

Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele;

von *O. Wallach*.

Achte Abhandlung.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 10. Mai 1868.)

Links-Limonen.

Seit längerer Zeit schon habe ich mein Augenmerk auf die Untersuchung der verschiedenen im Handel vorkommenden Fichtennadelöle gerichtet, welche wegen ihres angenehmen Geruchs und ihrer Luft reinigenden Wirkung beim Zerstäuben in geschlossenen Räumen eine ziemlich ausgedehnte praktische Anwendung finden.

Eines dieser Oele, das gewöhnliche Fichtennadelöl von *Pinus sylvestris*, habe ich schon gleich bei Beginn dieser Arbeit einer oberflächlichen Untersuchung unterzogen*) und daraus ein Terpen isoliren können, welches die allgemeinen Eigenschaften des Limonens zeigte. Eine genauere Untersuchung dieses Products ist durch andere für den Augenblick wichtigere Versuche immer wieder verschoben worden, aber schon lange beabsichtigt gewesen. Nachdem die Arbeiten auf dem Gebiet der Terpene weitere Fortschritte gemacht hatten, wurde es mir nämlich zweifelhaft, ob jener aus dem Fichtennadelöl erhaltene Kohlenwasserstoff wirklich mit Limonen aus Pommeranzenschalenöl vollkommen identisch sei. Durch eine erneute Untersuchung ist die Entscheidung dieser Frage nunmehr herbeigeführt worden.

Es hat sich herausgestellt, dafs die Fichtennadelöle aller-

*) Diese Annalen **227**, 287.

dings Limonen enthalten, aber nicht die gewöhnliche (z. B. im Pommeranzenschalenöl, Kümmelöl u. s. w. enthaltene) rechts drehende Modification, sondern eine *physikalisch-isomere*, den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkende, welche demnach als *Links-Limonen* zu bezeichnen ist.

Die Oele aus den Nadeln von verschiedenen Pinusarten scheinen in ihrer Zusammensetzung ziemlich übereinzustimmen, wenn auch der Procentgehalt an den einzelnen Bestandtheilen bei den verschiedenen Producten wechseln mag. Einen Hauptbestandtheil bildet das um 160° siedende *Links-Pinen*. Daneben aber findet sich (vielfach in Begleitung von etwas Dipenten) eine reichliche Menge an Links-Limonen vor und zwar in der zwischen 170 und 180° siedenden Fraction.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Links-Limonen wurde durch sehr sorgfältige fractionirte Destillation (mit Linnemann'schem Depflegmator) eines angeblich aus den Nadeln von *Pinus picea* gewonnenen Oels abgeschieden. Das Präparat hatte folgende Eigenschaften :

Das Links-Limonen siedete constant zwischen 175 und 176°; sein spec. Gewicht war bei 20° = 0,846. Mit Hülfe des Wild'schen Apparats wurde die Ablenkung einer 6,126 procentigen alkoholischen Lösung vom specifischen Gewicht 0,795 zu — 10,24° gefunden, woraus sich annähernd berechnet : $[\alpha]_D = -105^\circ$.

Den Brechungsexponent für Natriumlicht fand ich bei 20° : $n_D = 1,47459$, woraus sich (bezogen auf n_D)*) als Molecularrefraction ableitet :

*) Zu diesen Angaben möchte ich mir folgende Bemerkung erlauben. Es ist (da man dadurch Beobachtungen und Rechnungen erspart) sehr viel bequemer und wohl auch keinem ernstern Bedenken unterlegen, in den vielen Fällen, wo es sich nur darum handelt, die Brechungsexponenten verschiedener Flüssigkeiten für chemische Zwecke zu vergleichen, die Bestimmung desselben

$$\frac{(n^2 - 1)p}{(n^2 + 2)d} = 45,23.$$

Wird in den mit dem vierfachen Volum Eisessig verdünnten, gut abgekühlten Kohlenwasserstoff Brom eingeträufelt, so wird dasselbe unter Entfärbung momentan aufgenommen. Als Product der Bromirung erhält man bei langsamer Ver-

lediglich auf die Natriumlinie D zu beschränken und alle Beobachtungen auf diese statt auf die Linie c zu beziehen.

Diese Vereinfachung empfiehlt sich, wie mir scheint, namentlich auch von dem Gesichtspunkt aus, daß es gewiß wünschenswerth wäre, wenn die Chemiker sich daran gewöhnten, die Brechungsexponenten der von ihnen rein dargestellten Flüssigkeiten ebenso regelmäfsig zu bestimmen, wie die Siedepunkte. Diese Gewöhnung wird sich aber nur erreichen lassen, wenn man die Methode vieler Rechnungen und zeitraubender Beobachtungen entkleidet.

Wird nun der eben gemachte Vorschlag angenommen, so gestaltet sich mit Hülfe des Pulfrich'schen Refractometers die Bestimmung des Brechungsexponenten zu einer ebenso einfach und schnell ausführbaren Manipulation, wie die Bestimmung von Siedepunkt und Schmelzpunkt. Will man das aus n_D abgeleitete moleculare Brechungsvermögen mit dem theoretisch berechneten vergleichen, so müssen die für die Atomrefraction der Elemente gefundenen Werthe, welche Brühl gelegentlich seiner verdienstlichen Arbeiten über den Gegenstand für n_c ausgerechnet hat, auf n_D umgerechnet werden. Ich habe Herrn Stud. Eug. Conrady veranlaßt, sich dieser Mühe zu unterziehen und stelle die von diesem vorläufig abgeleiteten Zahlen (für welche übrigens eine nochmalige Controle ausdrücklich vorbehalten bleibt) umstehend den von Brühl für n_c gefundenen gegenüber.

Atomrefraction von	bezogen auf	
	n_D	n_c
C'	2,41	2,48
H	1,09	1,04
O'	1,50	1,58
O''	2,29	2,34

Increment einer Doppelbindung (=) 1,86 1,78.

Man sieht, daß die Unterschiede nicht sehr erheblich werden.

Als Molecularrefraction für $C_{10}H_{16}^{=2}$ berechnet sich z. B. :

45,34 (bezogen auf n_D) und 45,00 (bezogen auf n_c).

dunstung des Eisessig ein Tetrabromid, welches, aus Essig-äther umkrystallisirt, um 104° schmilzt und die allergrößte Aehnlichkeit mit dem früher beschriebenen und genauer charakterisirten Limonentetrabromid zeigt *). Wie Herr Prof. Hintze die Güte hatte mir mitzutheilen, ist auch die Krystallform der Verbindungen identisch, nämlich rhombisch-hemiëdrisch, während aber die Winkel vollständig übereinstimmen, ist ihr *Charakter entgegengesetzt*.

Dem entspricht nun auch, dafs die Auflösungen des neuen Tetrabromids sich linksdrehend erweisen, während die Lösungen aller bisher darauf hin untersuchten Limonentetrabromide sich als rechtsdrehend gezeigt hatten **).

Ganz analoge Unterschiede ergaben sich bei anderen Derivaten. Bei der Behandlung von Links-Limonen mit Amylnitrit und Salzsäure unter den früher angegebenen Bedingungen ***) entsteht ein Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$, welches sich von dem bekannten Limonennitrosochlorid Tilden's nur dadurch unterscheidet, dafs es stark *linksdrehend* ist.

Um einen Anhalt darüber zu bekommen, ob die Stärke der Ablenkung für beide Substanzen annähernd übereinstimmt, habe ich durch Herrn Stud. Eug. Conrady von möglichst reinen Präparaten die specifische Drehung genauer bestimmen lassen. Es wurde dabei eine Auflösung der Nitrosochloride in Chloroform benutzt und Folgendes gefunden :

1) für Rechts-Limonennitrosochlorid aus Rechts-Limonen :
 Procentgehalt der Lösung (p) = 21,13 pC.; spec. Gewicht der Lösung (d) = 1,397; Temperatur (t) = 17° ; gef. Ablenkungswinkel (α) = $+ 179,47^{\circ}$; daraus :

$$[\alpha]_D = + 304,05^{\circ};$$

*) Diese Annalen **227**, 278.

***) Dasselbst **239**, 9.

***) Dasselbst **245**, 255.

2) für Links-Limonennitrosochlorid aus Links-Limonen :
 Procentgehalt der Lösung (p) = 4,654 pC.; spec. Gewicht
 der Lösung (d) = 1,464; Temperatur (t) = 17°; gef. Ab-
 lenkungswinkel (α) = — 37,26°; daraus :

$$[\alpha]_D = - 273,4^{\circ}.$$

Berücksichtigt man, dafs für die Bestimmungen Lösungen von verschiedenem Procentgehalt benutzt wurden, und dafs es sehr schwer ist, die Nitrosochloride im Zustand absoluter Reinheit zu erhalten, so treten auch in diesem optischen Verhalten so grofse Uebereinstimmungen hervor, dafs es durch alles eben Mitgetheilte als festgestellt gelten darf, dafs *Rechts- und Links-Limonen zusammengehörige, chemisch identische, aber physikalisch isomere Kohlenwasserstoffe sind.* Durch die Entdeckung des Links-Limonen aber ist es möglich geworden eine Reihe von Verhältnissen aufzuklären, welche für das Kapitel der Terpenforschung von allergröfster Bedeutung sind und auf deren Erörterung ich jetzt eingehen möchte.

Synthese von Dipenten und von Derivaten des Dipentens.

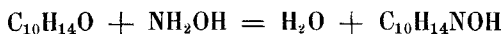
Für das Pinen und für das Camphen kennt man seit langer Zeit Modificationen, welche sich durch ihr verschiedenes optisches Verhalten unterscheiden und man weifs auch, dafs durch Vereinigung solcher activen Substanzen, *ohne dafs dabei sonstige merkliche Veränderungen in den physikalischen oder chemischen Eigenschaften hervortreten*, inactive Körper entstehen.

Ganz anders verhält sich Rechts- und Links-Limonen. *Werden gleiche Mengen beider Modificationen vermischt, so entsteht Dipenten*, welches bekanntlich Verbindungen liefert, die zum Theil so sehr von denen des Limonens in den Eigenschaften abweichen, dafs man bisher das Dipenten als eigenartigen Kohlenwasserstoff anzusehen genöthigt war.

Wird ein aus + und aus — Limonen zu gleichen Theilen hergestelltes Gemenge bromirt, so entsteht nicht mehr das bei 104° schmelzende charakteristische Limonentetrabromid, sondern glatt das in reinem Zustand bei 124 bis 125° schmelzende Dipententetrabromid, dessen Krystalle sich ausserdem durch ihre verticale Streifung, spröde Beschaffenheit und Schwerlöslichkeit von den Krystallen des Limonenbromids wesentlich unterscheiden *).

Ebenso fällt sogleich Dipententetrabromid aus, wenn man concentrirte Lösungen gleicher Gewichtsmengen des bei 104° schmelzenden Rechts- und Links-Limonentetrabromids mit einander vermischt. Andere charakteristische Dipentenverbindungen lassen sich entsprechend aus + und — Limonen-derivaten synthetisch herstellen.

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung habe ich bereits der Thatsache Erwähnung gethan, dafs die beiden Verbindungen, welche man einerseits (nach der Methode von H. Goldschmidt) durch Umsetzung des Carvols mit Hydroxylamin nach der Gleichung :



erhalten, andererseits (nach Tilden) durch Salzsäureabspaltung aus rechtsdrehendem Limonennitrosochlorid nach der Gleichung :



darstellen kann und welche H. Goldschmidt beide als Carvoxim charakterisirt hat, *nicht identisch*, sondern *physikalisch isomer* sind **). Beide schmelzen zwar bei 72°, es ist aber das Carvoxim aus Carvol rechtsdrehend, das andere Carvoxim, *obgleich es aus rechtsdrehendem Limonen gewonnen wird, linksdrehend*. Die vollkommene Ueberein-

*) Vergl. diese Annalen **227**, 279.

***) Dasselbst **245**, 257.

stimmung der Drehungsintensität ergibt sich aus folgenden, gleichfalls von Herrn Conrady ausgeführten Bestimmungen, zu welchen alkoholische Lösungen der Substanzen benutzt wurden.

1) Rechts-Carvoxim aus Carvol.

Procentgehalt der Lösung (p) = 9,846 pC.; spec. Gewicht der Lösung (d) = 0,8146; Temperatur (t) = 17°; gef. Ablenkungswinkel α = + 6,37°; daraus :

$$[\alpha]_D = + 39,71^\circ.$$

2) Links-Carvoxim aus Rechts-Limonen.

Procentgehalt der Lösung (p) = 4,328 pC.; spec. Gewicht der Lösung (d) = 0,8025; Temperatur (t) = 18°; gef. Ablenkungswinkel (α) = — 2,733°; daraus :

$$[\alpha]_D = - 39,34^\circ.$$

Man durfte aus diesen Thatsachen folgern 1) dafs die Muttersubstanz des im Kümmelöl enthaltenen rechtsdrehenden Carvols überhaupt nicht das Rechts-Limonen, sondern das Links-Limonen ist und dafs in Folge dessen 2) eine Vereinigung der beiden bei 72° schmelzenden activen Modificationen des Carvoxims zu dem bei 93° schmelzenden inactiven Körper führen würde, welchen ich neulich aus Dipentennitroschlorid durch Salzsäureabspaltung gewonnen habe*).

Beide Voraussetzungen haben sich bestätigt.

Entzieht man dem erst beschriebenen, stark linksdrehenden Limonennitroschlorid durch Erwärmen mit alkoholischem Kali Salzsäure, so entsteht ein bei 72° schmelzendes rechtsdrehendes Carvoxim.

Vermischt man aber Lösungen gleicher Gewichtsmengen von + und von — Carvoxim, so erhält man inactive, bei 93° schmelzende Krystalle, welche völlig identisch sind mit „Nitrosodipenten.“ Dieses Resultat ist auch durch Herrn

*) Diese Annalen **215**, 268.

Professor Hintze bestätigt, der die Freundlichkeit hatte, beide Krystallarten mit einander zu vergleichen.

Man kann das Isonitrosodipenten von jetzt ab also auch als „inactives Carvoxim“ bezeichnen. Die Verbindung ist in Lösungsmitteln schwerer löslich als die activen Carvoxime. Meine neuliche Angabe, dafs sie in Natronlauge unlöslich ist, bedarf der Einschränkung. Von kalter concentrirter Natronlauge werden die Krystalle allerdings nicht aufgenommen, beim Erwärmen löst sich die Substanz, krystallisirt beim Erkalten aber wieder aus und wird nur in Lösung gehalten, wenn man die Lauge ziemlich stark verdünnt. Auch diesen Lösungen kann aber der organische Körper durch Schütteln mit Aether vollkommen entzogen werden.

Wenn man die inactiven (Dipenten-) und die activen Limonenverbindungen in ihren Eigenschaften vergleicht, so tritt als gemeinsames Merkmal der *höhere Schmelzpunkt* und die *gröfsere Schwerlöslichkeit* der ersteren hervor. Es gilt das z. B. auch für das Dipenten-(inactive Limonen-)Nitrosat *), welches in Folge dieser Eigenschaften leicht darstellbar ist, während man das Limonennitrosat**) nur schwer isoliren kann. Auch das neulich beschriebene, bei 153 bis 154° schmelzende Nitrolamin ***) der Dipentenreihe wird voraussichtlich aus zwei niedriger schmelzenden activen Verbindungen herstellbar sein und es läfst sich überhaupt erwarten, dafs man entsprechend noch eine grofse Reihe von je drei physikalisch isomeren, gut charakterisirten Verbindungen der Limonenreihe gewinnen kann, welche sich unter einander ebenso verhalten *wie die Links-Weinsäure und die Rechts-Weinsäure zur Traubensäure. Mit dieser Art von Isomerie*

*) Diese Annalen **245**, 270.

) Daselbst **245, 258.

***) Daselbst **245**, 269.

hat man es augenscheinlich in vorliegendem Falle zu thun. Man wird daher zweckmäßiger Weise den Namen „Dipentenverbindungen“ für die durch Neutralisation der + und — Limonenverbindungen entstehenden und in ihren Eigenschaften von letzteren so abweichenden Körper einstweilen auch nicht ganz aufgeben und einfach durch den Namen „inactive Limonenverbindungen“ ersetzen. Es erscheint nämlich nicht ausgeschlossen, dafs man auch hier noch eine zweite inactive (der inactiven Weinsäure entsprechende) Modification kennen lernt.

Jedenfalls erscheinen nunmehr die innerhalb der Terpen-Gruppe bestehenden Isomerieverhältnisse zum Theil in einem neuen Licht. Die sehr abweichenden Eigenschaften, welche das bis dahin nur bekannte + Limonen und das Dipenten zeigen, durfte man früher versuchen aus dem Bestehen einer Bindungsisomerie sich zu erklären. Ich habe*) vor einiger Zeit darauf hingewiesen, wie man sich unter dieser Voraussetzung das Zustandekommen derartiger Unterschiede etwa denken könne, aber auch gleichzeitig hervorgehoben (a. a. O. 53), „dafs einer solchen Formulierung, namentlich für das Dipenten, auch eine Reihe nicht unwichtiger Bedenken entgegenstehen.“

Brühl**) hat dann ziemlich weitläufig eine ähnliche Strukturformel für das Dipenten zu begründen gesucht. Diese theoretischen Betrachtungen sind durch den Gang der Experimentaluntersuchung hinfällig geworden. Es tritt gerade der Fall ein, den Brühl von vorn herein als ganz unwahrscheinlich abweist und als „ganz räthselhaft“ bezeichnet: Das Dipenten setzt sich aus Rechts- und Links-Limonen zusammen.

Diese Erkenntnifs hebt uns allerdings noch nicht über

*) Diese Annalen **239**, 52.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21, 168.

alle Schwierigkeiten hinfort, denn eine wirkliche Erklärung aller beobachteten und eben besprochenen Erscheinungen wird erst zu geben möglich sein, wenn unsere Vorstellungen über die Art der Isomerie zwischen Weinsäure und Traubensäure eine sicherere Gestalt angenommen haben.

Die durch Mischung von Rechts- und Links-Pinen- oder von Rechts- und Links-Camphen-Derivaten entstehenden inactiven Producte zeigen, wie schon bemerkt, so weit man weiß, bezüglich der Eigenschaften keine irgend erhebliche Verschiedenheit von den Muttersubstanzen, während eine Vermischung von Rechts- und Links-Limonenderivaten zu Gebilden führt, welche in ihren Eigenschaften von denen der Componenten ganz abweichen.

Man kann sich das durch die Annahme erklären, dafs im ersteren Fall mechanische Gemenge entstehen, im letzteren chemische Bindung der ungleichartigen Bestandtheile. Dann sollte man aber erwarten, dafs das Dipententetrabromid und das Isonitrosodipenten ein doppelt so großes Molecul vorstellen als das Limonentetrabromid und das gewöhnliche (+ oder —) Carvoxim.

Auf alle Fälle wird der Versuch herausgefordert die Moleculargröße jener Verbindungen zu vergleichen und dazu die in letzter Zeit für diese Zwecke so empfohlene Raoult'sche Methode zu benutzen. Da ich durch andere Arbeiten im Augenblick zu sehr in Anspruch genommen war, um in Kürze die erforderlichen Versuche persönlich durchzuführen, habe ich mich an Herrn Dr. Pulfrich mit der Bitte gewandt, dieselben im hiesigen physikalischen Institut ausführen zu wollen. Herr Dr. Pulfrich hat sich mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit dieser Mühe unterzogen und bin ich ihm für seine Mittheilung, der ich folgende Angaben entnehme, zu größtem Dank verpflichtet.

Die mit Dipententetrabromid und Limonentetrabromid aus-

geführten Versuche haben leider zu gar keinem Resultat geführt, da diejenigen Quantitäten der Bromide, welche in Rücksicht auf ihr hohes Moleculargewicht zum Zweck der Bestimmung hätten in Lösung gebracht werden müssen, von Eisessig nicht aufgenommen wurden. Hingegen haben die mit Isonitrosodipenten einerseits und mit Rechts-Carvoxim andererseits ausgeführten Bestimmungen zu einem klaren Resultat geführt.

Es sei nach Auwers*): T = 35; C = beob. Temperaturenniedrigung; P = Gewicht der zugesetzten Substanz; L = Gewicht des Lösungsmittels, so ist das Moleculargewicht

$$M = \frac{T \cdot 100}{L} \cdot \frac{P}{C}.$$

Beobachtet wurde :

1) *Isonitrosodipenten* (Schmelzpunkt 93°).

L = 31,212 g Eisessig; P = 1,129 g.

Beobachtet		Theorie für	
C	M	C ₁₀ H ₁₅ NO	(C ₁₀ H ₁₅ NO) ₂
0°,83 bis 0°,85	170 bis 166	165	330.

2) *Rechts-Carvoxim* (Schmelzpunkt 72°).

L = 31,574 g Eisessig; P = 0,482 g.

Beobachtet		Theorie für	
C	M	C ₁₀ H ₁₅ NO	(C ₁₀ H ₁₅ NO) ₂
0°,37	161	165	330.

Ein Unterschied im Moleculargewicht der beiden untersuchten Verbindungen macht sich demnach *nicht* bemerklich. Der Einwurf, es könne der Eisessig chemisch verändernd auf das inactive Carvoxim (Schmelzpunkt 93°) eingewirkt haben, ist auch nicht stichhaltig, denn als nach vierundzwanzigstündigem Stehen die essigsäure Lösung, welche für den Versuch gedient hatte, in Wasser gegossen wurde, schied sich die Substanz sofort völlig unverändert wieder aus.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 701.

Man steht demnach vor der Alternative die Raoult'sche Methode als nicht zuverlässig ansehen oder die vorliegenden Isomerieverhältnisse in anderer als der nächstliegenden Weise interpretiren zu müssen.

Wesentlich dürften zur Erklärung derselben die wichtigen und interessanten Versuche beitragen, welche Ad. v. Baeyer jüngst zu veröffentlichen begonnen hat *).

Man kann nicht übersehen, dafs wenn bei fortschreitender Kenntnifs des Limonens und seiner Abkömmlinge die Formel für den Kohlenwasserstoff **) sich als haltbar erweist, welche heut als die wahrscheinlichste gelten mufs, dafs dann enge Beziehungen bestehen zwischen der $A^{1,5}$ -Dihydroterephthalsäure und dem Limonen.

Das Rechts-Limonen müfste man dann nämlich als $\Gamma^{+} A^{1,5} \cdot p$ -Methylpropyldihydrobenzol ***) bezeichnen.

In wie weit diese Auffassung berechtigt ist, können erst weitere Versuche klarstellen.

Links-Phellandren.

Nachdem die Natur des Dipentens aufgeklärt worden ist, wirft sich die Frage auf, ob nicht auch zwischen anderen Terpenen ähnliche Beziehungen obwalten wie die zwischen Limonen und Dipenten bestehenden.

*) Diese Annalen **245**, 103.

) Dasselbst **239, 52.

***) Der so zweckmäßige und bequeme Vorschlag v. Baeyer's (**245**, 111) betreffs der Bezeichnung der Stelle, an welcher doppelte Kohlenstoffbindung stattgefunden hat, wird auch für solche Verbindungen, welche zwei verschiedenartige Substituenden (wie Methyl und Propyl) enthalten, gut verwerthbar, wenn man übereinkommt, als Kohlenstoffatom I dasjenige zu bezeichnen, welches das kohlenstoffärmste, beziehungsweise (wenn die Radicale im Kohlenstoffgehalt sich nicht unterscheiden) das wasserstoffreichste Radical trägt.

Von activen Terpenen kennt man bis jetzt noch zwei in nur einer Modification, nämlich das Sylvestren und das Phellandren.

Das Sylvestren nimmt eine ganz besondere Stellung unter den Terpenen ein und die Erforschung seiner Constitution ist im Hinblick auf folgende Thatsachen von besonderem theoretischen Interesse.

Limonen und Sylvestren stehen sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens sehr nah, unterscheiden sich aber wesentlich dadurch, dafs das Limonen mit der gröfsten Leichtigkeit inactivirt (also in Dipenten verwandelt) wird, während das Sylvestren bei Bildung seiner sämtlichen Derivate und bei allen Eingriffen, welche das Limonen verändern, seine + Activität bewahrt. Diese bei so ähnlichen Körpern hervortretende Verschiedenheit in der Stabilität kann natürlich nur in der eigenthümlichen Weise der Atombindung begründet sein.

Das zweite der genannten activen Terpene, das *Phellandren*, zeigt im Gegensatz zum Sylvestren einen sehr veränderlichen Charakter *). Man kannte es bisher nur in seiner rechtsdrehenden Modification und auch diese ist lediglich in zwei Präparaten aufgefunden worden. Cahours entdeckte den Kohlenwasserstoff im Bitterfenchelöl und Pesci im ätherischen Oel von *Phellandrium aquaticum*. Ich habe dann die Identität der aus beiden Pflanzen stammenden Producte nachgewiesen. Das Phellandren besitzt aber augenscheinlich eine ziemlich grofse Verbreitung. Es ist mir gelungen sein Vorkommen z. B. im Elemiöl und im australischen Eucalyptusöl (von *Eucalyptus amygdalina*) **) zu constatiren und zwar ist

*) Diese Annalen **239**, 40.

**) Vergl. die noch in diesem Bande (S. 265 ff.) folgende neunte Abhandlung.

in ersterem Oel auch Rechts-Phellandren, im letzteren aber *das bis dahin unbekannte Links-Phellandren* enthalten.

Besonders charakteristisch für das Phellandren ist bekanntlich seine Verbindbarkeit mit N_2O_3 . Dieses Nitrit ist des Vergleiches halber sowohl aus dem rechtsdrehenden französischen Bitterfenchelöl, welches mir durch gütige Vermittlung des Herrn H. Fritzsche in garantirter Reinheit zur Verfügung stand, als auch aus dem linksdrehenden Eucalyptusöl hergestellt worden.

Beide Präparate waren äußerlich nicht von einander zu unterscheiden. Sie schmelzen beide in ganz reinem Zustande bei etwa 103° . Ganz verschieden ist aber ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht. *Das aus dem Rechts-Phellandren gewonnene Nitrit ist stark linksdrehend* *), *das aus dem Links-Phellandren gewonnene stark rechtsdrehend*.

Es findet im vorliegenden Fall also eine ganz ähnliche Umkehr der Drehung statt, wie beim Uebergang des Limonens in Carvoxim (s. o.). Diese Thatsache ist theoretisch von hohem Interesse. Aenderungen im Rotationsvermögen activer Substanzen bei Zusatz verschiedener Mengen indifferenten Lösungsmittel sind ja wiederholt beobachtet worden **). Hier lernen wir aber Verhältnisse kennen, deren Studium ganz neue Aufschlüsse zu geben verspricht über die Abhängigkeit der Richtung und der Stärke der Rotation von der Art der Atombindung. Wir sehen z. B. wie die Drehungsintensität des Limonens durch Aufnahme der Elemente von $NOCl$ sich erheblich steigert und dafs plötzlich die Richtung der Drehung ins Gegentheil umschlägt, wenn man diesem Molecul von gesteigerter Rotationskraft 1 Mol. Salzsäure entzieht.

*) Diese Annalen **239**, 43; Gazz. chim. **16**, 226.

***) Vergl. u. a. die neuerdings diesen Gegenstand behandelnde Arbeit von Pribram, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1840.

Ausführlichere Speculationen über den Gegenstand anzustellen hat solange wenig Nutzen als unsere Kenntnisse betreffs der Constitution der vorliegenden Verbindungen nicht noch weiter fortgeschritten sind.

Besonders erwähnt soll aber schon an dieser Stelle die Thatsache werden, dafs wenn man gleiche Gewichtsmengen des $+$ und $-$ Phellandrennitrits in Lösung bringt und die Lösungen mischt, man eine *inactive* Substanz erhält, deren Eigenschaften indefs sonst vollkommen mit denen der activen Modificationen übereinstimmen.

Ueber die gegenseitigen Beziehungen der Terpene.

Schon vor längerer Zeit habe ich nachgewiesen, dafs verschiedene Verbindungen der Terpenreihe in mannigfaltiger Weise in einander übergeführt werden können und habe in einer kleinen Tabelle die bis dahin beobachteten Uebergänge schematisch zusammengestellt (diese Annalen **239**, 46). Durch das vorstehend Mitgetheilte ist wieder ein ganz neuer Einblick bezüglich dieses Zusammenhanges der wichtigsten Terpene möglich geworden und eine wesentliche Vereinfachung dadurch herbeigeführt, dafs der Uebergang von Pinen in Limonen nicht nur als möglich erwiesen ist, sondern auch bezüglich seines Verlaufs in klarem Licht erscheint.

Für das Stattfinden eines Ueberganges von Pinen in Dipenten und von Limonen in Dipenten habe ich mehrfach Beweise beibringen können. Nachdem man nun weifs, dafs das Dipenten sich aus dem $+$ und $-$ Limonen zusammensetzt, ist es durchsichtig, dafs das Pinen bei seinem Uebergang in Dipenten eben in Limonen verwandelt wird. Auch betreffs des Mechanismus dieser Umwandlung kann man in der Hauptsache keinen Zweifel hegen. Die Bildung aus dem Pinen erfolgt nämlich unter Wasseraufnahme durch das Terpeneol

(beziehungsweise Terpinhydrat) hindurch*), das Terpeneol (oder Terpinhydrat) liefert dann unter Wasserabspaltung Dipenten, d. h. also ein Gemenge von + und von — Limonen.

Unter besonderen Umständen scheint es sogar möglich zu sein actives Limonen auf entsprechende Weise künstlich herzustellen.

Flavitzky giebt nämlich gelegentlich seiner eben erwähnten interessanten Arbeiten über die Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf Pinen an, dafs es unter gewissen Bedingungen gelingt aus Pinen *active* Terpeneole zu gewinnen; er hat aus diesen durch Wasserabspaltung rechts- und linksdrehende Terpene (die er Isoterpene nennt) dargestellt, welche um 175° sieden und mit Salzsäure Dipentendichlorid liefern, also höchst wahrscheinlich den beiden Modificationen des Limonens entsprechen. Die Darstellung der Tetrabromide aus diesen Körpern wird die Frage mit Sicherheit entscheiden lassen.

Dafs in den Isoterpenen Flavitzky's ganz neue Terpene vorliegen sollten, wie Brühl (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 153) annimmt, kann man nicht für wahrscheinlich halten. Eher könnte man daran denken, dafs dieselben, wenn sie kein Limonen sind, die active Modification des Terpinolens vorstellen. Denn die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs habe ich gelegentlich früher schon ausgeführt**) und neuerlich wiederholter Versuche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen stets neben Terpeneol***) und Dipenten in verhältnismäfsig grofser Menge nachweisen können.

*) Vergl. u. a. diese Annalen **230**, 258 ff., 265; **239**, 8, 9 und namentlich auch die Untersuchungen von Flavitzky über Hydratation der Terpene, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2354 und daselbst **20**, 1956.

) Vergl. diese Annalen **239, 23.

***) Active Terpeneole habe ich noch nicht in untersuchbaren Mengen erhalten können. Bei einem neuerdings in gröfserem Mafsstabe unter möglichst genauer Einhaltung der von Flavitzky ange-

Dabei entsteht übrigens, wie nach dem (Annalen **239**, 21) Mitgetheilten eigentlich selbstverständlich ist, was ich aber besonders nochmals hervorheben möchte, stets auch *Cineol*.

Wie man sich die zuletzt erwähnten Vorgänge aus der Constitution der betreffenden Verbindungen erklären kann, habe ich früher auch schon angedeutet. Nimmt man an, dafs das Pinen eine Aethylen- und eine Parabindung enthält, so würde durch Aufnahme der Elemente des Wassers und Auflösung der bestehenden Parabindung Terpeneol entstehen können, welches ich als ungesättigten einatomigen Alkohol mit einer Aethylenbindung charakterisirt habe.

Aus dem Terpeneol kann sich dann entweder durch Wasserabspaltung und Herstellung einer zweiten Aethylenbindung (+ oder —) Limonen bilden oder es kann (vielleicht durch das Terpinhydrat hindurch, welches durch Wasseraufnahme aus Terpeneol leicht hervorgeht) durch Atomverschiebung Cineol entstehen.

Bedenkt man nun, dafs diese Umwandlungen sich überall da vollziehen, wo das Pinen mit Säuren zusammentrifft, so ist man im Stande sich ein Bild von wichtigen Vorgängen zu machen, welche sich in den Terpen führenden Pflanzen abspielen, wenn man lediglich das Pinen als gegeben annimmt. Als vorzugsweise Säure bildende Organe der Pflanze dürfen die Blätter, Blüten, jungen Internodien u. s. w. *) gelten.

gebenen Bedingungen ausgeführten Versuch wurde eine grofse Menge Terpeneol erhalten. Dasselbe war aber fast völlig inactiv. Sein spec. Gewicht betrug 0,920 bei 20°, der Brechungsexponent für Na-Licht war = 1,47645. Diese Zahlen weichen von den für ein anderes Präparat von mir gefundenen (diese Annalen **245**, 196) ziemlich ab. Ein neuer Beweis für die Richtigkeit der a. a. O. von mir gemachten Angabe, dafs es schwer hält ein ganz reines Terpeneol zu bereiten.

*) Vergl. Warburg, Untersuchungen aus d. bot. Inst. zu Tübingen II, 115.

Danach wird es verständlich, warum in den *Stämmen* der Coniferen sich fast nur Pinen, in den (Säure haltenden *) *Nadeln* neben Pinen auch Limonen vorfindet, welches letztere in den sehr säurereichen Früchten der Aurantiaceen z. B. die Oberhand gewinnt, ohne dafs (wie das Beispiel des Citronenöls zeigt) der Pinengehalt vollkommen zu verschwinden braucht.

Gelegentliche Neutralisirung von Rechts- und Links-Limonen mufs zur Bildung des häufig **) in ätherischen Oelen nachzuweisenden Dipentens führen, dessen Vorkommen neben Limonen ganz vollkommen dem natürlichen Vorkommen der Traubensäure neben Weinsäure entspricht.

Auch das Terpeneol selbst ist schon mehrfach in ätherischen Oelen aufgefunden worden und dürfte in denselben viel häufiger vorhanden sein als man bisher weifs. Seit die Umwandlungsfähigkeit von Terpeneol in Cineol klar gelegt ist ***), kann ferner die enorme Verbreitung des Cineols †) in Terpen führenden ätherischen Oelen (z. B. in dem von Eucalyptus globulus ††) und von Artemisia Cinae †††) nichts Auffallendes mehr haben.

Dafs endlich genetische Beziehungen existiren zwischen Campher, Borneol, Camphen und Pinen weifs man seit längerer Zeit.

So erkennt man denn, dafs die Arbeit der Pflanzen bei

*) Jahresber. f. Chem. f. 1851, 434.

) Die entgegenstehende Ansicht Brühls (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 152) beruht auf Irrthum.

***) S. o. und diese Annalen **239**, 21.

†) Neue Belege für dieselbe werde ich bei anderer Gelegenheit beibringen.

††) Ueber den Säuregehalt dieses Oels s. die demnächst (dieser Bd., S. 265 ff.) folgende neunte Abhandlung.

†††) Ueber den starken Säuregehalt des Samens von Art. Cinae vergl. Centralbl. 1835, 25.

der Production der scheinbar so große Mannigfaltigkeit der Formen zeigenden ätherischen Oele eine ziemlich einfache ist. Jedenfalls aber ist man nunmehr in Stand gesetzt die Zusammensetzung der ätherischen Oele von einem ganz einheitlichen Gesichtspunkt aus zu begreifen und das früher so schwierig scheinende Problem, wie die zahlreich in den ätherischen Oelen vorkommenden Körper der Terpengruppe zusammenhängen möchten, ist in seinen wesentlichsten Punkten der Lösung sehr nahe gerückt.

Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen; von Dr. *Heinrich Alexander**).

(Eingelaufen den 1. Mai 1888.)

Im Verlaufe der zahlreichen Untersuchungen über die ammoniakalischen Platinverbindungen hatte es sich gezeigt, daß auch substituirte Ammoniake wie Aethylamin, Anilin, selbst Pyridin mit Platinchlorür Verbindungen einzugehen vermögen, die sich in ihrem ganzen Verhalten den ammoniakalischen Platinbasen an die Seite stellen ließen.

Ob auch das Oxyammoniak, das Hydroxylamin, welches vermöge seiner Eigenartigkeit in der Reihe der substituirten Ammoniake eine Sonderstellung einnimmt, diese Eigenschaft theile, war indessen bislang ununtersucht geblieben.

Angesichts der Thatsache, daß man bisher vergeblich versucht hatte, Verbindungen von *Platinchlorid* mit Hydroxylamin darzustellen, war es von um so größerem Interesse, zu erforschen, ob das Hydroxylamin vielleicht im Stande sei,

*) Inauguraldissertation, Königsberg 1887.