

einer zähen kautschukartigen Masse, die beim Liegen an der Luft mehr oder weniger erhärtet.

Das Additionsproduct von Brom zu Isopren kann man bequem bereiten, indem man Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung in eine alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffs einträufelt und durch Zusatz von Wasser das Bromid fällt. Das nicht ohne Zersetzung für sich destillirbare Product *) läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf reinigen und stellt dann eine schwere wasserhelle Flüssigkeit vor.

Von dem Gedanken ausgehend, daß man vielleicht durch Behandlung dieses Bromids mit Ammoniak zu Pyridinderivaten würde gelangen können, wurde das flüssige Bromid mit concentrirter wässriger Ammoniaklösung übergossen. Dabei zeigte es sich, daß schon in der Kälte nach sehr kurzer Zeit die ganze Menge des Bromids in eine weißse, amorphe, in allen Lösungsmitteln fast unlösliche Masse verwandelt wird. Durch Erhitzen des Bromids mit Ammoniak auf höhere Temperatur scheint man allerdings auch zu basischen Körpern gelangen zu können; diese Versuche sind aber noch nicht durchgeführt.

Zur Kenntniß der ätherischen Oele ; von *Ev. Weber.*

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 23. December 1886.)

Die nachfolgenden Beobachtungen, welche sich auf einige im *Rosmarinöl* und im *Cardamomenöl* enthaltenen Bestandtheile beziehen, wurden gelegentlich einer umfassenderen, später zu veröffentlichenden Arbeit gemacht, welche ich auf

*) Vergl. Tilden, Journ. chem. Soc. **25**, 415.

Veranlassung von Herrn Professor Wallach schon vor längerer Zeit zu dem Zweck unternommen habe, weitere Beiträge zur Kenntniss der *Terpene* zu sammeln.

Rosmarinöl.

Dieses Oel ist schon mehrfach Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen. R. Kane *) giebt den Siedepunkt des durch mehrmalige Destillation gereinigten Oels zu 166° an. Er unterwarf dasselbe der Elementaranalyse und berechnete die erhaltenen Zahlen auf die Formel $C_{90}H_{152}O_4$. Er sah dasselbe als ein Hydrat des Terpentins an, nämlich $9C_{10}H_{16} + 4H_2O$. Beim Destilliren des Oels mit Schwefelsäure erhielt er eine bei ungefähr 173° siedende, dem Mesitylen ähnlich riechende Flüssigkeit, welche dieselbe Zusammensetzung haben soll wie das Terpentinsöl und welcher er den Namen „Rosmarin“ beilegte. — Nach unseren jetzigen Kenntnissen über das Verhalten der Terpene und des Camphers beim Erhitzen mit Schwefelsäure kann man wohl annehmen, dass er nicht ein Terpen $C_{10}H_{16}$, sondern größtentheils Cymol $C_{10}H_{14}$ erhalten hat. — Lallemand **) (1859) trennte das Oel in einen bei 165° und einen bei 200 bis 210° siedenden Antheil. Der bei 165° siedende Antheil soll mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung geben, aus welcher aber beim Behandeln mit Salpetersäure eine erhebliche Menge einer festen, mit dem künstlichen Campher aus Terpentinsöl anscheinend identischen Verbindung isolirt werden kann. Der bei 200 bis 210° siedende Theil setzte bei starkem Abkühlen viel Campher ab, der von dem gewöhnlichen Campher nur durch ein etwas schwächeres ($\frac{2}{3}$) Drehungsvermögen nach rechts verschieden gefunden wurde. — Nach Gladstone ***) (1862)

*) Transact. of the Royal Irish Acad. 18, 135.

**) Diese Annalen 111, 197.

***) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1863, 549.

soll der niedrig siedende Antheil aus einem Terpen bestehen. — **Montgolfier** *) (1876) hält auf Grund seiner optischen Versuche den Rosmarincampher für ein wechselndes Gemenge von rechtsdrehendem und linksdrehendem Campher. — **Bruylants** **) (1878) schied aus dem Rosmarinöl drei Fractionen ab : bei 150 bis 180°, 180 bis 210° und 210 bis 260° siedend. Die erste Fraction lieferte nach wiederholter Destillation über Natrium ein linksdrehendes Terpen, dessen Siedepunkt zwischen 157 und 160° lag. Aus der zweiten Fraction erhielt er gewöhnlichen Laurineencampher und außerdem Tereben. Aus der dritten Fraction krystallisirte beim Abkühlen Borneol aus. Das Rosmarinöl enthält seiner Angabe nach ungefähr 80 pC. eines *linksdrehenden Kohlenwasserstoffs* $C_{10}H_{16}$, 4 bis 5 pC. *Borneol* und 6 bis 8 pC. *Campher*.

Wenn man diese Angaben unter einander vergleicht, so findet man, daß dieselben im Großen und Ganzen übereinstimmen; jede folgende Untersuchung war eine Bestätigung zugleich aber auch eine Ergänzung der vorhergehenden. Im Allgemeinen sieht man aber leicht, daß das Vorkommen von Campher und die Natur desselben das wesentliche Interesse der genannten Forscher in Anspruch genommen hat, wohingegen der keinen Campher enthaltende, niedriger siedende Antheil des Oels etwas stiefmütterlich behandelt worden ist. Es kam mir bei meiner Untersuchung darauf an, dieses Versäumnis einzuholen und ich habe deshalb den höher siedenden Theil des Oels unberücksichtigt gelassen. **Bruylants** will nun in der Fraction vom Siedepunkt 180 bis 210° außer Campher noch Tereben gefunden haben, jenen so wenig charakterisirten Körper, der in der Literatur über ätherische Oele so oft vorkommt, von dem man aber nie recht weiß,

*) Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1876, 18.

**) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1879, 944.

für was man ihn halten soll. Unter Tereben verstand man früher eine flüssige Verbindung, deren hauptsächlichste Eigenschaft ihre optische Inactivität war. Da nun in dem Oel ein Terpen, Campher und Borneol enthalten sein soll, so war es von grossem Interesse zu suchen, ob nicht ausserdem noch das von Wallach und Brafs *) entdeckte und beschriebene, dem Borneol isomere *Cineol* darin vorhanden sei und die Vermuthung lag nahe, dafs der von Bruylants für Tereben gehaltene Theil auch Cineol enthält, welches sich ja ebenfalls optisch inactiv zeigt. Diese Vermuthung hat sich vollständig bestätigt und ich gehe jetzt zu der Beschreibung meiner Versuche über.

Das von Schimmel & Cie. in Leipzig bezogene Oel, mit der Bezeichnung : „Feinstes italienisches Rosmarinöl“ versehen, stellte eine nicht vollständig klare, fast farblose Flüssigkeit dar von dem eigenthümlichen Geruch des Rosmarins. Dasselbe wurde mehrmals sorgfältig fractionirt. Der grösste Theil des Oels siedete zwischen 157 und 190°. Die weiterhin übergelassenen Fractionen schieden Campher resp. Borneol ab. Die Fractionen zwischen 157 und 190° wurden nochmals durchfractionirt und folgende Fractionen aufgefangen :

	157	bis	161°
I.	161	„	167°
II.	167	„	171°
III.	171	„	176°
IV.	176	„	182°
	189	„	190°.

Der Rückstand über 190° schied nach dem Erkalten Campher aus. Die Fraction 157 bis 161° war sehr klein, ebenso die von 182 bis 190°. Die Fractionen 161 bis 167° (I.) und 167 bis 171° (II.) standen sich in der Menge fast gleich, etwas gröfser war Fraction 176 bis 182° (IV.), die

*) Diese Annalen 225, 295.

größte aber war die von 171 bis 176° (III.). Das Fractioniren wurde nun noch neunmal und zwar sehr sorgfältig wiederholt. Gleich beim erstenmal hatte sich das Mengenverhältniß der vier Hauptfractionen geändert: Die Reihenfolge war jetzt II, IV, I, III. Dieses Verhältniß blieb auch so und zwar war die Fraction II schließlicly sehr klein geworden.

Da ein beträchtlicher Theil von 161 bis 167° überging und ein noch größerer von 171 bis 176°, die Fraction dazwischen aber nur sehr klein ist, so ist der Schlufs berechtigt, dafs in dem Theile des Oels, welcher unter 200° siedet, sich jedenfalls *zwei verschiedene Körper* befinden müssen. Man kann die Siedepunkte dieser beiden Körper, wenn man die Mengenverhältnisse der Fractionen oberhalb und unterhalb der beiden Hauptfractionen in Betracht zieht, auf 164 bis 165° und auf 178 bis 179° fixiren. Kane und Lallemand, ebenso Gladstone *) (welcher sagt, dafs der Kohlenwasserstoff dem aus Myrthenöl erhaltenen ähnlich sei, dessen Siedepunkt er auf 160 bis 170° angiebt) haben, wie oben angegeben, den einen Siedepunkt auch gefunden, jedoch ist die Anwesenheit des anderen Körpers, dessen Siedepunkt um 178 bis 179° zu vermuthen war, noch immer übersehen worden, wenn man nicht annehmen will, dafs er der von Brulants für Tereben angesehene Bestandtheil ist.

Einige vorläufige Versuche, welche mit der größten Fraction, 171 bis 176°, siedend gemacht wurden, um die etwaige Anwesenheit von Cineol zu constatiren, führten zu keiner sicheren Entscheidung. Es gelang nämlich weder die nach Wallach und Brafs **) für das *Cineol charakteristische Salzsäureverbindung* $(C_{10}H_{18}O)_2HCl$ noch das *Cinentetrbromid* ***) aus der Fraction zu erhalten. Es ist jedoch zu

*) Jahresbericht f. Chem. u. s. w. f. 1863, 549.

**) Diese Annalen 225, 294 u. 297.

***) Dasselbst 225, 305.

berücksichtigen, daß die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge von Kohlenwasserstoffen neben Cineol das Herauskommen der festen Körper sehr erschweren oder auch unmöglich machen kann, da dieselben ein sehr gutes Lösungsmittel sowohl für die Salzsäureverbindung als auch für das Tetrabromid bilden. Uebersies standen den zwei Versuchen mit negativem Ausfall zwei andere gegenüber, welche das Vorhandensein von Cineol zwar nicht bewiesen aber sehr wahrscheinlich machten. Wurde nämlich das Oel mit Petroläther verdünnt und so bromirt, so entstand ein ziegelrother Niederschlag, wie ihn ebenso das Cineol und allerdings auch Borneol — nach Wallach *) — bei gleicher Behandlung giebt. Die zum Versuch verwandte Menge war zu klein, um das Verhalten des Niederschlags weiter verfolgen zu können. Ferner entstand durch Einleiten von Chlorwasserstoff in das mit Aether verdünnte Oel nach eintägigem Stehen beim Verdunsten des Aethers mit Leichtigkeit das gewöhnliche bei 49 bis 50° schmelzende Dichlorhydrat, welches nach Wallach **) auch aus dem Cineol entsteht. Auffallend war hierbei eine Beobachtung, welche ich hier gleich anführen will. Während bei den meisten anderen ätherischen Oelen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Aetherlösung derselben sich eine sehr intensive Färbung ins Violette, Rothbraune bemerkbar macht, wurde das Rosmarinöl resp. die in Rede stehende Fraction fast gar nicht gefärbt, sondern nahm nur einen schwach gelbrothen Schein an.

Nach den bisher mitgetheilten Vorversuchen war die Möglichkeit der Anwesenheit von Cineol im Rosmarinöl durchaus nicht ausgeschlossen. Um einen sicheren Anhalt

*) Diese Annalen **230**, 226.

) Daselbst **230, 269.

darüber zur Erlangung wurde die vorliegende Substanz zunächst der Elementaranalyse unterworfen.

0,1708 g gaben 0,5096 CO₂ und 0,1824 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₈ O	
C	88,21	77,90	81,37
H	11,79	11,71	11,89.

Die Fraction enthielt also eine immerhin beträchtliche Menge Sauerstoff und es war nicht gut anzunehmen, daß dieser Gehalt allein von noch darin gelöstem Campher herrühren sollte. Ziemliche Sicherheit über die Anwesenheit von Cineol erhielt ich endlich durch folgende Reaction, welche schon von Kraut und Wahlforfs *) erwähnt ist: Mischt man das Oel, in welchem Cineol enthalten ist, mit einer gesättigten Lösung von Jod-Jodkalium und schüttelt stark durcheinander, so erstarrt das Gemisch namentlich beim Abkühlen nach kurzer Zeit zu einem Brei, in welchem grünlich glänzende Kryställchen sich befinden, welche, auf eine poröse Thonplatte gebracht, zuerst abtrocknen, nach einiger Zeit aber zerfließen. Es scheint dies eine sehr einfache und sichere Reaction auf Cineol zu sein, welche sehr leicht auszuführen ist und noch bei stark verunreinigtem Material eintritt. Borneol und Campher reagiren nicht in dieser Weise, wovon ich mich überzeugt habe, indem ich einerseits eine Lösung von Campher, andererseits von Borneol in Terpentinöl mit der Lösung von Jod-Jodkalium behandelte.

Es kam nun darauf an, das Cineol als solches fassen zu können und dazu sollte und konnte allein die Salzsäureverbindung desselben dienen. Ein nochmals angestellter Versuch mit der Fraction 171 bis 176° gelang gleichfalls nicht. Ich nahm deshalb die nächst höhere Fraction und diesmal schlug der Versuch nicht fehl.

*) Diese Annalen 126, 294.

Ich folgte bei der Gewinnung des Cineols genau der Vorschrift, welche Wallach und Brafs *) angegeben haben. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Petroläther verdünnte Fraction IV, 176 bis 182° siedend, wurde ein weißer Krystallbrei erhalten. Dieser wurde schnell möglichst abgetrocknet und dann mit Wasser übergossen. Die Krystalle zersetzten sich hierbei unter Abscheidung eines Oels, welches, nachdem ein Stückchen Aetzkali hinzugebracht worden war, mit Wasserdampf überdestillirt wurde. Das übergegangene Oel wurde vom Wasser getrennt, mit etwas festem Aetzkali kurze Zeit digerirt und am folgenden Tage fractionirt. Hierbei ging ein kleiner Theil unter 176° über, welcher noch stark wasserhaltig war, die Hauptmenge siedete bei 176 bis 179°, eine geringe Menge von 179 bis 187°.

Der von 176 bis 179° übergegangene Theil konnte als einigermaßen reines *Cineol* betrachtet werden. Um es zu trocknen, wurde ein Stückchen festes Aetzkali hinzugebracht. Am folgenden Tage wurde das Oel der Elementaranalyse unterworfen :

0,1603 g gaben 0,4616 CO₂ und 0,1687 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O	Gefunden
C	77,90	78,53
H	11,71	11,72.

Da die Salzsäureverbindung des Cineols, wie man sie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Rohfraction erhält, ziemlich schwer wirklich trocken zu erhalten ist, man auch andererseits wegen ihrer äußerst leichten Zersetzlichkeit das Abtrocknen sehr schnell bewerkstelligen muß, so war nicht zu erwarten, daß das erhaltene Cineol nach der einmaligen Destillation vollständig rein war. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen konnten aber auch so keinen Zweifel darüber

*) Diese Annalen **225**, 297.

aufkommen lassen, dafs der erhaltene Körper wirklich die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ hatte, obwohl ihm noch eine geringe Menge Kohlenwasserstoff beigemischt war.

Zum Beweise, dafs er in der That Cineol war, stellte ich durch Bromiren des mit Petroläther verdünnten Oels das *Cinentetrabromid* dar. Dasselbe wurde in kleinen, durchsichtigen rhombischen Krystallen erhalten, welche bei 123,5 bis 124° schmolzen. Die Erscheinungen bei der Bildung desselben stimmten vollständig mit den von Wallach angegebenen überein. Das gleiche Product wurde auch erhalten durch Bromiren einer Lösung von 1 Vol. Oel in 4 Vol. Aether und 4 Vol. Alkohol.

Da das Cineol nach Wallach und Brafs *) auch gegen *Jodwasserstoff* sich ganz eigenthümlich verhält und damit schliesslich ein Dijodhydrat bildet, so verwandte ich die Reste der Fractionen III und IV zur Darstellung dieser Verbindung. Auch hierbei wurde dasselbe Verhalten beobachtet, wie es beim Cineol angegeben ist. Die Verbindung wurde in langen schmalen farblosen vollkommen durchsichtigen und stark lichtbrechenden Krystallen erhalten.

0,2449 g lieferten 0,2931 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{18}J_2$	
J	64,79	64,66.

Der Schmelzpunkt wurde bei 78,5 bis 79° gefunden. Die Krystalle schmolzen farblos, wurden aber nach einiger Zeit bei gleicher Temperatur roth. Das Jodid ist mit dem *Cinenhydrojodid* als identisch zu betrachten.

Diese Thatachen genügen wohl für den Schlufs, dafs die zwischen 176 und 182° siedende Fraction des Rosmarinöls zum gröfsten Theil aus Cineol besteht und die Resultate früherer Forscher sind dahin zu vervollständigen, dafs das

*) Diese Annalen 225, 300.

Rosmarinöl ausser einem Terpen, gewöhnlichem Laurineen-campher und Borneol auch noch Cineol enthält. Da das Cineol zum Borneol und Campher jedenfalls in sehr naher Beziehung steht, ist das gleichzeitige Vorkommen dieser drei Körper in demselben Naturproduct von grossem Interesse. Dasselbe ist bisher noch in keinem andern ätherischen Oel beobachtet.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung aus den niedrig siedenden (gegen 164 bis 165°) Fractioniren des Rosmarinöls unter gewöhnlichen Umständen kein festes Dichlorhydrat gewonnen wird, oder nur in so geringen Mengen, dass die Bildung desselben auf eine Beimischung von Cineol zurückzuführen ist. Es stimmt diese Beobachtung mit den schon früher bekannten überein.

Ceylon-Cardamomenöl.

Dieses Oel wird aus der Frucht von *Elettaria major Smith* gewonnen. Die Samen liefern 3,5 pC. ätherischen Oels, welches nach Flückiger *) bisweilen ein Stearopten absetzt. Weiter sagt Flückiger : „Nach der Probe des Stearoptens zu schliessen, welches mir zu Gebote steht, scheint dasselbe mit dem gewöhnlichen Campher übereinzustimmen.“ Dumas und Péligot **) fanden 1834 im *Malabar-Cardamomenöl* (von *Elettaria Cardamomum White et Matoni* stammend), welches schon sehr alt war und lange Zeit ruhig gestanden hatte, am Boden der betreffenden Flasche farblose prismatische Krystalle von gleichem Aussehen wie das Terpinhydrat. Dieselben durch Pressen gereinigt gaben bei der Analyse dieselbe Formel wie das Terpinhydrat, nämlich $C_{10}H_{16} + 3H_2O$.

Eine nähere Untersuchung des Cardamomenöls selbst

*) Flückiger, Pharmacognosie 852.

**) Ann. de chim. et de phys. [2] 57, 335.

scheint bis jetzt noch nicht ausgeführt zu sein, was um so auffallender ist, als dieses Oel doch nicht gerade zu den schwer zugänglichen gehört.

Das von mir zur Untersuchung verwandte Oel war ebenfalls von Schimmel u. Co. in Leipzig bezogen. Es stellte eine einigermassen dicklich fließende, gelbliche, nicht ganz klare Flüssigkeit dar. Ich unterwarf dasselbe einer vorläufigen fractionirten Destillation mit aufgesetzter Dephlegmatorröhre. Es wurde sodann sehr sorgfältig aus einem gewöhnlichen Fractionskolben fractionirt. Nachdem diese Operation etwa fünfzehnmal wiederholt worden war, konnte der Siedepunkt der einzelnen Fractionen als constant angesehen werden. Das Oel zeigte sich stark wasserhaltig und es hatte ausserdem den Anschein, als ob beim Destilliren Wasser abgespalten würde. Um die Fractionen vom Wasser zu befreien wurden sie mehrmals mit frisch geglühter Potasche digerirt. Das Resultat der Destillation war folgendes: Zuerst ging ein niedrig siedender Vorlauf über, welcher stark nach Essigsäure roch. Das Oel fing bei 164° an überzugehen und der Siedepunkt stieg bis 280°. Im Kölbchen blieb als Rückstand eine kleine Menge verharzten Oels, aus welchem sich nach dem Erkalten ein krystallinischer Körper abschied.

Aufgefangen wurden folgende Fractionen:

	164	bis	170°
I.	170	„	178°
II.	178	„	182°
III.	182	„	190°
	190	„	205°
IV.	205	„	220°
	220	„	245°
	245	„	280°.

Von diesen Fractionen traten vier, welche ich oben mit I bis IV bezeichnet habe, durch ihre relativ grossen Mengen

hervor. Von diesen war IV am grössten, aber auch die drei andern standen nicht sehr zurück, während die übrigen Fractionen nur kleine Mengen bildeten. Die beiden letzten waren gelb gefärbt und bestanden allem Anschein nach aus Gemischen von niedriger siedenden Theilen mit verharztem Oel.

Der wässrige Vorlauf bestand der Untersuchung gemäfs zur Hauptsache aus *Essigsäure* und *Ameisensäure*. Der im Destillationsrückstand sich vorfindende feste Körper wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Alkohol gereinigt und so als silberweifse, glänzende, leichte Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 60 bis 61° lag. Die Menge desselben war so gering, dafs von einer Untersuchung desselben keine Rede sein konnte.

Vor allen Dingen mufste ich mir Klarheit darüber verschaffen, ob in dem eigentlichen Oel ein sauerstoffhaltiger Bestandtheil enthalten ist oder nicht. Zu dem Zweck wurden von den Hauptfractionen Elementaranalysen ausgeführt. Wenn ich auch nicht erwarten konnte, hierbei genau stimmende Zahlen zu erhalten, so mufste die Analyse doch immerhin Aufschlufs darüber geben, ob überhaupt ein sauerstoffhaltiger Körper zugegen war und ferner mufste es sich finden, in welcher Fraction derselbe hauptsächlich zu suchen war.

- I. Fraction, von 170 bis 178° siedend :
0,1194 g lieferten 0,3810 CO₂ und 0,1254 H₂O.
- II. Fraction, von 178 bis 182° siedend :
0,1725 g lieferten 0,5341 CO₂ und 0,1788 H₂O.
- III. Fraction, von 182 bis 190° siedend :
0,1293 g lieferten 0,4038 CO₂ und 0,1369 H₂O.
- IV. Fraction, von 205 bis 220° siedend :
1. Analyse : 0,1492 g lieferten 0,4270 CO₂ und 0,1567 H₂O.
2. Analyse : 0,1244 „ „ 0,3570 „ „ 0,1314 „

	Berechnet für		Gefunden					
	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆ O	I.	II.	III.	IV.		
						1.	2.	
C	88,21	77,90	87,03	84,44	85,17	78,05	78,26	
H	11,79	11,71	11,69	11,54	11,79	11,62	11,76.	

In Anbetracht dessen, daß durch Fractioniren allein niemals eine vollständige Trennung der Bestandtheile erreicht werden kann und ferner, daß die einzelnen Fractionen trotz Trocknens noch immer mit Hartnäckigkeit geringe Mengen Wasser zurückhalten, führten die Analysen zu dem Schluss, daß das Oel, abgesehen von den kleinen Spuren etwa noch vorhandener Säuren, ein Gemisch aus einem sauerstoffhaltigen Bestandtheil $C_{10}H_{18}O$, einem *Terpenhydrat*, und aus einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, einem *Terpen* besteht. Ob aber nur zwei Körper in Frage kommen konnten, oder ob namentlich nicht ein *Gemenge mehrerer Terpene* vorlag, liefs sich aus den Analysen nicht erkennen. Jedenfalls ist der Siedepunkt des sauerstoffhaltigen Körpers zwischen 205 und 220° anzunehmen und die Fraction IV besteht fast nur aus demselben, da die erhaltenen Zahlen ziemlich genau mit den berechneten übereinstimmen. Es ist zur Beurtheilung der Zahlen noch zu bemerken, daß diese Fraction leichter wasserfrei zu erhalten ist und daß das Material für die zweite Analyse nochmals besonders getrocknet wurde.

Der Siedepunkt des *Terpens* ist zwischen 170 und 178° anzunehmen. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen nicht so gut mit den berechneten überein, allein abgesehen von der Möglichkeit, daß von dem Terpenhydrat noch etwas in der Fraction I vorhanden sein konnte, läfst sich auch aufser Wasser noch die Gegenwart geringer Mengen der im Cardamomenöl vorhandenen und im Verlauf nachgewiesenen Säuren annehmen. Durch diese mußte der Kohlenstoff- sowohl als auch der Wasserstoffgehalt heruntergedrückt werden.

Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Cardamomenöls, die Fraction IV, 205 bis 220° siedend, hat sehr grofse Aehnlichkeit mit dem von Wallach *) durch Kochen von *Terpin-*

*) Diese Annalen 220, 253 u. 264.

hydrat mit verdünnten Säuren erhaltenen ungesättigten, einwerthigen Alkohol, welchen er *Terpineol* benannt hat. Wallach giebt den Siedepunkt der Verbindung auf 215 bis 218° an. Er erhielt aus derselben beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff das gewöhnliche Dipentenchlorhydrat $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ vom Schmelzpunkt 50° und beim Schütteln des Oels mit concentrirter Jodwasserstoffsäure das zugehörige Jodid $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$ vom Schmelzpunkt 77°. Beide Verbindungen suchte ich aus der Fraction IV darzustellen. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung erhielt ich nach dem Verdunsten des Aethers ein krystallinisches Product, welches auf die gewöhnliche Weise gereinigt wurde und den Schmelzpunkt 50° hatte. Es schien rein zu sein, jedoch ein weiterer Reinigungsversuch zeugte vom Gegentheil. Ich löste nämlich die Krystalle in absolutem Alkohol und fällte dieselben wieder mit Wasser aus. Der Schmelzpunkt war nach diesem Verfahren etwas in die Höhe gegangen, stieg nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigungsmethode bis auf 52° und blieb dann constant. Die Chlorbestimmung zeigte, dafs ein *Dichlorhydrat* $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ vorlag.

0,1992 g lieferten 0,2718 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}Cl$	
Cl	33,94	33,74.

Da der hohe Schmelzpunkt von 52° auffallend war — für den Schmelzpunkt des *Dipentenchlorids* $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ ist bisher höchstens 50° angegeben worden — stellte ich mir letzteres Chlorid aus Orangenschalenöl dar und reinigte es möglichst sorgfältig in der oben angegebenen Weise. Auch hierbei stieg der Schmelzpunkt etwas, kam jedoch schliesslich nur auf 50,5°. Da die Beobachtungen mit demselben Thermometer und unter genau gleichen Bedingungen gemacht worden waren, so ist damit erwiesen, dafs entweder das Dichlorhydrat des Cardamomenöls (die niedriger siedenden

Fractionen gaben dasselbe bei 52° schmelzende Product) ein besonderes Chlorid ist; welches eben den Schmelzpunkt von 52° hat, oder fast wahrscheinlicher, daß die kleine Abweichung vom Schmelzpunkt des Dipentenchlorids auf eine schwer zu entfernende Verunreinigung zurückgeführt werden muß. Ich werde später nochmals darauf zurückkommen.

Die Darstellung des dem Chlorid entsprechenden Jodids geschah durch Schütteln des Oels mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Die nach dem Umkrystallisiren als schöne, farblose, glasglänzende Prismen erhaltenen Krystalle schmolzen bei 76°.

0,1424 g lieferten 0,1710 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{18}J_2$	
J	64,79	64,88.

Es lag also unzweifelhaft das gewöhnliche Jodid vor.

Wallach *) erhielt ferner aus dem Terpeneol das bei 124° schmelzende Dipententetrabromid. Dieses konnte aber aus der Fraction IV auf keine Weise erhalten werden. Brom wurde allerdings absorbirt, aber das entstehende Product blieb flüssig und verharzte bei längerem Stehen. Ferner gelang es mir nicht, aus dem Oel Terpinhydrat dadurch darzustellen, daß ich es längere Zeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure stehen liefs, eine Reaction, die für das Terpeneol angegeben ist.

Schließlich versuchte ich aus der betreffenden Fraction das von Wallach **) aus dem Terpeneol dargestellte *Phenyl-Terpinyl-Urethan* mittelst *Carbanil* zu erhalten. Es wurde aber hierbei lediglich *Carbanilid* gebildet und der Erfolg war auch kein anderer, als ich das Oel mit *Carbanil* im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang auf 100° erhitzt hatte. In beiden Fällen, namentlich aber beim letzten Versuch,

*) Diese Annalen 230, 266.

**) Dasselbst 230, 267.

war die Menge des erhaltenen Carbanilids zu bedeutend, um die Bildung desselben allein auf Verunreinigung des Oels mit Wasser zurückzuführen. Durch die Einwirkung des Carbanils scheint daher aus dem Oel, insbesondere beim Erhitzen, Wasser abgespalten worden zu sein, welches sich dann mit dem Carbanil zu Carbanilid verbunden hat.

Mit salzsaurem Phenylhydrazin ging das Oel keine Verbindung ein. Phosphorpentachlorid wirkt auf dasselbe ein, das entstandene Product blieb flüssig und konnte der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden.

Es blieb also immerhin noch zweifelhaft, ob die sauerstoffhaltige Verbindung, welche im Cardamomenöl enthalten ist, identisch mit dem Terpeneol ist. Aus dem ganzen Verhalten geht aber doch mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß in der Verbindung eine *Hydroxylgruppe* anzunehmen ist. Da nun auch der Siedepunkt mit dem des Terpeneols zusammenfallen dürfte, so wird man, trotzdem nicht alle die angestellten Versuche ein positives Resultat gaben, die Verbindung wohl für *Terpeneol* ansehen dürfen. Bei der geringen Menge von Material, welches mir zu Gebot stand, war es nicht möglich, noch weitere Versuche damit zu machen.

Ich wende mich nun zu einer Besprechung der aus dem Cardamomenöl erhaltenen Fraction I. Dieselbe muß der Analyse nach als ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ aufgefaßt werden. In ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt gab sie dasselbe bei 52° schmelzende Chlorid wie die Fraction IV. Dieses Chlorid wurde aus sämtlichen Fractionen erhalten, allerdings in verschieden großer Menge. Am größten war die Ausbeute aus den Fractionen 170 bis 178° und 205 bis 220° .

Ein festes Tetrabromid gab die Fraction I beim Sättigen der Alkoholätherlösung mit Brom nicht, wie überhaupt aus keiner Fraction des Cardamomenöls ein solcher Körper erhalten

werden konnte. Da die Darstellung der Tetrabromide bei unreinem Material immerhin einige Schwierigkeiten bietet, so war die Möglichkeit noch nicht ausgeschlossen, daß der vorliegende Kohlenwasserstoff doch identisch mit *Limonen* oder *Dipenten* sei. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, aus dem Chlorid den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zurückzubilden. Wenn die Voraussetzung richtig war, daß *Dipentenchlorid* vorlag, so mußte der daraus entstehende Kohlenwasserstoff das bei 125 bis 126° schmelzende *Tetrabromid* geben.

Das Chlorid vom Schmelzpunkt 52° wurde mit der doppelten Gewichtsmenge *Anilin* einige Minuten lang am Rückflußkühler gekocht und das Reactionsproduct mit Salzsäure angesäuert. Sodann wurde ein Dampfstrom durch das Gemisch geleitet. Das übergegangene Oel erstarrte nach dem Erkalten zu Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 51,5° lag. Die Umsetzung mit *Anilin* hatte also gar nicht oder nur in ungenügender Weise stattgefunden. Der Versuch wurde deshalb wiederholt, dabei aber das Kochen etwas länger fortgesetzt. Beim Destilliren mit Wasserdampf ging zuerst ein Oel über, welches allein aufgefangen wurde. Dasselbe betrug an Gewicht die Hälfte des angewandten Chlorids. Nachdem es vom Wasser getrennt und mit festem Aetzkali getrocknet worden war, wurde es fractionirt. Es ging fast vollständig bei 180 bis 183° über, hatte also den Siedepunkt des *Dipentens*. Nichtsdestoweniger konnte der sichere Beweis, daß es wirklich *Dipenten* war, nicht geliefert werden, denn es gab beim Bromiren kein festes Product. Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus.

Der bei der Destillation des Kohlenwasserstoffs mit Wasserdampf zuletzt übergehende Theil wurde wiederum fest. Derselbe wurde nochmals eine halbe Stunde lang mit *Anilin* gekocht. Trotzdem fand keine Umsetzung mehr statt, denn

das nun mit Wasserdampf übergehende Destillat blieb fest. Da zu dem ganzen Versuch nur 4,0 g Chlorid zur Verfügung stand, so betrug der nach allen diesen Operationen übrig bleibende feste Körper nur eine ganz minimale Menge. Dasselbe wurde abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt. Es bildeten sich hierbei längliche, verzweigte Krystalle, welche im Aussehen durchaus keine Aehnlichkeit mit dem angewandten Chlorid hatten. Der Schmelzpunkt des immerhin noch unreinen, grau gefärbten Products lag bei 84°. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge, welche von dieser Verbindung erhalten wurde, leider nicht aus, es ist aber wohl denkbar, daß ihre Anwesenheit eine Erhöhung des Schmelzpunkts bei dem erst beschriebenen Chlorid bewirkt hat.

Um die in den niedriger siedenden Fractionen des Cardamomenöls vorliegenden Kohlenwasserstoffe identificiren zu können, wurden aufser den angeführten Versuchen noch eine andere Reihe von Reactionen gemacht und bei der Gelegenheit auch ältere Angaben über das Verhalten von Terpenen berücksichtigt. Cahours *) erhielt nämlich beim Einleiten von Stickoxyd in ein bei 185 bis 190° siedendes *Terpen* des *Bitterfenchelöls* eine krystallinische Verbindung. Bunge**) wiederholte den Versuch und fand, daß diese Verbindung beim Einleiten von NO nur dann entsteht, wenn zugleich Luft einwirken kann und daß man denselben Körper auch erhält, wenn man das Oel mit einer Lösung von Kaliumnitrit unter Zusatz von gewöhnlicher Essigsäure schüttelt. Bunge giebt der Verbindung die Formel $C_{10}H_{15} \cdot N_2O_3$. Cahours beschreibt dieselbe als weißse, feine, seideglänzende Nadeln, welche sich bei 100° verändern, gelb werden und sich in etwas höherer Temperatur zersetzen. Der Körper soll wenig löslich in

*) Diese Annalen 41, 76.

**) Zeitschr. f. Chem. f. 1869, 579.

Alkohol sein, leichter in Aether, ferner leicht löslich in Kalilauge und durch Säuren wieder unverändert aus dieser Lösung niedergeschlagen werden. — Als ich die Fraction vom Siedepunkt 182 bis 190° mit Kaliumnitrit und Essigsäure behandelte, schied sich nach einiger Zeit aus dem Oel ein krystallinischer Körper aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde derselbe in schönen, farblosen, prismatischen Krystallen erhalten, welche bei 155° schmolzen. Die Fraction 178 bis 182° lieferte dasselbe Product. Die Verbindung ist von der, welche Cahours erhalten hat, vollständig verschieden. In Kalilauge ist sie nicht löslich, sondern zersetzt sich damit beim Erhitzen, dagegen ist sie leicht *löslich in concentrirten Säuren* und fällt aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert aus. Zahlreiche Analysen derselben stimmten alle zu der Formel $C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$.

Nur die Fractionen III und IV lieferten dieses Nitrit, die anderen nicht. Da nun gerade diese Fractionen nur in geringer Menge das Chlorid gaben, so mußte hier ein anderes Terpen vorliegen, dessen specifische Eigenschaft es ist, Salpetrigsäureanhydrid zu addiren und damit den neuen, bisher noch nicht bekannten, bei 155° schmelzenden Körper zu bilden. Es hat sich nun herausgestellt, daß diese Eigenschaft dem von Wallach als eigenthümliches Terpen erkannten *Terpinen* zukommt *).

*) Diese interessante Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$, welche uns in den Stand setzt, nun auch das *Terpinen* (vergl. diese Annalen 220, 260 und 272) ganz scharf zu charakterisiren und mit großer Sicherheit von anderen Terpenen zu unterscheiden, soll erst in einer späteren Abhandlung ausführlich beschrieben werden. Für jetzt sei nur bemerkt, daß die Verbindung uns schon genau bekannt war, als eine Arbeit von Pesci erschien (Gazz. chim. 16, 226), welcher eine gleich zusammengesetzte Substanz aus dem Phellanderöl isolirt hat, die aber von der oben erwähnten völlig verschieden ist. Wallach.

Das Terpinen siedet bei 179 bis 182°, giebt mit HCl kein festes Chlorid und mit Brom kein festes Bromid, verhält sich also ebenso wie der entsprechend siedende Theil des Cardamomenöls. Es ist deshalb der Schlufs berechtigt, dafs im Cardamomenöl auch Terpinen vorhanden ist.

Fafst man die Resultate, welche die Untersuchung des Cardamomenöls geliefert hat, zusammen, so ergiebt sich Folgendes :

1) Der wässerige Vorlauf besteht neben Wasser hauptsächlich aus Essigsäure und Ameisensäure.

2) Das eigentliche Oel siedet von etwa 170 bis 220°. Es enthält ein Terpen $C_{10}H_{18}$, dessen Siedepunkt dem des Limonens oder auch des Dipentens nahe liegt, aber ein Chlorid von etwas über 50° liegendem Schmelzpunkt liefert; ferner ein zweites Terpen, das als Terpinen erkannt wurde; endlich einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{10}H_{18}O$, zwischen 205 und 220° siedend, welcher wahrscheinlich mit dem Terpeneol identisch ist, jedenfalls demselben sehr nahe steht.

3) Der verharzte Destillationsrückstand enthält eine sehr geringe Menge einer festen krystallinischen Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 60 bis 61° liegt. Die Zusammensetzung derselben ist noch aufzuklären.

Ueber niedere Oxyde des Molybdäns;

von Wilhelm Muthmann.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen den 24. November 1886.)

Eine der interessantesten Gruppen des Mendelejffschen Systems ist die Chromgruppe, welche die Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran umfasst. Diese Metalle