

Chalmot, G. de, agricult.-chem. Lab. d. Univers., Göttingen
(durch B. Tollens und L. L. Jackson);

Simon, Carl,
Braunschweig, Emil, } chem. Univers.-Lab., Strassburg i. E.
Fichter, Fritz, } (durch R. Fittig und L. Wolff);

Witt, Otto,
Obst, Walter, } Georgenstr. 35, Berlin N.W. (durch
Franklin, E. C., } J. Biedermann und A. Kuhlwein);
Modeen, Hjalmar, }

Goedicke, Roman von, Wassili Ostrow 3 L., Akademie
der Künste, St. Petersburg (durch H. Landolt und
W. Marckwald).

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden aus-
wärtigen Mitglieder Hrn. Prof. Dr. A. Michaelis aus Rostock i. M.
und Hrn. Dr. Eug. Bamberger aus München.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

120. F. W. Semmler: VIII. Ueber Anhydro-Geraniol;
über olefinische Terpene, eine neue Klasse von Terpenen, und
über Ringschliessung.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Greifswald.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Nachdem es mir gelungen war nachzuweisen, dass in den äthe-
rischen Oelen eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche die empi-
rische Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}O$ besitzen,
kettenförmige Anordnung der Atome enthält, drängte sich die Frage
auf, wie diese olefinischen Campherarten sich wasserentziehenden
Mitteln gegenüber verhalten würden. Entweder konnte die ketten-
förmige Bindung erhalten bleiben, oder aber es trat Ringschliessung
ein. Eine vollständige Klärung dieser Verhältnisse versprach eine
Entscheidung in der Frage nach der Art der Entstehung ringförmig
gebundener Molekeln in der Pflanze herbeizuführen oder doch wenigstens

bedeutend zu fördern. Vorausschickend bemerke ich, dass aus den olefinischen Campherarten bei Wasserabspaltung theils die kettenförmige Anordnung der Atome erhalten bleibt, theils ringförmige Bindung eintritt. In meiner letzten Mittheilung ¹⁾ nahm ich Gelegenheit, über das Anhydro-Geraniol-Cymol zu berichten; in diesem Falle war unter Wasserabspaltung aus einem Aldehyd Ringschliessung eingetreten. In dem Anhydro-Geraniol werden wir ein Beispiel kennen lernen, wo die kettenförmige Anordnung der Atome erhalten bleibt.

375 g Geraniol wurden in kleineren Theilen mit dem doppelten Gewicht Kaliumhydrosulfat am Rückflusskühler ca. 20 Minuten hindurch auf ca. 170° erhitzt; das erhaltene Reactionsproduct mit Wasserdämpfen abdestillirt. Es gingen ca. 150 g eines eigenthümlich riechenden Oels über, während der Rest mit Wasserdämpfen überhaupt nicht oder doch nur äusserst träge destillirte. Obige 150 g zeigten bei 20° ein spec. Gew. von 0.8651 auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; eine Analyse zeigte, dass dieses Oel noch Sauerstoff enthielt.

0.1573 g Platin gaben 0.1636 g Wasser = 11.56 pCt. Wasserstoff.

0.4987 g Kohlensäure = 86.47 pCt. Kohlenstoff.

Um nun den reinen Kohlenwasserstoff zu isoliren, wurde das Oel wiederholentlich über Natrium destillirt, bis letzteres ohne Einwirkung blieb; ich erhielt ein Oel, welches folgende Eigenschaften besass. Siedepunkt 172 — 176° (uncorr.). Spec. Gewicht bei 20° = 0.8232; $n_D = 1.4835$ bei 20°. Die Dampfdichtebestimmungen ergaben Werthe, welche die Formel $C_{10}H_{16}$ erfordern. Dass ein Kohlenwasserstoff vorlag, ergab die Analyse.

0.1066 g gaben 0.1135 g Wasser = 11.83 pCt. Wasserstoff.

0.3443 g Kohlensäure = 88.09 pCt. Kohlenstoff.

$C_{10}H_{16}$ erfordert 88.23 pCt. Kohlenstoff.

11.77 pCt. Wasserstoff.

Unzweifelhaft müssen wir daher vorliegenden Körper in die Reihe der Terpene stellen. Es weichen jedoch die physikalischen Eigenschaften wesentlich von denen der bisher bekannten Terpene ab; namentlich liegt das specifische Gewicht bedeutend niedriger als bei den anderen Terpenen, deren Volumgewichte bei circa 20° zwischen 0.84 — 0.86 schwanken. Ferner ist das Molecularbrechungsvermögen, wie sich aus obiger Constante ergibt, bedeutend höher als jenes aller anderen Terpene. Die Constante $\frac{(n^2 - 1)P}{(n^2 + 2)d}$ zu Grunde gelegt, berechnet sich 47.23, während die Formel $C_{10}H_{16}$ ohne doppelte Bindungen 41.54 für n_D erfordert; enthält $C_{10}H_{16}$ 3 doppelte Bindungen, so würde sich 47.12 berechnen, eine Grösse, mit welcher die gefundene Zahl sehr gut übereinstimmt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 201.

Wir haben den physikalischen Constanten nach mithin in vorliegendem Terpen ein Terpen mit 3 doppelten Bindungen; eine Verbindung aber, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ besitzt und drei doppelte Bindungen aufweist, muss kettenförmige Anordnung der Atome enthalten. Mit dieser Auffassung stimmt auch das bedeutend niedrigere spezifische Gewicht überein; ebenso stehen im Einklang die chemischen Reactionen. Es lieferte nämlich das Anhydro-Geraniol bei der Reduction einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{22}$; ebenso stimmte die Halogenadditionsfähigkeit auf Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_6$.

In vorliegendem Terpen haben wir den Repräsentanten einer ganzen Klasse von Terpenen, welche ich »olefinische Terpene« nenne. Ich habe analoge Terpene erhalten aus Coriandrol, Linalool und anderen hierher gehörigen olefinischen Campherarten; der Charakter dieser Terpene geht aus dem angegebenen Beispiel hervor. Mit der weiteren Feststellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser interessanten Gruppe von Kohlenwasserstoffen bin ich beschäftigt; namentlich sollen dieselben aus krystallisirenden Doppelverbindungen abgespalten werden, um sie frei von jeder fremden Beimengung zu erhalten.

Ueber Ringschliessung.

Die bisherigen Resultate, welche bei der Wasserabspaltung aus den olefinischen Campherarten gewonnen wurden, berechtigen uns zu der Annahme, dass auch im pflanzlichen Organismus analoge Vorgänge stattfinden, dass die Benzolderivate, welchen wir in der Pflanze begegnen, aus kettenförmig gebundenen Atomcomplexen hervorgehen unter Wasserabspaltung. Damit jedoch Ringschliessung stattfinden kann, müssen gewisse Bedingungen erfüllt sein. Bisher ist mir die Ringschliessung nur bei Aldehyden geglückt; die Alkohole, soweit ich sie bis jetzt untersucht habe, behielten die kettenförmige Anordnung der Atome.

Jedoch nicht alle Aldehyde schliessen sich zum Benzolring; auch bei ihnen ist die Bildung des letzteren abhängig von einer ganz bestimmten Anordnung der Atome in der Molekel. Ich habe bisher nur dann Benzolderivate erhalten, wenn erstens das Aldehydsauerstoffatom von dem benachbarten Kohlenstoffatom behufs Bildung von Wasser die beiden Wasserstoffatome nicht erhalten konnte, wenn mit anderen Worten folgende Annahme vorlag $CHO - CH = C \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$; wenn zweitens das fünfte Kohlenstoffatom von der Aldehydgruppe aus gerechnet mit 2 Wasserstoffatomen verbunden war, welche dann mit dem Aldehydsauerstoff zusammen als Wasser austreten.

Sind nun die Benzolderivate in der Pflanze auf diese Weise aus einem Aldehyd entstanden, so muss 1 Wasserstoffatom des Benzol-

kerns immer noch als solches vorhanden sein. Um die vorhandenen Benzolderivate mit dieser Theorie zu vergleichen, müssten wir genau wissen, wo die Ringschliessung im Benzolkern stattgefunden hat, welche Kohlenstoffatome wir mit 1 und 6 zu bezeichnen haben. Ich möchte nun, durch bestimmte Gründe veranlasst, dasjenige Kohlenstoffatom im Benzolkern mit C_1 bezeichnen, an welches noch ein Fettradicale, gewöhnlich C_3H_5 , — welches event. oxydirt sein kann — gebunden ist. Ist diese Annahme richtig, dann darf kein Benzolderivat in der Pflanze vorkommen, welches die Stellung 1, 2 und 6 substituirt enthält; Stellung 6 muss stets nichtsubstituirt sein. Alle bisher von mir nach dieser Richtung geprüften Benzolderivate der Pflanze entsprechen dieser Regel.

Auch für die hydrirten Benzolkerne, z. B. für die Terpene, lassen sich derartige Gesichtspunkte aufstellen und wichtige Folgerungen für ihre Constitution ziehen. Jedoch wird die Ringschliessung complicirter, da hier ursprünglich nicht Fettkörper mit 2 doppelten Bindungen vorzuliegen brauchen, und da auch Ketone die Muttersubstanzen event. sein können. Die Versuche werden fortgesetzt, um weiterhin zu prüfen, ob sich Thatsachen vorfinden, welche obiger Theorie und Regel widersprechen; aus den bisher angestellten Versuchen glaubte ich letztere folgern zu müssen.

Greifswald, im Februar 1891.

121. Robert Otto und Adelbert Rössing: Ueber die Einwirkung des Natriumphenylmercaptids auf Chloracetessigäther.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ausgangs eines vor Kurzem in diesen Berichten veröffentlichten Aufsatzes: Ueber einige Derivate des Acetals und Acetons¹⁾ hat W. Autenrieth Versuche erwähnt, die von ihm mit Monochloracetessigester und Natriumphenylmercaptid ausgeführt worden sind. Uebereinstimmend mit A. Hantzsch, der bereits angegeben habe, dass in Folge der allzugrossen Neigung des Phenylmercaptans, sich zu Disulfid zu oxydiren, es nicht gelinge, einen Thiophenylacetessigäther

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 159.