

317. Georg Wagner: Zur Oxydation cyclischer Verbindungen.

[Erste vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Im Nachfolgenden erlaube ich mir, die Ergebnisse einiger Untersuchungen, welche in meinem Laboratorium auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung, welche den eifrigsten Beistand des Hrn. Assistenten N. Mariuza genoss, seit einigen Jahren ausgeführt werden, der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Mentomenthen.

Das Ziel dieser von Tolotschko ausgeführten Untersuchung war, die Oxydation cyclischer Verbindungen in dem möglichst einfachsten Falle und nebenbei die Structur des Menthen, welche beim Beginn derselben so gut wie garnicht bekannt war, zu studiren. Erst im Laufe dieser Untersuchung erschienen die Abhandlungen von v. Baeyer, welche auf die eleganteste Weise nachwiesen, dass die Doppelbindung in diesem Menthen, wie übrigens in Betracht der von Arth, Mehrländer und Semmler aufgeklärten Structur des Menthol zu erwarten war, den Platz Δ^3 einnimmt ¹⁾. Jedoch schliessen auch diese höchst scharfsinnigen Untersuchungen v. Baeyer's nicht die Möglichkeit aus, dass das Menthen Δ^3 eine Beimengung seines Isomeren Δ^2 , wie dies aus meinen Untersuchungen, welche die Regelmässigkeit der Abspaltung von Jodwasserstoff aus den tertiären und secundären Alkyljodüren betreffen ²⁾, zu folgern war, enthält. Sollte

¹⁾ In der Nomenclatur folge ich dem Vorschlage Baeyer's (diese Berichte 27, 436), nur scheint es mir gebotener, dem Namen »Terpene« seine triviale Bedeutung, an die man sich überaus gewöhnt hat, zu reserviren, d. h. mit diesem Namen die Gruppe cyclischer Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}$, verschiedener Structur zu bezeichnen. Um dies zu erzielen, nenne ich Hexahydrocymol — Menthan, Tetrahydrocymole — Mentbene, Dihydrocymole — Menthadiene, u. s. f.

²⁾ Ich habe nämlich gefunden, dass tertiäres Amyljodür (diese Berichte 21, 1235) bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge nicht ausschliesslich Trimethyläthylen, sondern ein Gemenge dieses Kohlenwasserstoffes mit dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen giebt. Später habe ich gezeigt (»Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen«, Warschau 1888), dass Butylen aus dem secundären Butyljodür bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zwei Glycole liefert, von denen das eine, symmetrisches Dimethyläthylenglycol (21 g), bei 178—180° siedete, während das andere (ca. 2.5 g) erst bei 189—192°, also bei der Siedetemperatur des Aethyläthylenglycols (190—193°) überging und bei der Oxydation ein Gemenge von Essigsäure und Propionsäure gab. Da nun Propionsäure nur aus Aethyläthylenglycol, resp. Aethyl-

diese Folgerung begründet sein, so war bei der Oxydation des Mentho-
menthens die Bildung zweier Glycole und einer zweibasischen Säure,
 $C_{10}H_{18}O_4$, zu erwarten. Nun ist es zwar bisher nicht gelungen, diese
Erwartung zu bestätigen, dafür liefern aber auch die nachstehenden
Untersuchungen keine Beweise gegen die Richtigkeit derselben, weshalb
dieser Theil der Aufgabe in Zukunft von Neuem in Angriff genommen
werden wird.

Das für die Untersuchung nöthige Menthen wurde zuerst zu
Folge der Angabe Beckmann's¹⁾ Menthol gehe bei der Behandlung
mit concentrirter Schwefelsäure leicht in Menthen über, auf diesem
Wege darzustellen versucht. Es hat sich aber herausgestellt, dass

äthylen entstehen kann, so muss dieses letztere sich aus dem secundären
Butyljodür neben dem Hauptproducte — Dimethyläthylen — gebildet haben.
Entsprechend diesem Resultate wurde gefunden, dass Hexylen aus dem secundären
Hexyljodür aus Mannit, welches bei $66.5-68^{\circ}$ (hauptsächlich bei
 $66.5-67^{\circ}$) siedet, bei der Oxydation gleichfalls zwei Glycole liefert, von
denen das eine, Methylpropyläthylenglycol (ca. 30 g), den Sdp. $200-202^{\circ}$
hatte, während das andere (ca. 3 g) zwischen $208-212^{\circ}$ destillirte und bei
der Oxydation eine Säure gab, deren Zusammensetzung derjenigen der
Valeriansäure (gefunden 52.5 pCt. Ag; berechnet 51.67) nahe steht. Aus
diesen Befunden glaube ich folgern zu dürfen, dass die Abspaltung von
Jodwasserstoff vermittelt weingeistiger Kalilauge unter den gewöhnlich ein-
gehaltenen Bedingungen aus den Jodüren solcher secundärer und tertiärer
Alkohole, bei denen die dem Kohlenstoffatome, an welchem das Jod haftet,
benachbarten Kohlenstoffe ungleich hydrogenisirt sind, nicht ausschliesslich
in einer Richtung, wie Saytzeff's Regel voraussetzt, sondern in allen denk-
baren Richtungen, welche zur Bildung der Olefine führen können, erfolgt, so
dass besagte Regel nur die Hauptrichtung für die gewöhnlichen Bedingungen
bestimmt. Dasselbe wird wohl statthaben, wenn die bezeichneten Kohlenstoffe
gleich hydrogenisirt sind, aber Radicalen verschiedener Grösse oder Structur
angehören werden. Die mit Hexylen erlangten Resultate beweisen zugleich,
dass secundäres Hexyljodür aus Mannit dem Methylbutylcarbinol entspricht,
oder wenigstens wesentlich aus solchem Jodür besteht, denn kein anderes
Jodür normaler Structur kann neben Methylpropyläthylen ein Hexylen geben,
welches sich zu Valeriansäure oxydirt. Wenn man also der Meinung von
Combes und Le Bel (Bull. 1892, 551), nach welcher der aus dem Jodür
erhältliche Alkohol im Wesentlichen Aethylpropylcarbinol sein soll, beipflichtet,
so ist bei seiner Bildung eine Umlagerung vorauszusetzen. Mir scheint aber
eine solche nicht besonders wahrscheinlich zu sein, weil aus dem in Frage
stehenden Hexylalkohol ein Keton entsteht, welches, wie alle Methylketone,
sich sehr leicht mit Natriumbisulfit verbindet, während Aethylpropylketon
damit nur sehr schwer in Action tritt. Auch spricht nicht zu Gunsten einer
solchen der Umstand, dass A. Saytzeff und ich in einem analogen Falle
gerade die umgekehrte Umlagerung, nämlich die Umwandlung des Diäthyl-
carbinols in Methylpropylcarbinol, beobachtet haben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 358.

hierbei zwar ein fast bei der gleichen Temperatur wie Menthen siedender Kohlenwasserstoff entsteht, derselbe aber um zwei Wasserstoffatome reicher und also Hexahydrocymol ist.

Menthol löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, weshalb die Einwirkung, um tiefgreifenden Veränderungen vorzubeugen, durch Abkühlen gemässigt wurde, auf. Nach erfolgter Lösung liess man das homogene öartige dunkelrothe Product im Zimmer stehen, bis nach ca. 12 Stunden sich dasselbe in zwei Schichten getheilt hatte. Die obere farblose Schicht wurde dann abgehoben, gewaschen und nach dem Entwässern über Potasche destillirt, wobei sie sich leicht in zwei Fractionen, von denen die eine bei 168—169° (760 mm) ganz constant siedete, während die andere bei Temperaturen über 300° übergang¹⁾, trennen liess. Aus 660 g Menthol wurden ca. 130 g von der ersten und von der zweiten 195 g, also bloss um ein Drittel mehr erhalten²⁾. Die bei 168—169° siedende Fraction hatte, wie gesagt, die Zusammensetzung und Eigenschaften des Hexahydrocymols, welchen ich Menthan (Terpan nach v. Baeyer) nenne. Sie entfärbte nämlich Brom und Kaliumpermananganat erst nach langer Zeit; ist optisch inactiv; ihr D_D^{20} wurde = 0.8066 bestimmt und bei der Verbrennung wurden folgende Daten gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}$: Procente: C 86.95, H 13.05.

» » $C_{10}H_{20}$: » » 85.71, » 14.29.

Gef. Proc.: C 85.5, 85.4, 85.3, 85.4.

» » » 14.4, 14.3, 14.4, 14.15.

Menthol wird also durch concentrirte Schwefelsäure zu dem correspondirenden gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe ebenso wie, nach Berkenheim³⁾, durch Jodwasserstoff reducirt, mit dem Unterschiede, dass die erste Reaction viel leichter vor sich geht und deshalb eine bequemere Darstellungsweise des Menthans vorstellt. Neben diesem Reductionsprocesse verläuft auch der entgegengesetzte, wobei Menthol dehydratisirt und dehydrogenisirt wird und auf diese Weise Cymol, dessen Sulfosäure von Tolotschko aus der unteren Schicht der Reactionsproducte als Baryumsalz isolirt wurde, liefert.

¹⁾ Die hochsiedende Fraction gab beim systematischen Fractioniren unter 13 mm Druck zwei Verbindungen, von denen die eine bei 178—180° und die andere über 250° siedete. Diese Verbindungen werden weiter untersucht.

²⁾ Da Brühl in einer Abhandlung (diese Berichte 25, 142), welche im Laufe dieser Untersuchung erschienen ist, ebenso wie Beckmann, angiebt, concentrirte Schwefelsäure führe Menthol in Menthen über — es sollen aber von diesem Kohlenwasserstoffe selbst in der Kälte nur ganz geringe Mengen, während in der Hauptsache ein hochsiedendes Product erhalten wird, entstehen — so können wir also diese Angabe weder in der einen, noch in der anderen Hinsicht bestätigen.

³⁾ Diese Berichte 25, 688.

Nachdem die Darstellung des Menthens auf dem angegebenen Wege misslungen war, wurde dieser Kohlenwasserstoff aus Menthylchlorid bereitet. Die Darstellung des letzteren und die Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus demselben geschah ganz in derselben Weise, wie Wallach für Bornylchlorid und Borneocamphen¹⁾ vorschreibt mit der Abweichung, dass Menthylchlorid mit Anilin längere Zeit, als Bornylchlorid, erhitzt werden muss. Die Ausbeute des Menthens ist der theoretischen fast gleich, denn 185 g des Chlorids gaben 132 g des Kohlenwasserstoffes, welcher nach dem Entwässern über Natrium zwischen 166.5—168.5⁰ vollständig überging, während die Hauptfraction (104 g) bei 167—168⁰ siedete, eine Rechtsdrehung (α)_D = + 24.5 zeigte und $D_D = 0.8277$ hatte. Bei der Verbrennung wurde erhalten:

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₈.

Procente: C 86.95, H 13.05.

Gef. » » 86.65, » 13.05.

Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass je 50 g Menthen nebst 1 L Wasser und Eisstücken in eine Flasche gegeben und dann in dieselbe unter fortwährendem Schütteln auf einer Maschine einprocentige Permanganatlösung, von welcher so viel genommen war, dass auf ein Molekül ein Atom Sauerstoff zur Einwirkung kommen konnte, zugetropfelt wurde. Nach dem Erschöpfen der Reaction wurden die Manganoxycide abgesaugt und das Filtrat, nach dem Absättigen mit Kohlensäure und Potasche, der Extraction mit Aether unterworfen. Auf diese Weise lieferten 207 g Menthen ca. 70 g flüssiger, neutral reagirender Producte, welche der systematischen fractionirten Destillation unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom unterworfen wurden. Diese viel Zeit und Sorgfalt in Anspruch nehmende Operation führte schliesslich²⁾ zu zwei Hauptfractionen, von denen die eine hauptsächlich bei 104.5—105.5⁰ (13.5 mm), die andere zwischen 129.5—131.5⁰ (13 mm) siedete.

Das niedriger siedende Product ist eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und einem an Menthol erinnernden

¹⁾ Ann. d. Chem. 230, 231. Berkenheim, welcher Menthylchlorid in derselben Weise wie Tolotschko dargestellt hat, giebt an, dass neben demselben auch Menthen gebildet wird. Diese Angabe hat Tolotschko nicht bestätigt gefunden, denn bei ihm ging das Product der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Menthol nach dem Waschen und Entwässern vom ersten bis zum letzten Tropfen unter 30 mm Druck bei 108—110⁰ über. Hingegen liess sich bei der Destillation des Rohproducts unter gewöhnlichem Druck eine theilweise Abspaltung von Chlorwasserstoff und die Bildung von Menthen constatiren.

²⁾ Bei der ersten Destillation ging das Product zwischen 100—160⁰ (18—14 mm) über.

den Geschmack. Seine Zusammensetzung und Eigenschaften sind die eines Ketoalkohols, $C_{10}H_{18}O_2$; $D_4 = 0.9881$.

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 10.59.
Gef. » » 70.52, 70.70, » 10.61, 10.73.

Als ein einsäuriger Alkohol reagirt die Verbindung mit einem Molekül Carbanil. Die Reaction vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, um dieselbe aber zu beschleunigen, ist es rathsam, während 20—22 Stunden auf 70° zu erwärmen. Das entstehende Urethan ist krystallinisch und lässt sich durch Umkrystallisiren aus kaltem Benzol und hernach aus wasserhaltigem Alkohol leicht reinigen. Es beginnt bei 155° zu erweichen und schmilzt bei 157° .

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{23}O_3N$.
Procente: N 4.84.
Gef. » » 4.98, 5.33.

Hydroxylamin wirkt gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und liefert ein Oxim, welches aus Aether in mikroskopischen, anscheinend dem rhombischen System angehörigen Tafeln krystallisirt und bei 132 — 133° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{19}O_2N$.
Procente: N 7.57.
Gef. » » 7.63, 7.57.

Die von dem krystallinischen Oxim abgesaugte Mutterlauge, welche keine Krystalle mehr abschied, wurde bei 13 mm destillirt, wobei circa die Hälfte zwischen 115 — 158° überging, während der Rest bei 158 — 165° überdestillirte und fast vollständig zu denselben Krystallen, wie die ursprünglichen, erstarrte. Hiernach war die Mutterlauge ein Gemenge des Oxims mit unverändertem Ketol. Von anderen Eigenschaften dieses letzteren ist noch zu erwähnen, dass es ammoniakalische Silberlösung nur nach anhaltendem Kochen schwach und ohne Spiegelbildung reducirt.

Während wir in der soeben besprochenen Verbindung einen Ketoalkohol kennen gelernt haben, erweist sich das höher siedende Oxydationsproduct als das mit demselben correspondirende Glycol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$. Dasselbe wurde nach dem Fractioniren als eine sehr schwer bewegliche Flüssigkeit, welche bei der Analyse folgende Resultate gab, erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 69.77, H 11.63.
Gef. » » 69.42, 69.57, » 11.57, 11.58.

Nach längerem Stehen begann die Flüssigkeit Krystalle abzuschneiden, ohne aber vollständig fest zu werden. Die von der Mutterlauge abgesaugten Krystalle wurden auf poröser Thonplatte von dem anhaftenden Syrup befreit und aus Petroleumäther umkrystallisirt, wobei blendend-weiße seidenartige, zu Drusen und Sternen vereinigte Nadeln erhalten wurden. Nach schliesslichem Umkrystallisiren aus

Aether schmolzen dieselben bei $76.5-77^{\circ}$ und erwiesen sich bei der Analyse als vollkommen reines Glycol.

Gef. Procente: C 69.62, H 11.69.

Die von den Krystallen (3.1 g) abgesaugte Mutterlauge (ca. 5 g) hat ihren Siedepunkt und ihre Zusammensetzung nicht wesentlich verändert.

Gef. Procente: C 69.4, H 11.42.

Die Frage, ob in der letzteren ein isomeres Glycol oder dasselbe Glycol, welches jedoch durch eine Beimengung des Ketoalkohols an der Krystallisation verhindert wurde, enthalten war, kann vorläufig nicht beantwortet werden, denn zu parallelen Versuchen, die zu diesem Zwecke mit dem festen und dem flüssigen Glycol ausgeführt werden müssten, mangelte es Tolotschko an Material, welches von Neuem zu beschaffen ist.

Mit beiden Glycolen wurde bisher nur auf Carbanil reagirt, aber mit sehr misslichem Erfolge, da in beiden Fällen eine zähe, klebrige Masse, welche auf keinerlei Weise zum Krystallisiren zu bringen war, erhalten wurde. Zu den übrigen, weiter unten angeführten Versuchen konnte bloss das flüssige Glycol verwendet werden.

Letzteres gab beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 150° ein Product, welches keinen constanten Siedepunkt hatte und grösstentheils zwischen $145-175^{\circ}$ (19—20 mm) überdestillirte. Aus diesem Gemenge wurden dann zwei Hauptfractionen isolirt, von denen die eine bei $160-165^{\circ}$ und die andere, geringere, zwischen $165-172^{\circ}$ siedete. Die erstere gab bei der Analyse Zahlen, welche auf ein Gemenge des Diacetats mit dem Monoacetat oder mit dem Acetate eines ungesättigten Alkohols¹⁾, $C_{10}H_{17} \cdot O(C_2H_3O)$, hindeuten, während die höher siedende Fraction sich als fast reines Diacetat erwies.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{22}O_3$.

Procente: C 67.29, H 10.28.

Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$ Procente: C 65.62, H 9.38.

Gef. » » 66.96, 65.92, » 9.38, 9.31.

Aus dem Verlaufe der Acetate, welcher Essigsäure und Essigsäureanhydrid enthielt, liess sich durch Verdünnen mit Wasser eine leicht bewegliche Oelschicht abscheiden. Dieselbe wurde abgehoben, mit Wasser und Sodalösung gewaschen und dann über Natrium destillirt, wobei sie sich als ganz constant bei $179-180^{\circ}$ siedendes Terpen präsentirte.

¹⁾ Eine Probe mit Brom gab für die Entscheidung der Frage, ob hier eine ungesättigte Verbindung vorlag, keine brauchbaren Resultate, denn obwohl die Lösung in Chloroform Brom schnell entfärbte, wurde zugleich auch die Entbindung von Bromwasserstoff beobachtet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}$.

Procente: C 88.24, H 11.76.

Gef. » » 87.99, » 11.65.

Dieses Terpen hat einen an Limonen erinnernden Geruch, verbindet sich mit Brom, giebt aber damit kein festes Bromid und ist aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem von Berkenheim¹⁾ aus Menthendibromid mittelst weingeistiger Kalilauge erhaltenen Kohlenwasserstoffe, welcher nach seiner Beobachtung hauptsächlich bei 174—176° siedete, identisch.

Essigsäureanhydrid wirkt also auf das Glycol nicht nur esterificirend, sondern auch wasserentziehend ein, indem die Dehydratisation in derselben Weise wie bei dem Glycerin aus dem Dimethylallylcarbinol, welches mit Essigsäureanhydrid das Diacetin eines ungesättigten Glycols giebt, verläuft. In anderer Richtung und zwar derselben, in welcher aus α -Glycolen in der Regel Wasser abgespalten wird, lässt sich das Glycol durch Schwefelsäure dehydratisiren. Wird nämlich das Menthenglycol in Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, aufgelöst, zu der Lösung soviel Schwefelsäure hinzugegeben, dass 1 Gewichtstheil Säure auf 6 Gewichtstheile Wasser kommt, und die Lösung dann erhitzt, so trübt sich letztere und ein Oel scheidet sich ab. Dasselbe ging nach dem Entwässern zu zwei Drittheilen (2 g von 3 g) zwischen 205—209° über, hatte den für das Menthon charakteristischen Geruch und lieferte mit Hydroxylamin ein flüssiges stickstoffhaltiges Product, welches wahrscheinlich Beckmann's Linksoxim war.

Ausser diesen beiden besprochenen neutralen Producten, dem Menthenglycol und dem Ketole, wurden noch saure, und zwar dieselben, welche Arth²⁾ bei der Oxydation des Menthons gewonnen hat und deren Natur durch die Untersuchungen von Mehrländer³⁾ und Semmler⁴⁾ aufgeklärt worden ist, erhalten. Es sind dies Essigsäure, Methyladipinsäure und γ -Isobutyryl- β -methylvaleriansäure. Die Methyladipinsäure wurde als eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Wasser aber leicht lösliche krystallinische Säure erkannt. Beim ersten Schmelzen zeigte sie immer den Schmp. 93—94.5°, beim Schmelzen sofort nach dem Erstarren der vorher geschmolzenen Probe verflüssigte sie sich bei 84.5°, führte man aber die Bestimmung nicht sofort nach dem Erstarren aus, so wurde wieder der ursprüngliche Schmp. 93—94.5° beobachtet. Von dieser Eigenschaft finden wir zwar weder bei Arth, welcher den Schmp. 86—87.5° angiebt, noch bei Semmler, welcher die Temperatur 84.5° beobachtet hat, eine

¹⁾ a. a. O. ²⁾ Ann. Chim. Phys. 1886, 7.

³⁾ »Beiträge zur Kenntniss des Menthols«, Leipzig 1887.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3516.

deshalb wird sein Spaltungsproduct in dem Maasse, als es entsteht, zu der Ketonsäure oxydirt. Uebrigens ist es wahrscheinlich, dass wir auch in diesem Falle eine geringe Menge eines solchen Products unter den Händen hatten, denn als einmal das gesammte Oxydationsproduct vor der Entfernung der Manganoxyde destillirt wurde, erhielten wir einen Vorlauf, welcher ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirte.

Pinol und Pinen.

Nach Wallach¹⁾ geht Pinol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Terebinsäure über, während Pinolglycol unter dem Einflusse desselben Oxydationsmittels Terpenylsäure liefert. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen, von denen meiner Ansicht nach die zweite als das Oxydationsproduct der ersteren betrachtet werden musste, schien mir einer Aufklärung bedürftig zu sein und deshalb habe ich Slawinski veranlasst, die Oxydation des Pinols unter den in meinem Laboratorium für die ungesättigten Verbindungen ausgearbeiteten Bedingungen, d. h. durch einprocentige Permanganatlösung in der Kälte zu studiren.

Das nöthige Pinol wurde nach Wallach's Methode²⁾ aus dem Bromid des festen Terpeneols (von Schimmel & Co.) bereitet und siedete ganz constant bei 183—184°, während Wallach den Sdp. 183—185° anführt. Zum ersten Oxydationsversuche wurde vom Permanganat nur soviel genommen, dass auf 1 Molekül Pinol 1 Atom Sauerstoff zur Einwirkung gelangen konnte, und ging das Pinol bei demselben fast quantitativ in das Glycol, welches in gewöhnlicher Weise aus den Oxydationsproducten sich extrahiren liess, über. Das Glycol scheint nach der Mittheilung des Hern. Morosewitz, welchem wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank auszusprechen für eine angenehme Pflicht halten, dimorph zu sein, denn es krystallisirt aus Aether und Essigester in rhombischen Prismen mit untergeordneter Pyramide, welche bei 126—127° schmelzen, aus Wasser aber in tafelfartigen Krystallen des monoklinen Systems (wobei die Ebene der optischen Axen und die Bisectrix fast senkrecht auf der Basis (oP) stehen) deren Schmelzpunkt bei 128—129° gefunden wurde, während nach Wallach das auf andere Weise dar-

1) Ann. d. Chem. 257, 217; diese Berichte 24, 1551.

2) Ann. d. Chem. 277, 115. Es hat sich gezeigt, dass wenn man das nach dieser Methode gewonnene Rohpinol direct unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt, es Wasser abgiebt und in Cymol (Sip. 176°) übergeht. Deshalb wurde bei den nachfolgenden Darstellungen die Fractionirung des Rohproducts unter vermindertem Luftdruck vorgenommen, wobei Pinol bei 76—77° (14 mm) überging.

gestellte Pinolglycol aus Wasser in derben bei 125° schmelzenden Krystallen gewonnen wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_3$.

Procente: C 64.51, H 9.67.

Gef. » » 64.35, 64.37, » 9.98, 9.82.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wandelt sich das Glycol in den correspondirenden Essigester um.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O(COCH_3)_2$.

Procente: C 62.22, H 8.15.

Gef. » » 61.60, 62.06, 61.70, » 8.30, 8.24.

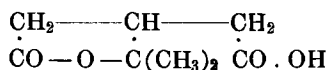
Dieses Diacetat ist ein dickflüssiges Liquidum, welches in den festen Zustand überzuführen uns bisher nicht gelungen ist und welches unter 17 mm Druck bei $166-167^{\circ}$ ganz constant siedete, während der Ester des von Wallach dargestellten Glycols bei 13 mm bei 127° , also um circa 35° (auf den gleichen Druck reducirt) niedriger siedete und beim Abkühlen erstarrte. Diese auffallende Verschiedenheit bewog uns, das Diacetat noch einmal darzustellen, aber das Resultat war dasselbe — der neu dargestellte Ester siedete unter 23 mm Druck bei $171.5-172.5^{\circ}$. Diese Verschiedenheit in den Eigenschaften beider Glycole und ihrer Acetate, welche doch structuridentisch sein müssen, beruht vielleicht auf der Stereoisomerie der Pinole, denn das Pinol, aus welchem Wallach sein Glycol gewonnen hatte, entstammte einer anderen Quelle, als das zu unseren Versuchen verwendete.

Da bei dem soeben beschriebenen Oxydationsversuche von den Säuren bloss Spuren entstanden waren, diese aber ein grosses Interesse in Anspruch nahmen, so wurde die Oxydation mit der dreifachen Quantität Permanganat wiederholt. Nach dem Absaugen der Manganoxye und nach dem Absättigen des Filtrats mit Kohlensäure wurde letzteres diesmal der Destillation unterworfen, bis circa 400 ccm Flüssigkeit übrig blieben. Das Destillat hatte einen sehr angenehmen Geruch und wurde, um die wohlriechende Verbindung zu isoliren, von Neuem destillirt, wobei diese sich in dem Vorlaufe ansammelte. Der wässrige Vorlauf reducirte sehr energisch ammoniakalische Silberlösung unter prächtiger Spiegelbildung und gab mit Fuchsinlösung eine intensive Färbung, enthielt aber so wenig von der mit diesen Eigenschaften ausgestatteten Verbindung, dass jegliche weitere Untersuchung unmöglich erschien. Der übrige Theil des Destillats wurde mit Potasche gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt, wobei letzterer wiederum nur eine sehr geringe Menge einer ebenfalls wohlriechenden öligen Substanz zurückliess. Nach einiger Zeit begann dieselbe zu krystallisiren, wurde aber nicht vollkommen fest. Die Krystalle erwiesen sich als Pinolglycol, während die wohlriechende ölartige Mutterlauge vorläufig nicht weiter untersucht wurde. Wir wissen bloss, dass sie ammoniakalische Silberlösung nicht reducirt und

deshalb also, wie auch dem Geruche nach, von der Substanz im Vorlaufe verschieden ist. Die Hauptmenge des Glycols war in dem Destillationsrückstande enthalten. Dieser Rückstand wurde mit Potasche versetzt und dann mehrere Male mit Alkohol ausgeschüttelt. Die alkoholischen Extractionsrückstände wurden wiederholt mit Aether bearbeitet, bis auf diese Weise die gesammte Menge des Glycols entfernt war. Der vom Aether nicht aufgenommene Rest bestand aus den Salzen organischer Säuren, welche durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether extrahirt wurden. Nach dem Verdunsten des Aethers restirte ein dickes Oel, welches nach einiger Zeit eine verhältnissmässig geringe Menge von Krystallen absetzte. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge (A) abgesaugt und aus heissem Wasser partiell umkrystallisirt, wobei die zuerst angeschossenen Krystalle bei 174—175° schmolzen und den für die krystallinische Terebinsäure charakteristischen Habitus hatten. Die wässrige Lösung, aus welcher diese Krystalle ausgefallen waren, wurde eingeengt und lieferte ein Gemenge von Terebinsäure und einer anderen viel niedriger schmelzenden Säure, welche in Blättern krystallisirte. Die Mutterlauge (A) wurde in einer flachen Schale im Zimmer stehen gelassen, bis sie nach und nach fast vollkommen erstarrte. Die erstarrte Säure wurde auf poröser Thonplatte von etwas anhaftendem Oel befreit und in Wasser, von welchem sie äusserst leicht aufgenommen wurde, gelöst. Die wässrige Lösung setzte nach dem Einengen grosse trikline Krystalle der bei 57° schmelzenden Terpenylsäure ab. Diese Krystalle verwitterten im Exsiccator, wobei ihr Schmelzpunkt nach und nach, zuletzt nach dem Trocknen bei circa 70° auf 90° stieg, und hatten überhaupt, wie man sieht, alle für die Terpenylsäure charakteristischen Merkmale. Die Terpenylsäure ist das bei Weitem überwiegende Hauptproduct, während von der Terebinsäure nur ganz geringe Mengen entstanden waren.

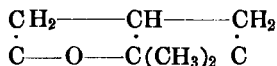
Auf diese Weise ist als bewiesen zu betrachten, dass Pinol zuerst zu dem correspondirenden Glycol, welches dann weiter durch einige Zwischenproducte (die wohlriechenden Verbindungen) passirend in Terpenylsäure und eine geringe Menge Terebinsäure übergeht, oxydirt wird. Diese wichtige Thatsache, d. h. die Entstehung der Terpenylsäure aus Pinol unter äusserst gemässigten Oxydationsbedingungen, bei welchen noch niemals Umlagerungen wahrgenommen worden sind, giebt das Mittel, die Constitution des Pinols zu bestimmen.

Schryver¹⁾ hat nämlich, wie bekannt, vor Kurzem nachgewiesen, dass die Terpenylsäure das Lacton der Oxyisopropylglutarsäure von der Structur



¹⁾ Chem. Soc. 1893, 1327.

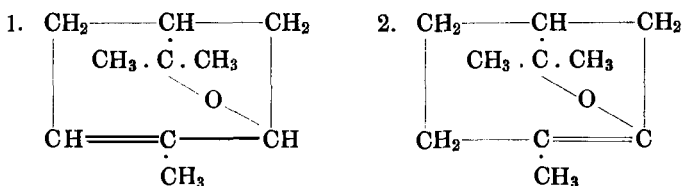
ist. Da nun diese Säure unter den genannten Bedingungen aus Pinol entsteht, ist man berechtigt, die Atomgruppe



in dem Pinol fertig gebildet voraussetzen, und zwar mit um so grösserem Recht, da Pinol den scharf ausgeprägten Charakter eines γ -Oxyds hat. Es bleibt dann nur noch die Frage zu erörtern, auf welche Weise mit dieser Gruppe der Rest

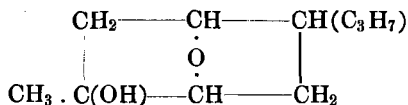


verknüpft ist. Dabei sind zwei Möglichkeiten vorhanden, die in den nachfolgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



Die zweite Formel wird, wie wir weiter unten sehen werden, ausgeschlossen und es bleibt also nur die erste.

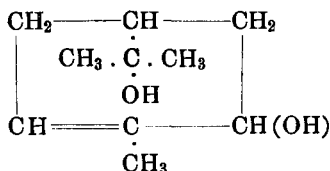
Pinol entsteht bekanntlich durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf die Verbindung, welche Sobrero bei der Oxydation des Terpentinsöls mit Sauerstoff im Sonnenlicht gewonnen hat. Auf diese in Vergessenheit gerathene Verbindung habe ich durch meine Untersuchungen, welche die Bildung mehrsauriger Alkohole aus den ungesättigten Verbindungen betreffen, zuerst die Aufmerksamkeit der Fachgenossen gelenkt und sie als ein Glycol angesprochen¹⁾, was zu erwähnen weder Wallach noch Armstrong, welche sich später mit derselben beschäftigten, für nützlich gehalten haben. Nach Wallach's Meinung soll sie hingegen Pinolhydrat, d. h. eine gesättigte Verbindung, welche ein Oxyd und einsauriger Alkohol ist, sein.



Die Gründe, welche Wallach bewegen, diese Ansicht als die wahrscheinlichere anzunehmen, bestehen darin, dass Pinolhydrat auch aus Pinol durch Anlagerung von Bromwasserstoff und darauffolgende Ersetzung des Broms durch Hydroxyl gewonnen werden kann, wobei nach Wallach wahrscheinlicher ist, dass Bromwasserstoff sich an die Aethylenbindung addirt. Mir dagegen schien es nach dem jetzigen

¹⁾ Diese Berichte 21, 1237.

Standpunkte unserer Kenntnisse wahrscheinlicher, die Verbindung von Sobrero als ein Glycol anzusprechen¹⁾, und zwar als ein γ -Glycol, denn solche haben, wie Lipp²⁾ gezeigt, die Fähigkeit, unter dem Einflusse verdünnter Säuren leicht in die correspondirenden Oxyde überzugehen. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, müsste dem Sobrerol, wenn man für Pinol die Formel I adoptirt, die Structur



zukommen. Es müsste also, entgegengesetzt der Ansicht Wallach's, eine ungesättigte Verbindung sein und als solche sich leicht durch Permanganat zu einem viersäurigen Alkohol oxydiren lassen. In der Absicht, diese Voraussetzung zu controliren, habe ich Ginzberg veranlasst, die Oxydation des Sobrerols auszuführen.

Zur Reaction wurden 0.7 g der nach der Vorschrift Sobrero's aus französischem Terpentingöl gewonnenen Verbindung (Schmp. ca. 148°) in Wasser gelöst und zu der mit Eis gekühlten Lösung 43 g 1 procentige Permanganatlösung zugetropft. Die Oxydation verlief zunehmend leicht, wie eben bei ungesättigten Alkoholen die Regel ist, und ebenso, wie bei diesen, haben sich nach erschöpfter Einwirkung nicht hellbraune, wie bei Kohlenwasserstoffen, sondern schwarze Oxyde abgesetzt. Nach dem Entfernen der letzteren wurde das Filtrat mit Potasche vorsichtig übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess eine dickflüssige Substanz, welche bald erstarrte. Um etwaige Beimengungen zu entfernen, wurde die Substanz von Neuem in reinem Aether, von welchem sie äusserst schwer aufgenommen wird, gelöst und die erste Extraction von der Untersuchung ausgeschlossen. Die nachfolgenden ergaben eine vollkommen neutrale Verbindung, welche sich in Alkohol leicht löste und aus dem letzteren als ein in zu Büscheln vereinigten Nadelchen erstarrendes Oel ausschied. Diese Nadeln schmelzen ganz constant bei 155.5—156°. Schon die ungemaine Schwerlöslichkeit in Aether und die übrigen Eigenschaften der Verbindung weisen darauf hin, dass hier ein viersäuriger Alkohol vorlag, und die Analyse hat diese Schlussfolgerung bestätigt, wenn auch bei der geringen Quantität des Materials und seiner Hygroskopicität nicht vollkommen gute Resultate erzielt wurden.

¹⁾ Eine Zeitlang pflichtete auch ich Wallach's Ansicht bei (loc. cit. 24, 2187).

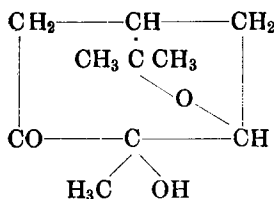
²⁾ loc. cit. 22, 2567.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_4$.

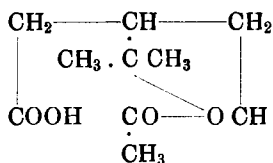
Procente: C 58.82, H 9.8.

Gef. » » 58.12, » 9.7.

Dieser viersäurige Alkohol ist mit dem Limonetrin¹⁾ (Schmelzpunkt 191.5—192°) und mit einem zweiten neulich von Godlewski in meinem Laboratorium neben dem letzteren bei der Oxydation des Carvens gewonnenen (Schmp. 120—121°)²⁾ isomer. Seine Bildung beweist erstens die Richtigkeit der Voraussetzung, Sobrerol sei ein ungesättigtes Glycol, denn eine cyclische ungesättigte Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ kann nur ein solches sein, und zweitens, dass für das Pinol die erste Formel gültig ist, weil nur diese mit der Bildung eines vieratomigen Alkohols verträglich ist, während die zweite zu einer Verbindung mit drei Sauerstoffatomen führen müsste. Die nun festgestellte Formel des Pinols giebt einen ganz natürlichen Aufschluss über sein Verhalten bei der Oxydation. Das aus dem Pinol in erster Phase entstehende Glycol geht in das Ketol



über, welches durch hydrolytische Spaltung und Oxydation in die Ketosäure



verwandelt wird. Letztere, weil sie vermuthlich sehr leicht oxydabel ist³⁾, oxydirt sich, wie ein Keton mit solcher Structur sich oxydiren muss, zu Terpenylsäure und Essigsäure. Andererseits oxydirt sich das Ketol vor der Hydrolyse nach den Regeln der Ketone, d. h. es

¹⁾ Diese Berichte 23, 2315.

²⁾ Bei der Analyse dieser mit Hydroxylamin nicht reagirenden Verbindung wurde erhalten C 58.68 und 58.48, H 9.9 und 9.86; berechnet C 58.48 und H 9.8. Das neben den Alkoholen entstehende Oel (loc. cit.) giebt mit Hydroxylamin eine noch nicht fest gewordene stickstoffhaltige Verbindung. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

³⁾ Wir werden uns bemühen, die Bildung dieser Säure zu constatiren, wie auch überhaupt die Oxydationsproducte des Pinols eingehend studiren.

wird die dem Carbonyl benachbarte Methylengruppe vom Sauerstoff angegriffen, wodurch, durch darauffolgende hydrolytische Spaltung und Oxydation, Terebinsäure und Pyrotraubensäure resp. Essigsäure und Kohlensäure entstehen. Da die von Wallach eingehaltenen Oxydationsbedingungen von den unsrigen stark abwichen, darf es nicht wundern, dass bei ihm die Oxydation nur oder hauptsächlich in der zweiten Richtung verlief. Auch ist es, wie gesagt, leicht möglich, dass das Pinol, welches Wallach oxydirt hat, stereoisomer mit dem unsrigen ist.

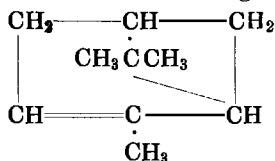
Ist nun, wie wir gesehen haben, Sobrerol ein Glycol, so muss, weil Sobrerol identisch mit Pinolhydrat ist, angenommen werden, dass die Anlagerung von Bromwasserstoff an Pinol in der Weise vor sich geht, dass dabei die Oxydbindung gesprengt wird, die Aethylenbindung aber intact bleibt. Obwohl diese Auffassung auf keinerlei Widersprüche stösst, da Lipp gezeigt hat, dass gerade Bromwasserstoff die γ -Oxydbindung leicht spaltet, und nach Wallach Pinolhydrat Terpenylsäure giebt, habe ich dennoch Ginzberg veranlasst, auch die Oxydation des Pinolhydrats, welches nach Wallach's Methode aus dem Pinol gewonnen war und den Schmelzpunkt 131° hatte, auszuführen. Diese Oxydation verlief in ganz derselben Weise, wie die des Sobrerols und lieferte einen viersäurigen Alkohol, welcher bei sonst gleichen Eigenschaften (Krystallform ist noch nicht bestimmt) einen niedrigeren Schmelzpunkt ($153-154^{\circ}$) hatte; jedoch ist diese Schmelzpunktbestimmung künftig noch zu wiederholen.

Es fragt sich nun, wie Sobrerol, wenn es ein γ -Glycol ist, aus dem Pinen entstehen kann und welche Formel dem letzteren zukommt. Da Sobrerol ebenso wie Pinen eine Aethylenbindung enthält und da ein γ -Glycol nicht durch Lösung einer Aethylenbindung entstehen kann, so erscheint es wahrscheinlich, dass bei der Umwandlung des Pinen in das Glycol die Aethylenbindung intact bleibt, hingegen aber eine einfache gelöst wird. Es ist nun bekannt, dass im Pinen eine einfache Bindung unter dem Einflusse wässriger Säuren wirklich leicht gespalten wird, indem es in Terpeneol übergeht. Nun entstehen aber bei der Oxydation des Terpentins durch den Sauerstoff im Sonnenlichte beträchtliche Quantitäten von Säuren, und es sind also dabei die Bedingungen zur Lösung der einfachen Bindung gegeben ¹⁾, dieselbe erfolgt hier aber nicht durch einfache Wasseranlagerung, sondern fällt mit einem Oxydationsprocesse zusammen,

¹⁾ Dass hierbei hydrolytische Spaltung einfacher Bindung vor sich geht, beweist die Entstehung geringer Mengen Terpene, welche wir constatirt haben. Andererseits gab ein Versuch, bei welchem dem Wasser Kalihydrat zugesetzt war, kein Sobrerol, obwohl die Sauerstoffabsorption nicht weniger lebhaft als ohne diese Zugabe verlief.

weshalb sich an die in Freiheit gesetzten Valenzen Hydroxyle anlagern. Dass hierbei die Aethylenbindung intact bleibt, darf nicht wundern, denn nicht alle Oxydationsmittel wirken leicht auf dieselben ein. So habe ich z. B. beobachtet, dass Trimethyläthylen, welches vom Permanganat so ausnehmend leicht in das correspondirende Glycol umgewandelt wird, vom concentrirten Chromsäuregemisch, welches gewöhnlich die einfache Kohlenstoffbindung leicht spaltet, so z. B. bei der Oxydation der Ketone, bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen wird¹⁾.

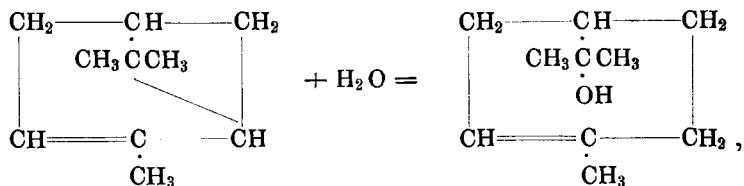
Wenn man nun die gemachten Schlussfolgerungen für berechnete ansieht, so kann dem Pinen nur die nachfolgende Formel zukommen:



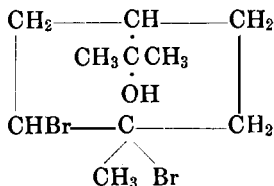
¹⁾ An dieser Stelle halte ich mich für verpflichtet, auf den Vorwurf, den mir Hr. Wallach (Ann. d. Chem. 277, 116) macht, seine Hypothese betreffend der Bildung des Sobrerols mit Unrecht kritisirt zu haben, zu antworten. Die Interpretation, die Hr. Wallach in diesen Berichten (24, 1552) darlegt und die also lautet: »Die Entstehung des Pinols muss man sich wohl so denken, dass bei sehr gemässiger Oxydation Pinen zunächst unter Lösung der Aethylenbindung Wasser addirt. Dadurch wird diese Stelle vor weiteren Angriffen der Oxydation geschützt. Nun erfolgt eine Lösung der Diagonalbindung unter Einschiebung eines Atoms Sauerstoff und Bildung von Pinolhydrat«, schien mir unwahrscheinlich zu sein, weil die Einschiebung oder Anlagerung von Sauerstoffatomen in keinem einzigen Falle beobachtet wurde. Es bilden sich bei der Oxydation in Gegenwart von Wasser als erste Producte in der Regel Hydroxyde und keine Oxyde, wie dies die gesammte Erfahrung lehrt. Ich kann deshalb meine Kritik für keine unrechte halten. Jetzt stellt Hr. Wallach eine neue Hypothese auf, indem er bei der Bildung des Sobrerols die intermediäre Entstehung des Terpeneols voraussetzt. Merkwürdiger Weise sieht er in dieser neuen Voraussetzung eine Stütze der früheren Ansicht, obwohl es schwer einzusehen ist, auf welche Weise die Bildung von Terpeneol eine Anlagerung von Wasser an die Aethylenbindung in der ersten Phase der Sobrerolbildung bestätigen kann. Auf die von Hrn. Wallach vorgebrachte Kritik meiner früheren Pinenformel (Ann. d. Chem. 268, 214) einzugehen, halte ich für unnöthig, weil ich selbst diese Formel aufgegeben habe; aber, wie man sieht, nicht aus den von Wallach citirten Gründen. Ich kann aber nicht umhin zu bemerken, dass Hr. Wallach die Uebergänge zum Cymol, welche gegen meine Formel sprechen sollen, ein Mal durch Entstehung von Diagonalbindungen (beim Pinenbromid), ein anderes Mal (beim Trioxyhexahydrocymol, welches er nach meiner Methode aus Terpeneol dargestellt hat) durch Entstehung von Methylenebindungen versinnlicht. Hiernach darf man wohl fragen, ob denn diese Reaction so aufgeklärt ist, dass sie als Stütze bei den Constitutionsbestimmungen dienen kann.

und mit einer solchen stimmen auch die freilich noch nicht endgültigen Resultate, welche aus der von Mariuza ausgeführten Untersuchung der vermittelst des Permanganats unter unseren Bedingungen erhaltenen Oxydationsproducte des französischen Terpentinsöls sich ergeben, überein. Diese mit grossen Schwierigkeiten verknüpfte Untersuchung, von welcher später die Rede sein wird, hat gezeigt, dass bei der Oxydation mit Permanganat, also in schwach alkalischem Medium, ganz im Gegensatze zu den Processen, welche sich an der Bildung des Sobrerols betheiligen, im Pinen zuerst nur die Aethylenbindung angegriffen wird und die Spaltung einfacher Bindungen, wie gewöhnlich, bloss zwischen oxydirten Kohlenstoffen erfolgt, weshalb weder Terpenylsäure noch Terebinsäure, d. h. die Hauptproducte der Oxydation in sauren Medien entstehen.

Aber kehren wir zum Pinol zurück. Dieses Oxyd entsteht bekanntlich nicht nur aus Sobrerol, sondern auch durch Einwirkung weingeistiger Kalilauge auf das Bromid des festen Terpeneols. Diese Entstehung lässt sich nun in einfachster Weise interpretiren, wenn man für das feste Terpeneol diejenige Formel, welche sich aus meiner Pinenformel ableitet, annimmt.



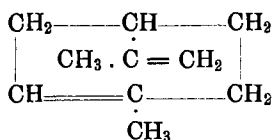
denn es kommt dann dem Bromid die Structur



zu. In dieser Formel stehen ein Bromatom und ein Hydroxyl in γ -Stellung einander gegenüber und deshalb führt die Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff zu dem γ -Oxyde, während bei der Bildung des anderen Bromwasserstoffmoleküls sich der Wasserstoff der dem in tertiärer Stellung befindlichen Bromatom benachbarten Methylene-Gruppe betheiligt, auf welche Weise wir zu der ursprünglichen Pinolformel gelangen.

Die für das feste Terpeneol abgeleitete Formel widerspricht zwar der von Baeyer realisirten Umwandlung desselben in tertiäres Menthol, aber ich kann nicht für bewiesen halten, dass bei diesem Uebergange jede Möglichkeit einer Isomerisation ausgeschlossen ist. Man braucht

sich nur daran zu erinnern, dass Kondakow¹⁾ aus dem Jodanhydrid des Methylisopropylcarbinols und Natriumäthylat den Aethyltertiärbutyläther erhalten hat. Andererseits erscheint die neue Terpeneolformel wahrscheinlicher als die alte aus folgenden Gründen: 1) Terpin wäre dann nicht ein γ - sondern ein δ -Glycol und mit dieser Ansicht stimmen die Eigenschaften des Terpins besser als mit der üblichen überein, denn Terpin giebt bei der Dehydratation wenig Cineol, aber leicht Terpeneol, während ein γ -Glycol hauptsächlich das Oxyd liefern müsste. 2) Die Entstehung des Dipentens aus dem festen Terpeneol würde in diesem Falle nicht zu einer Formel, welche Baeyer zu der Annahme zwingt, es gebe optisch active Verbindungen, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, sondern zu einer solchen führen, welche ganz im Gegentheil sowohl die optische Activität des Limonens, als auch die Inactivität seines Dihydrobromids und des Terpins erklärt und die Uebergänge von dem Limonen resp. Dipenten zu dem Dihydrobromid, sowie aus diesem zu dem Terpin, als auch die umgekehrten Uebergänge vom Terpin zu dem Dihydrobromid und Dipenten als ganz einfache vorstellt. Es ist dies nämlich die Formel



Man braucht nur anzunehmen, dass bei der Wasserabspaltung aus dem festen Terpeneol das Wasserstoffatom nicht nur von dem weniger hydrogenisirten benachbarten Kohlenstoffatom, wodurch Terpinolen entsteht, sondern auch von dem wasserstoffreicheren abgespalten werden kann. Diese Annahme stösst aber auf keinerlei Schwierigkeiten, wenn man meine im Anfange dieser Abhandlung angeführten Versuche, welche die zweifache Art der Jodwasserstoffabspaltung aus den Jodüren secundärer und tertiärer Alkohole betreffen, berücksichtigt und sich daran erinnert, dass Eltekoff die Entstehung beträchtlicher Mengen des unsymmetrischen Methyläthyläthylens bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf den tertiären Amylalkohol nachgewiesen hat. Hingegen stimmt die neue Dipentenformel anscheinend nicht mit der in meinem Laboratorium gemachten Beobachtung von Archangelsky, dass bei der Oxydation des Carvens Terebinsäure entsteht, überein. Diese Säure wurde aber nur in einer sehr geringen Quantität (aus 60 g zur Oxydation verwendeten Carvens bloss einige Decigramme) erhalten und ist daher nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, diese Säure sei auf Kosten einer Beimengung zu dem Carven entstanden. Ich will auch nicht mit Schweigen übergehen, dass diese neue Formel

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 19, 300.

keine einfache Interpretation der Umwandlung des Limonens in das Carvoxim darbietet, aber es ist hervorzuheben, dass diese Reaction noch vollkommen unaufgeklärt ist und man wohl eher berechtigt ist, an der Einfachheit der bei derselben statthabenden Uebergänge, als an der Ursache der optischen Activität organischer Verbindungen zu zweifeln.

Zur nächsten Sitzung werde ich über die von Mariuza erhaltenen Oxydationsproducte des Pinens, über welche zum Theil bereits auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Moskau kurz berichtet wurde, und über die Resultate, welche Majewski beim Studium der Oxydationsproducte des Borneocampbens erhalten hat, Mittheilung machen. Diese beiden Untersuchungen, wie auch die in vorliegender Abhandlung angeführten, werden fortgesetzt.

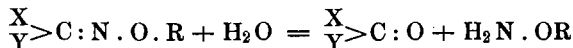
Warschau, $\frac{8.}{20.}$ Juni 1894.

318. A. Werner: Ueber Dinitrophenyläther von Oximen.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Die Darstellung aromatisch substituierter Hydroxylamine, d. h. von Verbindungen, die den Formeln $\text{HO.NH.C}_6\text{H}_5$ und $\text{H}_2\text{N.O.C}_6\text{H}_5$ entsprechen würden, bietet Interesse und ist deshalb schon öfters versucht worden. Bei der Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen hoffte ich zu Körpern zu gelangen, welche nach der zweiten Formel zusammengesetzt gewesen wären.

Die erhaltenen Substanzen sind Dinitrophenyläther von Oximen, entsprechen also der allgemeinen Formel $\text{X} > \text{C} : \text{N} . \text{O} . \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$. Dieselben sollten nach der, den Oximäthern charakteristischen Spaltungsreaction



bei der Einwirkung von Säuren den Dinitrophenyläther des Hydroxylamins, $\text{H}_2\text{N.O.C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$, als Spaltungsproduct erzeugen.

Dies ist jedoch an der Beständigkeit der Dinitrophenyläther, die sich gegen die spaltende Wirkung, sogar kochender Säuren, fast indifferent verhalten, wie im Folgenden gezeigt werden wird, gescheitert.

Es ist schon in zahlreichen Fällen darauf hingewiesen worden, dass die Ortho- und Parastellung von Nitrogruppen die Reactionsfähigkeit der Halogensubstituenten des aromatischen Kernes bedeutend erhöhen.