

Auch durch concentrirte Salpetersäure wird Amidomalonylguanidin zu Oxalylguanidin oxydirt.

Leitet man in eine kochende ammoniakalische Lösung des Amidokörpers Luft oder fügt Quecksilberoxyd hinzu, so erhält man eine Flüssigkeit von der Farbe einer concentrirten Permanganatlösung. Der in Lösung befindliche Körper, der vielleicht dem Murexid entspricht, ist sehr unbeständig und konnte noch nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Die Farbe seiner Lösung geht auf Zusatz von Kalilauge in Dunkelblau über.

Imidopseudoharnsäure, $\text{HN} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO})_2 \text{CHNHCO} \cdot \text{NH}_2$.

Amidomalonylguanidin löst sich in kochender, concentrirter Kaliumcyanatlösung auf. Führt man mit dem Kochen fort, bis die Lösung auf Luftzutritt keine Färbung mehr annimmt und versetzt nach dem Erkalten mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, so scheidet sich die der Pseudoharnsäure entsprechende Guanidinverbindung, welche in Ermangelung einer passenderen Bezeichnung Imidopseudoharnsäure genannt werden mag, als krystallinischer Niederschlag ab. Die Krystalle enthalten ein Molekül Wasser, von dem sie durch Erhitzen auf 135° befreit werden können und sind dann nach der Formel $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: N 34.48, H_2O 8.86.

Gef. » » 34.13, » 8.51.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3$.

Procente: C 32.43, H 3.78, N 37.83.

Gef. » » 32.05, » 4.01, » 38.19.

Die Imidopseudoharnsäure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich und krystallisirt daraus in feinen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadelchen.

Ihr in Wasser nicht sehr schwer lösliches Ammoniaksalz krystallisirt in Tafeln. Aus seiner Lösung wird durch Silbernitrat das Silbersalz der Säure als gelber, sich durch Abscheidung von metallischem Silber rasch schwärzender Niederschlag ausgefällt.

489. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Dritte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]¹⁾

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

In der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich ein neues secundäres Menthol beschrieben, welches Wallach seitdem

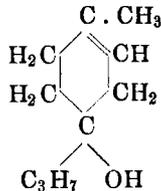
¹⁾ Die beiden ersten Mittheilungen: Diese Berichte 26, 820 und 2267.

auch dargestellt hat. Wallach ¹⁾ fand meine Angaben bestätigt mit Ausnahme des Umstandes, dass sein Menthol ohne Zersetzung destillierte, während das meinige dabei ungesättigte Producte liefert. Da unsere Alkohole bei der Oxydation dasselbe Keton gaben, zweifle ich nicht, dass sie in Bezug auf die Stellung identisch sind, und neige bis auf Weiteres der Ansicht zu, dass mein Präparat mit einer geringen Verunreinigung behaftet war, die sich bei der Destillation zersetzte.

Die Veränderung bei der Destillation war nämlich nur eine ganz geringe und äusserte sich nur in einer grösseren Empfindlichkeit gegen die Permanganatlösung.

Nachdem dann in der zweiten Mittheilung zwei tertiäre Alkohole, deren Hydroxylgruppen nachweislich an einen Ringkohlenstoff gebunden sind, beschrieben waren, sind alle vier möglichen Menthole der letzteren Klasse bekannt, und es ist damit die Möglichkeit gegeben, nach dem im Anfang aufgestellten Programm die Stellung der Hydroxylgruppe in ungesättigten Alkoholen durch Ueberführung derselben in gesättigte Alkohole oder Menthole zu bestimmen.

Als ein besonders geeignetes Material, um die Anwendbarkeit dieser Methode zu prüfen, erschien das krystallisirte Terpeneol von Schimmel & Co., für welches Wallach inzwischen in seiner höchst interessanten 26. Abhandlung ²⁾ die Formel



wahrscheinlich gemacht hat.

Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die folgende Untersuchung bestätigt, welche den strengen Beweis dafür liefert, dass das Hydroxyl des krystallisirten Terpeneols an dem Platze steht, den Wallach ihm angewiesen hat.

Die Reduction des Terpeneols geschah nach der in der ersten Mittheilung beschriebenen Methode durch Jodwasserstoff und Zinkstaub mit einer kleinen Abänderung, welche durch die tertiäre Natur der Alkoholgruppe bedingt wird. Eisessig-Jodwasserstoff, welcher die secundäre Alkoholgruppe des Dihydrocarveols intact lässt, giebt nämlich mit Terpeneol, seinem Acetat und Methyläther sofort das Terpinidiodid. Eine einfache Anlagerung von Jodwasserstoff konnte erst durch vorsichtige Anwendung von mässig concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure erzielt werden. Ferner musste aus Gründen, welche

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 141. ²⁾ Ann. d. Chem. 277, 105.

weiterhin auseinander gesetzt werden sollen, der Methyläther angewendet werden.

Methyläther des krystallisirten Terpeneols.

Krystallisirtes, von Schimmel & Co. bezogenes Terpeneol wurde mit der dreifachen Menge Toluol und einem Ueberschuss der Kalium-Natrium-Legirung (vergl. 2. Abhandl.) 8 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Als die abgekühlte und vom Metall abgegossene Flüssigkeit mit Jodmethyl versetzt wurde, trat die Reaction schon bei gelindem Erwärmen ein und wurde schliesslich durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Die abgesaugte Flüssigkeit lieferte bei der fractionirten Destillation den Methyläther, welcher beim nochmaligen Destilliren über Kalium-Natrium bei circa 212° corr. überging. Dieser Aether ist eine leicht bewegliche, wie Cymol riechende Flüssigkeit, die von Permanganat sofort oxydirt wird.

Er entspricht unzweifelhaft dem krystallisirenden Terpeneol, da eine vor dem Zusatz des Jodmethyls genommene Probe des Kaliumsalzes ganz reines vollständig krystallisirendes Terpeneol lieferte und eine Umlagerung bei der Behandlung mit Jodmethyl nicht wahrscheinlich ist.

Ueberführung des Methyläthers des krystallisirten Terpeneols in den Methyläther des tertiären Menthols.¹⁾

Der Terpeneolmethyläther wurde unter Eiskühlung mit dem fünf-fachen Gewicht einer wässrigen Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.7 geschüttelt, bis eine herausgenommene Probe gegen Permanganat beständig war, was ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde in Anspruch nahm. Das Jodhydrat wurde nach dem Waschen mit Bisulfit und Bicarbonat in Aether gelöst und die Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat mit soviel Eisessig versetzt, dass auf 1 Theil des Jodhydrats 10 Theile des Eisessigs kamen. Die Reduction wurde dann in der schon beschriebenen Weise ausgeführt, indem Zinkstaub unter fortwährendem Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen wurde, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nie über 25° stieg. Nach erfolgter Entjodung wurde überschüssige Natronlauge hinzugesetzt und im Dampfstrom destillirt.

Bei der Behandlung derartiger Jodide mit Eisessig und Zinkstaub finden immer drei Reactionen statt.

1. Abspaltung von Jodwasserstoff,
2. Ersatz des Jods durch Wasserstoff,
3. Ersatz des Jods durch OCOCH_3 unter Bildung eines Alkoholacetats.

¹⁾ In Bezug auf die Nomenclatur vergleiche die zweite Abhandlung.

Demgemäss erhält man ein Gemenge eines regenerirten Terpeneolmethyläthers 1., eines Mentholmethyläthers 2. und eines Acetats eines Monomethylterpins 3.

1. wird durch Behandlung mit Permanganat entfernt, 3. wird durch die Behandlung mit Natronlauge in ein Monomethylterpin verwandelt, welches durch Destillation über Kalium-Natrium zurückgehalten wird, so dass reiner Mentholmethyläther überdestillirt.

Dies Resultat wird dadurch nicht beeinträchtigt, dass die Bildung des Dijodides aus dem Terpeneolmethyläther wahrscheinlich nicht ganz zu vermeiden ist. Das Dijodid kann nämlich neben Kohlenwasserstoffen und Terpin bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig, wie unten nachgewiesen wird, zwar auch Menthole liefern, welche von dem Reductionsproduct des Terpeneolmethyläthers nicht wie erstere Substanzen durch fractionirte Destillation getrennt werden können. diese Menthole werden aber sämmtlich durch Digestion mit Kalium-Natrium zurückgehalten. Derjenige Antheil des Productes, welcher bei ca. 210° siedet und weder von Permanganat noch von Kalium angegriffen wird, kann daher nur aus dem Reductionsproduct des Terpeneolmethyläthers bestehen. Dementsprechend ging dieser etwa 20 pCt. des angewendeten Terpeneols betragende Theil bei der Destillation auch innerhalb weniger Grade über.

Der so erhaltene Mentholmethyläther gleicht dem Terpeneolmethyläther völlig, riecht ebenfalls ganz schwach wie Cymol und besitzt einen Siedepunkt, der ein wenig niedriger, nämlich bei ca. 210°, liegt. Beide Substanzen können aber durch Permanganat sofort unterschieden werden. Der Aether wird durch Eisessig-Bromwasserstoff sofort in ein in Wasser untersinkendes Oel — Menthylbromid — verwandelt, wodurch er als ein Derivat eines tertiären Alkohols charakterisirt wird.

Dihydroterpineol ist identisch mit dem tertiären Menthol, welches sich vom Jodhydrat des Menthens ableitet.

Das tertiäre Menthol ist nach der zweiten Mittheilung dadurch gekennzeichnet, dass es sich einerseits wie ein tertiärer Alkohol verhält, andererseits aber dasselbe Menthen liefert, wie das secundäre gewöhnliche Menthol.

Beides trifft bei dem Methyläther des Dihydroterpineols zu. Derselbe wurde durch Zusammenbringen mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte in das Bromid übergeführt und dieses mit Chinolin destillirt. Es resultirte ein Kohlenwasserstoff, der bei 167.5° corr. siedet und sich in allen Punkten wie Menthen verhält. So lieferte er z. B. mit Aethylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung dasselbe bei 146° schmelzende Nitrosochlorid wie gewöhnliches Menthen. Da bei der Behandlung des Bromides mit Chinolin eine hohe Temperatur angewendet wird, welche möglicher Weise eine Umlagerung der doppelten Bindung veranlassen

könnte, wurde das aus dem Aether in der Kälte dargestellte Menthyljodid nach der in der zweiten Mittheilung beschriebenen Methode mittels cyansaurem Silber in der Kälte in das entsprechende Cyanat verwandelt und hieraus das Menthylamin durch Kochen mit Natronlauge gewonnen. Es erwies sich bei der Vergleichung identisch mit dem aus dem Jodhydrat des Mentzens gewonnenen Menthylamin und gab namentlich ein krystallisirendes, in Aether lösliches Chlorhydrat, ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz, ein öliges Golddoppelsalz, aus welchem sich beim Stehen Nadeln abschieden, und eine in Aether schwer lösliche, bei 154.5° schmelzende Benzoylverbindung. Da bei der Ueberführung des Terpeneolmethyläthers in Menthylamin die Temperatur, mit Ausnahme der Zersetzung des Cyanates mit Kalilauge, nie über 25° stieg, ist anzunehmen, dass keine Umlagerung stattgefunden hat, und es ist somit der Beweis geführt worden, dass die Hydroxylgruppe des krystallisirten Terpeneols an derselben Stelle steht wie die des tertiären Menthols.

Das rohe Terpeneol besteht nur zum Theil aus der krystallisirbaren Modification. Es war daher zu untersuchen, ob der nicht krystallisirende Theil von ersterem durch die Stellung der doppelten Bindung allein, oder auch durch die Stellung der Hydroxylgruppe unterschieden ist.

Untersuchung des rohen Terpeneols.

Nach Wallach's Methode durch Erhitzen von Terpin mit verdünnter Phosphorsäure dargestelltes Terpeneol wurde nach dem eben beschriebenen Verfahren in den Dihydroterpeneolmethyläther verwandelt und daraus durch Eisessig-Bromwasserstoff das entsprechende Bromid dargestellt. Dieses Bromid gab beim Erhitzen mit Chinolin einen Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt bei verschiedenen Proben von Terpeneol schwankte, er betrug z. B. das eine Mal $169-170^{\circ}$, ein anderes Mal $172-173^{\circ}$.

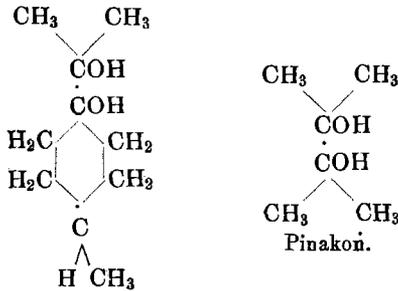
Wenn die Bestandtheile des rohen Terpeneols sich nur durch geometrische Isomerie oder verschiedene Stellung der doppelten Bindung unterschieden, so müsste immer dasselbe Menthen vom Siedepunkte 167.5° erhalten werden.

Da dies nicht der Fall ist, so muss in dem rohen Terpeneol ein Bestandtheil sein, welcher bei der tertiären Natur desselben, das Hydroxyl entweder in der tertiären Carvomentholstellung oder an den mittleren Kohlenstoff des Isopropyls gebunden enthält. Dass dieses letztere nicht möglich ist, kann in folgender Weise bewiesen werden. Wenn das Terpin Terpeneole mit verschiedener Stellung der Hydroxylgruppen liefert, so ist anzunehmen, dass die beiden Hydroxyle des Terpins die nämlichen Stellungen einnehmen, wie sie es in den Terpeneolen thun.

Befindet sich nun das Hydroxyl im nicht krystallisirten Terpeneol im Isopropyl, so stehen beide Hydroxylgruppen im Terpin an

benachbarten Kohlenstoffatomen, da das krystallisirte Terpeneol das Hydroxyl an dasjenige Kohlenstoffatom des Ringes gebunden enthält, welches selbst mit dem Isopropyl in Verbindung steht. Demnach müssten die beiden Bromatome des dem Terpin entsprechenden Bromids (Limonendihydrobromid) auch an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen.

Solche Bromide, welche den Bromadditionsproducten an eine doppelte Bindung entsprechen, geben nun nach zahlreichen Beobachtungen in der Klasse der ungesättigten Säuren bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig das Brom unter Erwärmung und Bildung einer doppelten Bindung sofort ab. Bei der Wichtigkeit dieser Reaction für die Constitutionsbestimmung habe ich mich aber damit nicht begnügt, sondern habe noch das Verhalten eines Körpers geprüft, welcher in Bezug auf die in Betracht kommende Atomgruppe dieselbe Constitution besitzt wie das fragliche Terpin, nämlich das des Pinakons.



Falsche Terpinformel

Gegen Halogenwasserstoffsäuren verhält sich das Pinakon genau ebenso wie Terpin. Als wasserfreies Pinakon mit Eisessig-Bromwasserstoff zusammengebracht wurde, bildete sich in der Kälte in kurzer Zeit das schon von Pawlow¹⁾ beschriebene Dibromid des Tetramethyläthylens.

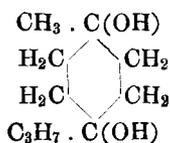
Weiter geht aber die Analogie nicht; während das aus Pinakon dargestellte Bromid mit Zinkstaub und Eisessig unter starker Erwärmung sofort Tetramethyläthylen liefert, so wird das aus Terpin dargestellte Bromid sehr langsam angegriffen und giebt wie das Jodid Producte, die einer Reduction, einer Bromwasserstoffabspaltung und einer Acetatbildung ihren Ursprung verdanken. Man ist demnach berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass Terpin und Pinakon zwar beide ditertiäre Alkohole sind, dass aber nur dem Pinakon die Stellung 1.2 in Bezug auf die Hydroxyle zukommt. Hieraus folgt weiter, dass das Terpin die zweite Alkoholgruppe in der Carvomentholstellung

¹⁾ Ann. d. Chem. 196, 124.

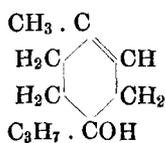
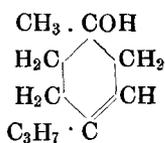
enthält, und ferner, dass in dem rohen Terpeneol ein ungesättigtes Carvomenthol enthalten sein muss.

Letztere Annahme steht im besten Einklang mit den Versuchsergebnissen, da das rohe Terpeneol, als ein Gemenge von einem ungesättigten Menthol und Carvomenthol, nach Reduction und Wasserabspaltung ein Gemenge von Menthen, Siedep. 167°, und Carvomenthen, Siedep. 174.5°, liefern muss. Gefunden wurden Siedepunkte, die zwischen 169° und 172° schwankten.

Da die Stellung der doppelten Bindung im krystallisirten Terpeneol nach Wallach's schönen in der 26. Abhandlung beschriebenen Versuchen festgestellt und in Uebereinstimmung mit der Terpinformel gefunden worden ist, so ist auch die Annahme berechtigt, dass das von Carvomenthol sich ableitende und noch nicht isolirte Terpeneol eine analoge Constitution besitzt. Den drei Substanzen kämen dann in Uebereinstimmung mit Wallach's Ansichten folgende Formeln zu.



Terpin

Krystallisirtes Terpeneol
von SchimmelBestandtheil des
rohen Terpeneols

Verhalten des Terpinidjodids (Dipentendijodhydrats) gegen Zinkstaub und Eisessig.

Da bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Terpeneolmethyläther die Möglichkeit der Bildung von Terpinjodid nicht auszuschliessen ist, war es nothwendig, wenn man der Ortsbestimmung des Terpeneols den Charakter einer exacten Methode geben wollte, auch das Verhalten des Terpinjodids gegen Zinkstaub und Eisessig zu studiren.

Dass hierbei sich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 175° bildet, der wahrscheinlich mit dem Carvomenthen identisch ist, findet sich schon in der ersten Mittheilung angegeben. Für den vorliegenden Zweck ist es aber von besonderem Interesse, dass sich daneben auch das Acetat eines gesättigten Menthols bildet.

Eine mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung von frisch bereitetem Dijodid wurde nach dem Zusatz von Eisessig in der schon mehrfach beschriebenen Weise durch Eintragen von Zinkstaub entjodet und das Product durch Destillation im Vacuum von den Kohlenwasserstoffen befreit. Der Rückstand lieferte nach Behandlung mit Permanganat, Verseifung mit alkoholischem Kali und Destillation mit Wasserdampf bei der fractionirten Destillation bei 18 mm Druck eine

Fraction, die bei 100—102^o, dem Siedepunkte der tertiären Menthole bei dem angegebenen Drucke, überging.

Diese Flüssigkeit verhielt sich ganz wie ein tertiärer Alkohol und gab beim Destilliren des daraus bereiteten Bromids mit Chinolin einen bei 172^o siedenden Kohlenwasserstoff, also wahrscheinlich ein Gemenge von Menthen und Carvomentheu. Die aus dem Jodid des Alkohols bereitete Base lieferte ein halb öliges, halb krystallisirendes Golddoppelsalz von der Form der tertiären Carvomenthylaminverbindung.

Die Benzoylverbindung schmolz bei 108—109^o, während der Schmelzpunkt des Benzoylcarvomenthylamins früher zu 110^o gefunden wurde. Aus alledem geht hervor, dass bei der Behandlung des Dijodids mit Zinkstaub und Eisessig ein ähnliches Gemisch von Mentholen entsteht, wie bei der Reduction des rohen Terpeneols. Zur Constitutionsbestimmung des Terpins liefert diese Reaction daher keinen neuen Beitrag, sie zeigt nur, dass beide Jodatome nahezu gleich reagiren, was mit der angenommenen Terpinformel leicht zu erklären ist. Endlich folgt aus diesen Versuchen, wie oben schon bemerkt worden ist, das Zinkstaub und Eisessig auf derartige Jodide in dreierlei Weise einwirken, nämlich durch Jodwasserstoffabspaltung, Reduction und Acetatbildung.

Was den Zweck betrifft, zu welchem diese Untersuchung angestellt worden ist, so ergibt sich, dass eine Beimengung von Dijodid zu dem Jodhydrat des Terpeneolmethyläthers Veranlassung zur Entstehung von Mentholen giebt, die nicht durch fractionirte Destillation, wohl aber durch Behandlung mit Kalium von dem Mentholmethyläther getrennt werden können.

Hrn. Dr. Villiger, welcher mich auch bei dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

490. O. Michel und E. Grandmougin: Ueber die Einwirkung von Ammoniakgas auf einige Superoxyde.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i./E.]

(Eingegangen am 23. October.)

Nachfolgend bezwecken wir die Mittheilung einiger Versuche, welche ursprünglich in anderer Absicht ausgeführt, zu immerhin interessanten Resultaten geführt haben. Wir geben die erhaltenen Ergebnisse nur allgemein, da wir anderen Ortes ausführlicher den Gegenstand zu behandeln gedenken.

Apparat: Das der Einwirkung von Ammoniakgas zu unterwerfende Peroxyd wurde in einem Porcellanschiffchen abgewogen und