

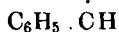
von constantem Schmelzpunkt aus dem Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Desoxybenzoïn und Benzaldehyd isoliren, nämlich: 1) eine Verbindung $C_{21}H_{17}OCl$, die stets scharf bei 172° schmolz, 2) eine ebenso scharf bei 135° schmelzende Verbindung der Formel $C_{21}H_{17}OCl$, 3) Benzylidendesoxybenzoïn, 4) die damit isomere Verbindung $C_{21}H_{16}O$.

Einwirkung von Salzsäure auf die beiden Verbindungen
 $C_{21}H_{16}O$.

Beide Verbindungen $C_{21}H_{16}O$ werden, wenn man ihre Lösungen in Eisessig mit Salzsäure sättigt, in Chlorwasserstoffadditionsproducte übergeführt. Hierbei liefert das Benzylidendesoxybenzoïn zum grössten Theil den bei 172° , zum geringeren Theil den bei 135° schmelzenden Körper, die isomere Verbindung $C_{21}H_{16}O$ dagegen fast nur den bei 172° schmelzenden. Da aus diesem das ungesättigte Keton erhalten wird, kann so die bei $88-89^{\circ}$ schmelzende Verbindung in das Keton übergeführt werden.

Constitution des Benzamarons.

Weder durch die von Japp und mir aufgefundene Bildungsweise des Benzamarons, noch durch sein Verhalten Hydroxylamin gegenüber, das Knoevenagel und Weissgerber beschreiben, halte ich die Constitution des Benzamarons für bewiesen. Auch der Umstand, dass die von diesen Forschern angenommene Formel:



mit dem Auftreten von Raumisomeren nicht im Widerspruch steht, scheint mir nicht überzeugend. Andere Reactionen des Benzamarons, so namentlich sein Verhalten beim Erhitzen, lassen sich weniger gut durch diese Formel deuten. Ich hoffe bald durch weitere Untersuchungen, die schon ziemlich weit gefördert sind, die bisher noch offene Frage nach der Constitution des Benzamarons zu lösen.

157. Adolph Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.
[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Lab. d. Akademie d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 30. März.)

Das Studium der Terpene und ihrer Derivate hat Wallach und andere Chemiker zu der Ansicht geführt, dass eine Klasse derselben aus Reductionsproducten des Cymols sowie aus Substitutionsproducten dieser Kohlenwasserstoffe besteht. Als Hauptrepräsentanten mögen folgende Substanzen aufgeführt werden:

Hexahydrocymol : Menthol, Terpin.

Tetrahydrocymol : Terpeneol, Dihydrocarveol.

Dihydrocymol : Limonen, Carvol.

Nachdem dann durch meine Untersuchungen über die Hydroterephtalsäure der Beweis geführt war, dass die Tetra- und Dihydroterephtalsäuren je eine oder je zwei doppelte Bindungen enthalten, konnte nicht mehr bezweifelt werden, dass dieser Satz auch für die entsprechenden Derivate des Cymols Gültigkeit hat, und es war damit die Aussicht eröffnet, auf dem bei dem Studium der Hydroterephtalsäuren eingeschlagenen Wege auch zur Aufklärung der Constitution dieser Klasse von Terpenen zu gelangen.

Der leitende Gedanke bei dem Studium der Hydroterephtalsäuren war folgender. Da die Tetrahydrosäuren einfacher constituirt sind als die Dihydrosäuren, und da die Dihydrosäuren paarweise dieselben doppelten Bindungen enthalten, welche in den Tetrahydrosäuren einzeln vorkommen, so muss man letztere zuerst studiren. Um ferner zu den Tetrahydrosäuren von bestimmbarer Constitution zu gelangen, muss man von Monosubstitutionsproducten der Hexahydrosäure ausgehen, deren Natur bekannt ist. Als solches wurde die durch Substitution erhaltene α -Monobromhexahydroterephtalsäure gewählt. Diese Säure war daher der eigentliche Ausgangspunkt für die Arbeit. Sie führte zunächst zu der Δ' -Tetrahydroterephtalsäure, welche die doppelte Bindung in der α, β -Stellung enthält, und sodann durch geeignete Combination der Methoden zu den übrigen Hydrosäuren.

Einen analogen Ausgangspunkt für das Studium der Hydrocymol-derivate würde man erhalten, wenn es gelingt, das Carvol vollständig zu einem gesättigten Alkohol zu reduciren, da die Stellung des Sauerstoffes in demselben durch Ueberführung in Carvacrol und Orthokresol bekannt ist. Dieser Alkohol — das Tetrahydrocarveol — ist im Folgenden beschrieben. Derselbe ist mit dem Menthol stellungsisomer. Da beide Alkohole secundär sind, und es nur zwei secundäre Alkohole des Hexahydrocymols giebt, so ist damit auch die Stellung des Hydroxyls im Menthol bestimmt.

I. Carvolgruppe.

Leuckart hat durch Behandlung des Carvols in alkoholischer Lösung mit Natrium einen Alkohol erhalten, welcher sich nach Wallach's Untersuchungen vom Tetrahydrocymol ableitet, und den er daher Dihydrocarveol nannte. Dieser noch ungesättigte Alkohol lässt sich in Form des Acetats durch Addition von Jodwasserstoff und Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig in das Acetat des gesättigten Alkohols überführen.

Dihydrocarveolacetat.

Kocht man Dihydrocarveol mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang, so bildet sich das Acetat als eine leicht

bewegliche, bei 232—234° corr. siedende Flüssigkeit. Dieselbe wird von Permanganat sofort zerstört.

Reduction des Dihydrocarveolacetats.

Das Acetat addirt sofort Jodwasserstoff in Eisessiglösung und bildet eine gesättigte Verbindung. Das Acetat wurde in der gleichen Menge Eisessig gelöst, mit einer Lösung von trockenem Jodwasserstoff in Eisessig, welche 1½ Moleküle des ersteren enthielt, versetzt, und mit Wasser gefällt. Das durch Ausäthern und Waschen gewonnene Jodhydrat wurde darauf ohne Entfernung des Aethers — um eine Zersetzung zu vermeiden — in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und Zinkstaub in sehr kleinen Portionen eingetragen mit der Vorsicht, dass die Temperatur nie über 25° stieg. Anfangs wurde geschüttelt, schliesslich liess man, als beim Eintragen von Zinkstaub nicht mehr eine Erwärmung zu bemerken war, mit einem Ueberschuss desselben über Nacht stehen, wodurch eine vollständige Entjodung erzielt wurde. Das nach dem Ausäthern mit verdünnter Natronlauge gewaschene Product besteht aus unreinem Tetrahydrocarveolacetat, welches sich bei der Destillation zersetzt. Zur Reinigung wurde es zunächst verseift, indem in die kochende alkoholische Lösung alkoholisches Kali in kleinen Portionen eingetragen wurde bis die Reaction 10 Minuten alkalisch blieb. Der ausgeätherte Alkohol wurde sodann zur Entfernung von ungesättigten Verbindungen in ätherischer Lösung mit Permanganatlösung geschüttelt bis die violette Farbe längere Zeit stehen blieb, und sodann nach geeigneter Behandlung der Aether abdestillirt. Da der so gewonnene gesättigte Alkohol sich auffallender Weise bei der Destillation unter Bildung von ungesättigten Producten zersetzt, wurde der Alkohol behufs Reinigung schliesslich in das Keton verwandelt.

Tetrahydrocarvol.

Schüttelt man den Alkohol nach Beckmann's 1) vortrefflicher Methode mit einem Gemisch von 60 Theilen Kaliumdichromat 50 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 300 Theile Wasser, so treten dieselben Erscheinungen auf wie bei Anwendung von Menthol, indem sich zuerst eine schwarze feste Chromverbindung bildet, welche sich beim Steigen der Temperatur unter Ketonbildung verflüssigt. Das so erhaltene Keton verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit zu einer Krystallmasse, aus der man nach dem Waschen mit Aether das Keton durch Erwärmen mit Sodalösung regeneriren kann.

Das Tetrahydrocarvol siedet bei 222—223° corr. und bezogen auf den Siedepunkt 228° für Carvol. Es riecht schwach nach Kümmel und ist in alkoholischer Lösung zwei Minuten gegen Permanganat beständig.

1) Ann. Chem. Pharm. 250, 325.

Die Bisulfitverbindung ist so unbeständig, dass sie schon durch kaltes Wasser zersetzt wird. Das Oxim krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 99—101°.

Dihydrocarvol.

Bei dieser Gelegenheit habe ich mir auch das Verhalten des Dihydrocarveols gegen die Beckmann'sche Mischung angesehen. Es treten dabei dieselben Erscheinungen auf, und namentlich bildet sich auch das schwarze Zwischenproduct. Das so erhaltene Dihydrocarvol sieht dem Tetrahydrocarvol ausserordentlich ähnlich, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass es in alkoholischer Lösung Permanganat sofort braun färbt, und ein bei 88° schmelzendes Oxim giebt. Da ich während des Niederschreibens dieser Abhandlung von Hrn. Wallach einen Separatabdruck ¹⁾ erhalten habe, worin er diesen Körper ausführlich beschreibt, kommt demselben die Priorität der Entdeckung zu.

Tetrahydrocarveol.

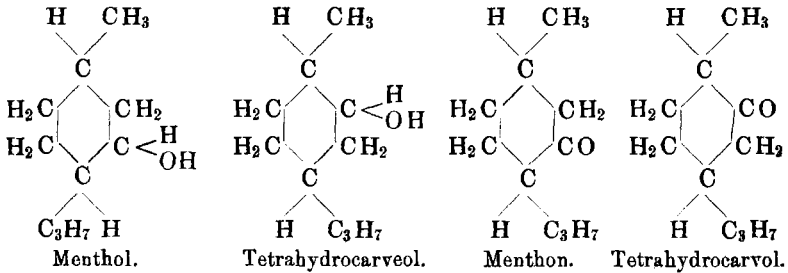
Behandelt man das gesättigte Keton in einer ätherischen über Wasser geschichteten Lösung mit Natrium, bis essigsäures Phenylhydrazin mit einer Probe nicht mehr getrübt wird, so erhält man den gesättigten Alkohol, als ein ganz dickes Oel von schwachem Geruch nach Orangenblüthen wie Dihydrocarveol. Es lässt sich wie oben gesagt nicht destilliren, ist gegen Permanganat auch in alkoholischer Lösung sehr beständig und verhält sich gegen die Beckmann'sche Lösung wie Menthol.

Vergleichung der Carvolgruppe mit der Mentholgruppe ²⁾.

Carvol.	Menthol.
Carvol, siedet bei 228°, verbindet sich nicht mit Bisulfit	fehlt.
Dihydrocarvol, siedet bei 221—222° (Wallach), verbindet sich mit Bisulfit	fehlt.
Tetrahydrocarvol, siedet bei 222—223°, verbindet sich mit Bisulfit	Menthol, siedet bei 206—207°, verbindet sich nicht mit Bisulfit.
Dihydrocarveol, siedet bei 224° (Wallach)	fehlt.
Tetrahydrocarveol, nicht unzersetzt destillirbar, riecht nach Orangenblüthen	Menthol, siedet bei 210°, riecht nach Pfeffermünze.

¹⁾ No. 6 der Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1893.

²⁾ Ich habe es absichtlich unterlassen, Vorschläge zur Verbesserung der unzuweckmässigen Nomenclatur zu machen, da ich es für besser halte damit bis zur Aufklärung des ganzen Kapitels zu warten.



Sehr bemerkenswerth ist, dass der scheinbar geringfügige Stellungsunterschied zwischen der Carvol- und der Mentholreihe einen so grossen Einfluss auf das Verhalten in physikalischer und chemischer Beziehung ausübt.

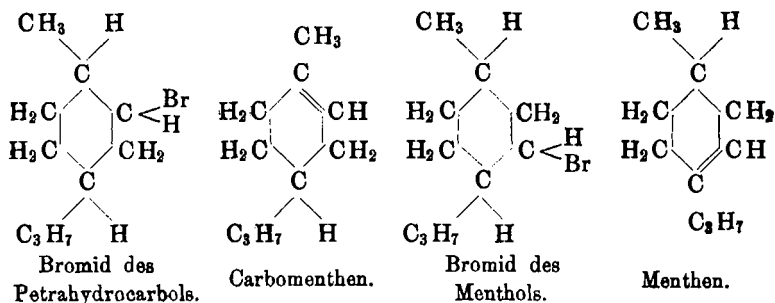
Der Siedepunkt der Carvolreihe liegt um mindestens 10^0 höher.

Das Menthol ist destillirbar, der der Carvolreihe angehörige gesättigte Alkohol zersetzt sich bei der Destillation, woraus hervorzugehen scheint, dass der dem Methyl benachbarte tertiäre Wasserstoff lockerer gebunden ist als der dem Isopropyl zunächst stehende. Das Tetrahydrocarvol verbindet sich endlich mit Bisulfit, das Menthon nicht.

Carvomenthen.

Erhitzt man Tetrahydrocarveol mit wässriger, bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure zwei Stunden im Wasserbade, so erhält man das entsprechende Bromid als ein dünnflüssiges Oel, welches mit Chinolin erhitzt einen bei $175-176^0$ corr. (bezogen auf den Siedepunkt des Paraxylols) siedenden Kohlenwasserstoff von schwachem Geruch liefert. Derselbe wird von Permanganat in alkoholischer Lösung sofort angegriffen und addirt zwei Atome Brom unter Bildung eines flüssigen Dibromides. Da das Menthen sehr viel niedriger — bei 167^0 — siedet, so ist dieser isomere Kohlenwasserstoff davon verschieden, und ich möchte ihn deshalb als Carvomenthen bezeichnen. Beachtenswerth ist, dass auch in der Kohlenwasserstoffreihe der der Carvolgruppe angehörige Körper höher siedet, als der der Mentholgruppe.

Durch die Bildung des Menthens aus dem Menthol und des Carvomenthens aus dem Tetrahydrocarveol wird nicht nur die Constitution dieser beiden Kohlenwasserstoffe bestimmt, sondern auch, was noch wichtiger ist, der in der Terephtalsäurereihe beobachtete Umstand, dass die den Carboxylen benachbarten tertiären Wasserstoffatome leichter abgespalten werden, als die secundären, auch für die den Alkylen benachbarten tertiären Wasserstoffatome der Terpene nachgewiesen. Wäre dies nämlich nicht der Fall, so würden, wie ein Blick auf folgende Formeln lehrt, Menthol und Tetrahydrocarveol dasselbe Tetrahydrocymol liefern müssen.



II. Gruppe des Limonens.

Da Wallach beobachtet hat, dass das Limonen im Stande ist, nur einen Halogenwasserstoff zu addiren, behandelte ich das Product der Einwirkung von einem Molekül Jodwasserstoff auf Limonen in Eisessiglösung in der oben beschriebenen Weise mit Zinkstaub. Es trat aber nicht, wie erwartet wurde, eine Reduction, sondern nur eine Abspaltung von Jodwasserstoff ein, so dass Limonen in der Form des Dipentens regenerirt wurde.

Hieraus wurde der Schluss gezogen, dass in dem Limonen eine auf diesem Wege nicht reducirbare doppelte Bindung enthalten sein muss, und weiter, dass das Dijodhydrat bei der Reduction ein Tetrahydrocymol liefern müsse, da es unwahrscheinlich erschien, dass im Limonen zwei doppelte Bindungen von dieser Eigenschaft enthalten sind. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Behandelt man frisch bereitetes Limonendijodhydrat in der oben beschriebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig, so erhält man einen ungesättigten Kohlenwasserstoff. Zur Reinigung wurde derselbe in das Hydrobromid verwandelt und letzteres im Vacuum fractionirt. Das bei 115° bei 25 mm Druck übergehende wurde endlich mit Chinolin destillirt.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff siedet bei 175°, giebt mit Brom ein flüssiges Dibromid und gleicht dem Carbomenthen derart, dass ich geneigt bin, beide Kohlenwasserstoffe für identisch zu halten, wenn auch der experimentelle Beweis noch fehlt.

Das Terpeneol ist wahrscheinlich ein tertiärer Alkohol, da es mit dem Chromsäuregemisch keine schwarze Verbindung liefert. Es gelang nicht, dasselbe mit Jodwasserstoff und Zinkstaub sowie das isomere Dihydrocarveol zu reduciren, und zwar weder im freien Zustande, noch als Acetat oder als Methyläther, indem der addirte Jodwasserstoff immer durch den Zinkstaub abgespalten wurde. Es zeigt das Terpeneol daher dasselbe Verhalten wie das Dijodhydrat des Limonens.

Bei diesen Versuchen war ich genöthigt, die Methyläther der Alkohole der Terpengruppe darzustellen, da man dieselben noch nicht kennt. Man begegnet dabei der Schwierigkeit, dass Natrium und Kalium auf die Alkohole sehr schwer einwirken, dieselbe lässt sich aber umgehen.

Terpineolmethyläther.

Terpineol wird mit der siebenfachen Menge Toluol vermischt, darauf die flüssige Legirung von Kalium und Natrium eingetragen und mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufhört. Zweckmässig nimmt man hierbei auf ein Molekül Terpeneol ein Atom Kalium und die Hälfte des Gewichtes von letzterem an Natrium. Nach Entfernung des zurückbleibenden Natriums wird mit Jodmethyl am Rückflusskühler gelinder erwärmt, und die ganze Operation, wenn nöthig, noch einmal mit einer geringeren Menge Kalium-Natrium wiederholt. Der Terpeneolmethyläther ist eine bewegliche, bei 207—209° concentrirt siedende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Eisessig-Bromwasserstoff liefert damit schon in der Kälte Dipentendihydrobromid.

In analoger Weise lassen sich übrigens alle anderen ähnlichen Alkohole in die Methyläther verwandeln.

Bei diesen Versuchen, welche weiter fortgesetzt werden sollen, habe ich mich wieder der trefflichen Unterstützung des Hrn. Volliger zu erfreuen gehabt.

Die den obigen Versuchen zu Grunde liegende neue Reductionsmethode, welche in der äusserst vorsichtig geleiteten Einwirkung von Zinkstaub auf die Eisessiglösung der Jodide in der Kälte besteht, ist zuerst bei der mit Hülfe des Hrn. Dr. Dieckmann bewerkstelligten Reduction des Monojodhydrins des Chinits ausgebildet worden. Ich habe mit demselben auch die Anwendbarkeit der Methode auf die Körper der Campherreihe geprüft und gefunden, dass das mit Hülfe von trockner Jodwasserstoffsäure erhaltene Monojodhydrat des Pinens dasselbe Reductionsproduct liefert, wie das Bornyljodid, nämlich Dihydrocamphen. Hiernach erscheint es wahrscheinlich, dass Pinen und Camphen nur durch die Stellung der doppelten Bindung, und der künstliche Campher und Bornylchlorid, als Substitutionsproducte des Dihydrocamphens, nur durch die Stellung des Chloratoms unterschieden sind. Auch diese Versuche sollen fortgesetzt werden.