\text{Sdp}_7 = 118 - 119^{\circ}$	$d_{20} = 0.8721$	$n_D = 1.4748$	$\alpha_D = + 10^{\circ 36' 4)}$

Man erkennt hieraus die Unterschiede zwischen den einzelnen Typen.

#### Polymerisierungsversuche mit der monocyclischen Zingiberen-Reihe.

Zweifelloos haben wir es in dem monocyclischen Zingiberen mit einem Butadien zu tun, da es sich sehr leicht zu einem monocyclischen Dihydro-Zingiberen reduzieren läßt. Es lag nun nahe, zu versuchen, ob es nicht gelingt, Ringschlüsse herbeizuführen, wie wir sie beim Isopren und Myrcen kennen. Isopren liefert beim Einschluß im Einschmelzrohr zweifellos Limonen, das einen Sechsring enthält; der eine von uns hat in Gemeinschaft mit K. Jonas<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß das Myrcen, da es ebenfalls ein Butadien ist, sich sowohl mit sich selbst polymerisieren läßt zu einem Diterpen  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ , das ein sehr gut kristallisierendes Tetrahydrochlorid liefert, als auch sich polymerisieren

<sup>1)</sup> F. W. Semmler und Risse, B. **45**, 3301 [1912].

<sup>2)</sup> F. W. Semmler und Mayer, B. **45**, 1384 [1912].

<sup>3)</sup> F. W. Semmler und Jonas, unveröffentlichte Arbeit.

<sup>4)</sup> F. W. Semmler und Risse, unveröffentlichte Arbeit.

<sup>5)</sup> B. **46**, 1569 [1913].

läßt mit Isopren zu einem monocyclischen Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , das ebenfalls ein sehr gut krystallisierendes Tri-hydrochlorid liefert. Das Tetra-hydrochlorid hat sich identisch erwiesen mit dem  $\alpha$ -Camphoren; das Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  dürfte verschieden sein vom Limen und Zingiberen. Es trat nun die Frage heran: Wie verhalten sich Butadiene, die bereits einen Ring enthalten? Es sei vorausgeschickt, daß auch diese Butadiene sich sowohl mit sich selbst polymerisieren lassen, als auch mit Isopren, ja sogar mit Myrcen Polymerisationsprodukte liefern.

An dieser Stelle sollen nur kurz die hierbei entstehenden Verbindungen gestreift werden.

#### Meta-Zingiberen, $C_{15}H_{24}$ .

Genau so, wie das aliphatische Myrcen sich zu einem monocyclischen Sechsring-Terpen, dem Limonen, durch Erhitzen in der Bombe polymerisieren läßt, so wandelt sich auch das monocyclische Zingiberen in ein bicyclisches Zingiberen um.

25 g monocyclisches Zingiberen und 10 g Isopren werden im Einschmelzrohr auf ca.  $215^{\circ}$  4 Stunden hindurch erhitzt. Bei der Fraktionierung ergaben sich folgende Anteile:

I. Sdp<sub>11</sub>. bis  $+100^{\circ}$ ; diese Fraktion enthält *i*-Limonen, das von der Polymerisation des Isoprens herrührt.

II. Sdp<sub>11</sub>.  $100-150^{\circ}$ ; diese Fraktion enthält modifiziertes Zingiberen.  $d_{20} = 0.8927$ ,  $n_D = 1.4968$ ,  $[\alpha]_D = +6\frac{1}{2}$ . Man erkennt, daß das Volumgewicht gestiegen ist, daß der Brechungsexponent abgenommen hat, und daß auffallenderweise statt der ursprünglichen Linksdrehung des Zingiberens nunmehr eine Rechtsdrehung vorliegt. Ich nenne den Hauptbestandteil, der in dieser Fraktion liegt, und der wahrscheinlich bicyclischer Natur ist, Meta-Zingiberen. Ausgeschlossen ist es nicht, daß dem ursprünglichen Zingiberen ein bicyclisches Terpen beigemischt ist, das ebenfalls rechts dreht. Weitere Untersuchungen müssen hierüber Auskunft ergeben.

III. Sdp<sub>11</sub>.  $150-200^{\circ}$ ; diese Fraktion enthält ein Diterpen,  $C_{30}H_{48}$ , das zweifellos herrührt von der Kondensierung des Isoprens mit Zingiberen;  $d_{20} = 0.9085$ ,  $n_D = 1.5037$ ,  $[\alpha]_D = -13^{\circ}$ . Dieses Diterpen dürfte bicyclisch sein.

IV. Sdp<sub>11</sub>.  $200-310^{\circ}$ ; die Hauptmenge siedet bei  $260-280^{\circ}$ ; diese Fraktion enthält das Di-Zingiberen,  $C_{30}H_{48}$ ;  $d_{20} = 0.9287$ ,  $n_D = 1.5187$ ,  $[\alpha]_D = -5^{\circ}$ .

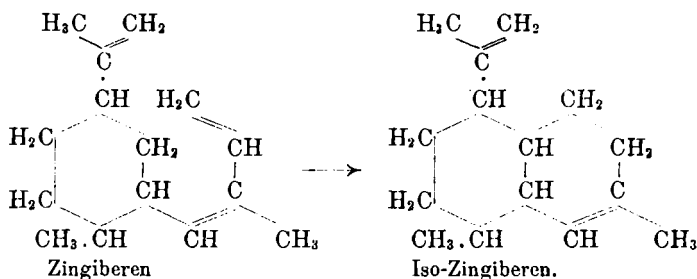
$C_{30}H_{48}$  5. Mol.-Ref. Ber. 133.8. Gef. 133.3.

Aus allen diesen Untersuchungen ergibt sich soviel, daß das Butadien-Zingiberen ebenfalls sowohl mit sich selbst als auch mit Iso-



pren zum Ringschluß neigt, indem wahrscheinlich Sechsringe gebildet werden.

Zum besseren Verständnis und zur besseren Übersicht werden für das Zingiberen und seine Derivate folgende Formeln aufgestellt; die den wahren Verhältnissen entweder vollständig entsprechen oder aber ihnen doch sehr nahe kommen; die hydrierten Produkte ergeben sich von selbst, ebenso die Halogenwasserstoff-Additionsprodukte.



#### Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Zingiberen ist ein Butadien und zwar ein monocyclisches mit drei doppelten Bindungen, von denen die eine Doppelbindung im Kern, die beiden anderen in der Seitenkette liegen.

2. Das monocyclische Zingiberen läßt sich mit Natrium und Alkohol zu einem monocyclischen Dihydro-Zingiberen,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$ , reduzieren, während es mit Platin und Wasserstoff ein monocyclisches Hexahydro-Zingiberen,  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ , gibt.

3. Das monocyclische Zingiberen läßt sich invertieren zu einem bicyclischen, zweifach gesättigten Iso-Zingiberen; es läßt sich aus den Dihalogenwasserstoff-Anlagerungsprodukten in voller Reinheit wieder abscheiden.

4. Das bisher als direktes Derivat des Zingiberens angesehene Identifizierungsprodukt  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ,  $2\text{HCl}$  enthält nicht mehr die Konstitution des Zingiberens, sondern gehört zum bicyclischen Iso-Zingiberen.

5. Das Iso-Zingiberen steht zum Zingiberen im selben Verhältnis, wie das Limonen zum Myrcen.

6. Das Butadien-Zingiberen läßt sich genau so, wie die Butadiene Isopren und Myrcen, durch Erhitzen invertieren und polymerisieren und zwar entsteht in diesem Falle u. a. das Di-Zingiberen  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$ .

Breslau, Technische Hochschule, im Mai 1913.