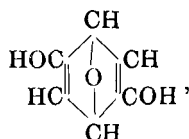


und berücksichtigt man ferner den Umstand, dass bei einem derartig gestalteten Molekül ein Austritt von Wasser besonders leicht stattfinden wird zwischen den Radicalen, die sich an den Kohlenstoffatomen (2) und (5) einerseits und (1) und (6) andererseits befinden, so kommt man zu folgender Formel:



mit der auch die oben beschriebenen Eigenschaften des Körpers, den ich »Maltol« nennen will, übereinstimmen.

Bestätigt sich diese Vermuthung, so wäre das Maltol von ganz besonderem Interesse, weil es dann im nahen Zusammenhange mit dem Cineol bezw. dessen Derivaten, also mit der Terpengruppe stehen würde.

Meine anderweitigen Arbeiten gestatten es mir nicht, diese interessante Untersuchung — wie ich wünschte — weiter fortzuführen, sie wird aber im chem. Laboratorium der Königl. technischen Hochschule in München in obigem Sinne weiter verfolgt werden.

147. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Sechste¹⁾ vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Eucarvol, ein neues Carvol.

H. Goldschmidt und Elias Kisser²⁾ haben das Hydrobromcarvoxim durch Behandlung mit alkoholischem Kali in ein Isomeres des Carvoxims, das Isocarvoxim, übergeführt. Als sie nun, in der Hoffnung, das zugehörige Isocarvol zu erhalten, das Hydrobromcarvol der gleichen Behandlung unterwarfen, bekamen sie ein Oel, das durch den Geruch und alle Reactionen als Carvol erkannt wurde. Diese

¹⁾ Die fünf ersten Abhandlungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436.

²⁾ Diese Berichte 20, 2071.

Beobachtung lässt sich nur dadurch erklären, dass ihr Hydrobromcarvol noch reichliche Mengen von unverändertem Carvol enthalten hat, da reines Hydrobromcarvol durch alkoholisches Kali fast quantitativ in ein neues Carvol übergeführt wird, dem auch nicht die geringsten Spuren von dem gewöhnlichen Carvol beigemischt sind.

Hydrobromcarvol.

Goldschmidt und Kisser haben das Hydrobromcarvol l. c. durch Einleiten von Bromwasserstoff in Carvol als ein dickflüssiges Oel erhalten. Bei niedriger Temperatur kann es indessen zum Krystallisiren gebracht werden.

Carvol wird allmählich unter Eiskühlung zu einer Quantität Eisessig-Bromwasserstoff zugegeben, welche drei Moleküle Bromwasserstoff enthält. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, das abgeschiedene Oel erst mit Wasser gewaschen, dann mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird dann mit Natriumbicarbonat gewaschen, sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknet, und der Aether im Vacuum abgesaugt. Durch die hierdurch erzeugte Kälte erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallkuchen, der bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theil wieder schmilzt. Zur Isolirung des schwerer schmelzbaren Theiles wurde die Masse im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und in demselben auf einem Thonteller mit Holzgeist gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Aether wird das Hydrobromcarvol als eine farblose Krystallmasse von campherähnlicher Consistenz erhalten, die ohne Geruch ist und bei 32° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.47.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{10}H_{14}O \cdot HBr$.

Ob der leichter schmelzbare Theil dieselbe Substanz in verunreinigtem Zustand enthält, bleibt dahingestellt. In chemischer Beziehung wurde kein Unterschied im Verhalten aufgefunden.

Hydrobromcarvoxim.

Goldschmidt und Kisser erhielten diesen Körper durch Einleiten von Bromwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Carvoxim in Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren bei 116° schmolzen. Ebenso wurde dieser Schmp. bei dem aus Hydrobromcarvol und Hydroxylamin bereiteten Oxim beobachtet. Auffälliger Weise erhielt ich das Hydrobromcarvoxim nach dem Umkrystallisiren nach beiden Methoden als einen bei 136° schmelzenden Körper. Ueberhaupt wurden alle Schmelzpunkte beträchtlich höher gefunden, die Phenylhydrazinverbindung schmilzt bei $123-124^{\circ}$, nach G. und K. bei 119° , die Phenylhydrazinverbindung des Carvols bei $109-110^{\circ}$,

während Goldschmidt¹⁾ den Schmp. 106° angiebt. Ich glaube diese Differenz dadurch erklären zu können, dass Goldschmidt bei seinen Bestimmungen zu langsam erwärmt hat, da bei dem Isocarvoxim, welches sich beim Erhitzen nicht wie die genannten Substanzen zersetzt, genau derselbe Schmp. gefunden wurde.

Eucarvol.

Eine sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des rohen Hydrobromcarvols wurde unter Abkühlung mit Eis so lange mit methylalkoholischem Kali (1 Kali : 2 Alkohol) versetzt, bis keine weitere Abscheidung von Bromkalium zu bemerken war. Darauf wurde die Masse ohne langes Zögern in mit Eisstücken versetzte verdünnte Schwefelsäure gegossen, die ätherische Lösung abgehoben, letztere mit Bicarbonat gewaschen, der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel nach Zusatz von etwas Baryumcarbonat mit Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene Oel wurde darauf mit Natriumsulfat getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destillirt. Es siedete bei 210—215°, also mehr als 10° niedriger als Carvol. Da bemerkt wurde, dass sich bei der Destillation der Sdp. durch Carvacrolbildung erhöhte, wurde das Oel zur Entfernung des letzteren mit Natronlauge behandelt und im Vacuum destillirt. Es ging unter 25 mm Druck bei 104—105° über.

Das Eucarvol besitzt einen von dem Carvol ganz verschiedenen Geruch, der an Pfefferminze und Menthon erinnert. Das specifische Gewicht wurde D_4^{20} 0.948 gefunden, es ist also niedriger als das des Carvols, welches nach A. Beyer²⁾ ein specifisches Gewicht D_{20} 0.9598 besitzt.

Das Eucarvol dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nicht. Erhitzt man Eucarvol eine Stunde bis zum Sdp., so verwandelt es sich ganz und gar ohne Nebenproducte in Carvacrol, indem der Sdp. bis auf 236° steigt. Carvol verändert sich bei der gleichen Behandlung nicht.

Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{10}H_{14}O$.

Analyse: Ber. Procente: C 80.0, H 9.33.
Gef. » » 79.98, » 9.34.

Diese mit dem Carvol isomere Substanz zeigt mit methylalkoholischem Kali eine sehr schöne Reaction, weshalb ich sie Eucarvol genannt habe. Kocht man nämlich eine Spur davon mit etwa 2 ccm einer concentrirten methylalkoholischen Lösung von Kali in einem Reagenrohr ein, so färbt sich die Flüssigkeit bei einem bestimmten Grade der Concentration tief und rein blau. Die Färbung ist aber sehr unbeständig und verschwindet auf Zusatz von Wasser sofort.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1579.

²⁾ Diese Berichte 16, 1387.

Das Eucarvol verbindet sich nicht mit Bisulfit und wirkt auf Phenylhydrazin und Hydroxylamin viel langsamer ein als das Carvol.

Phenylhydrazon des Eucarvols.

Vermischt man Carvol mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin, so erstarrt die Flüssigkeit über Nacht zu einem festen Krystallkuchen. Eucarvol scheidet erst nach mehrtägigem Stehen Wassertropfen ab, nach einer Woche war die Flüssigkeit ganz dickflüssig geworden, setzte aber keine Krystalle ab.

Eucarvoxim.

Vermischt man eine alkoholische Carvöllösung mit einer berechneten Menge von Hydroxylaminlösung, welche mit salzsaurem Hydroxylamin und Bicarbonat dargestellt ist, so fällt Wasser schon nach 2—3stündigem Stehen in der Kälte krystallinisches Carvoxim aus. Bei Anwendung von Eucarvol muss die Flüssigkeit etwa eine Woche stehen, bis dieser Punkt erreicht ist. Das Eucarvoxim fällt dann in Blättchen aus, die durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser gereinigt werden können. Das Eucarvoxim ist äusserlich vom Carvoxim nicht zu unterscheiden, schmilzt aber erst bei 106°, während der Schmp. des *d*-Carvoxims bei 74° und der des *i*-Carvoxims¹⁾ bei 93° liegt.

Ausser dem Carvoxim, welches in drei verschiedenen stereoisomeren Modificationen als rechtsdrehendes, linksdrehendes und racemisches bekannt ist, liegen demnach jetzt noch zwei chemisch verschiedene isomere Carvoxime vor, nämlich das Isocarvoxim²⁾ von Goldschmidt und Kisser und das Eucarvoxim.

Dass diese drei Oxime wirklich chemisch von einander verschieden sind, geht aus der folgenden Zusammenstellung ihres Verhaltens gegen Reagentien hervor.

Carvoxim aus Carvol und Hydroxylamin. Schmp. 74°.

Isocarvoxim aus Hydrobromcarvoxim und alkoholischem Kali. Schmp. 142—143°.

Eucarvoxim aus Eucarvol und Hydroxylamin. Schmp. 106°.

1. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure: Carvoxim und Isocarvoxim geben sofort Carvol resp. Carvacrol, Eucarvoxim ist sehr beständig, nach 1/2stündigem Kochen können mit methylalkoholischem Kali Spuren von gebildetem Eucarvol nachgewiesen werden. Setzt man eine Substanz hinzu, welche leicht Hydroxylamin bindet, wie z. B. Methylnitrosoaceton, so tritt schon nach kurzem Kochen der Geruch nach Eucarvol in intensiver Weise auf.

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 245, 268 und 246, 227.

²⁾ Diese Berichte 20, 2073.

Carvoxim giebt demnach Carvol, Isocarvoxim Carvacrol, Eucarvoxim Eucarvol.

2. Concentrirte Schwefelsäure erwärmt sich mit Carvoxim und Isocarvoxim unter Bildung nicht näher untersuchter krystallisirter Substanzen, Eucarvoxim löst sich darin unverändert ohne Erwärmung.

3. Das Beckmann'sche Chromsäuregemisch¹⁾ färbt Krystalle des Carvoxims schwarz, Krystalle des Isocarvoxims und des Eucarvoxims werden nicht geschwärzt.

4. Eisenchlorid in alkoholischer Lösung färbt Eucarvoxim grün, Carvoxim und Isocarvoxim gelb.

5. Beim Einkochen mit methylalkoholischem Kali bleiben Carvoxim und Eucarvoxim unverändert, Isocarvoxim wird unter Gelbfärbung und Bildung eines Oeles vollständig zersetzt.

6. Brom giebt mit allen drei Carvoximen krystallisirende Verbindungen, welche dem Anscheine nach verschieden sind.

Hiernach ist also festgestellt, dass die drei genannten Carvoxime in chemischer Beziehung verschieden von einander sind, und demnach auch drei verschiedenen isomeren Carvolen entsprechen. Zwei von diesen, Carvol und Eucarvol, lassen sich aus ihren Oximen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure direct isoliren, das Isocarvoxim dagegen liefert bei dieser Behandlung Carvacrol. Aus diesem Verhalten kann man den Schluss ziehen, dass das Isocarvol entweder tautomer mit Carvacrol ist, oder doch sehr leicht in letzteres übergeht.

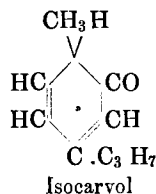
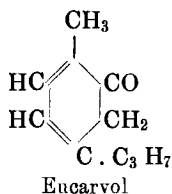
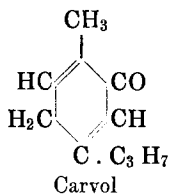
In Bezug auf die Leichtigkeit des Ueberganges in Carvacrol bilden demnach die Carvole folgende Reihe:

Carvol giebt nur durch energische Einwirkung Carvacrol.

Eucarvol geht schon beim Siedepunkt in Carvacrol über.

Isocarvol ist mit Carvacrol entweder tautomer oder verwandelt sich in dieses mit der grössten Leichtigkeit.

Aus diesen Beziehungen kann man die Formeln dieser drei Carvole mit Sicherheit ableiten, wenn man die Hypothese macht, dass keines von ihnen die semicyclische Doppelbindung^{4,8)} enthält. Es sind dann nämlich nur drei Formeln denkbar:



¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 325.

welche dem verschiedenen Verhalten derselben in Bezug auf die Leichtigkeit des Ueberganges in Carvacrol vollständig Rechnung tragen.

Zunächst soll daher untersucht werden, ob die für die Terpinolengruppe charakteristische $\Delta^{4, (8)}$ -Doppelbindung in einem der drei Carvole oder Carvoxime vorkommt. Ist diese Frage beantwortet, so wird die für die Theorie des Zusammenhanges zwischen chemischer Constitution und optischer Activität so wichtige Feststellung der Constitution des Carvols voraussichtlich keine Schwierigkeiten bereiten.

Reduction des Eucarvols.

Eucarvol verhält sich bei der Reduction mit Natrium und Alkohol genau wie Carvol, giebt aber ein anderes Dihydrocarveol, welches sich schon durch den niedrigeren Siedepunkt und den vollständig verschiedenen Geruch von ersterem unterscheidet.

Es siedet ungefähr bei $217-219^{\circ}$ corr., während der Siedepunkt des Dihydrocarveols bei 224.5° liegt. Es riecht intensiv nach Menthol. Bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch liefert es ein Keton, das nach Campher riecht und sich nicht mit Bisulfit, wohl aber mit Hydroxylamin verbindet. Diese Körper werden demnächst weiter untersucht werden.

Nachtrag zur fünften Mittheilung.

$\Delta^{4, (8)}$ -Terpen-1-ol.

Dieses Terpenol, welches bei $69-70^{\circ}$ und nicht, wie es in Folge eines Druckfehlers¹⁾ heisst, bei $>69-90^{\circ}$ schmilzt, bildet sich in reichlicher Menge bei der Darstellung des Terpenols beim Erhitzen des Terpins mit Oxalsäure oder Phosphorsäure nach Wallach. Zur Isolirung desselben verwandelt man das rohe Terpenolgemisch in das Acetat und behandelt dieses in der angegebenen Weise mit Natriumnitrit und Salzsäure, wobei das blaue Nitrosochlorid in reichlicher Menge auskrystallisirt. Das flüssige Terpenol von Schimmel zeigt dagegen bei dieser Behandlung keine Spur von Blaufärbung.

Terpinen.

Man kennt bisher kein Verfahren, um Spuren von Terpinen neben anderen Terpentinölen nachzuweisen, sowie um Terpinen aus einem Gemisch von Terpentinölen zu entfernen. Hierzu eignet sich vorzüglich das Beckmann'sche Chromsäuregemisch, aus 6 Th. Kaliumdichromat (dem man besser das Natriumdichromat substituirt), 5 Th. conc. Schwefelsäure und 30 Th. Wasser bestehend. Schüttelt man ein Terpinen enthaltendes Terpentinöl mit diesem Reagens, so scheiden sich sofort braune schmierige Flocken aus, während alle an-

¹⁾ Diese Berichte 27, 444.

deren Terpentinöle, wie Pinen, Limonen, Camphen, Terpinolen, Cineol und Pinol davon unangegriffen bleiben. Das Terpinen wird von dem Reagens schon in der Kälte vollständig zerstört, so dass es genügt, ein Gemisch mit demselben durchzuschütteln, bis keine Braunfärbung mehr eintritt, um alles Terpinen zu entfernen.

Diese Methode leistet bei der Untersuchung von Terpentinölgemischen vorzügliche Dienste, so dass ich deren Anwendung den Fachgenossen, welche sich mit solchen Untersuchungen beschäftigen, auf das Dringendste empfehlen kann.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Villiger, welcher mir auch bei dieser Untersuchung seine ausgezeichnete Unterstützung hat zu Theil werden lassen, meinen besten Dank aus.

148. Julius Tafel: Ueber das Verhalten des Natrium-superoxyds gegen Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Natriumsuperoxyd entsteht, wenn Natrium in trockner Luft verbrennt. Es hat nach den Untersuchungen von Millon und Harcourt die in der Formel NaO ausgedrückte Zusammensetzung. Fast allgemein aber wird die Formel Na_2O_2 gebraucht, weil man gewohnt ist, den Stoff als Analogon des Wasserstoffsuperoxyds aufzufassen.

Das Natriumsuperoxyd lässt, für sich erhitzt, erst bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff entweichen; aber bei Gegenwart von Wasser¹⁾ scheint ein Theil desselben ausserordentlich leicht abgespalten zu werden. Wird die Verbindung ohne weitere Vorsicht in Wasser gegeben, so tritt beträchtliche Erwärmung und stürmische Sauerstoffentwicklung ein; geschieht das Eintragen unter vorsichtiger Kühlung, so entsteht eine alkalische Lösung, welche im Allgemeinen die Reactionen einer mit Alkali versetzten Wasserstoffsuperoxyd-Lösung liefert. Auf viele organische Körper wirkt Natriumsuperoxyd sehr heftig ein, auf Eisessig geworfen ruft es eine Feuererscheinung hervor. Um so merkwürdiger erschien es mir, dass der Stoff gegen Alkohol weit indifferenter ist, ja dass ihm sogar beim Uebergiessen mit ziemlich verdünntem Alkohol und endlich auch mit alkoholischen Säuren, etwa Salzsäure, augenscheinlich kein oder nur wenig Sauerstoff entzogen wird.

¹⁾ Vgl. Schoene, Ann. d. Chem. 193, 256.