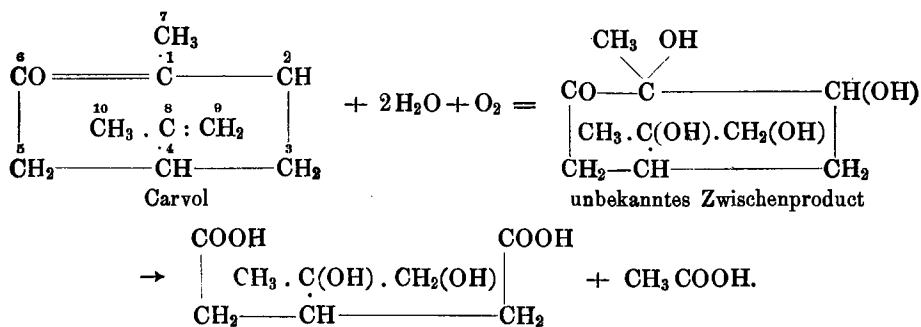


### 425. Georg Wagner: Zur Oxydation cyclischer Verbindungen.

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

(Eingeg. am 6. Juli.)

Am Schlusse meiner ersten, unter diesem Titel erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> wies ich darauf hin, dass die neue Dipentenformel mit den meisten bekannten Thatsachen im Einklange steht, dass sie aber keine einfache Erklärung für den Uebergang in das Carvoxim gestattet. Letzteres ist nun nicht richtig; auch dieser Uebergang ist leicht erklärlich, da Best<sup>2)</sup> kürzlich gezeigt hat, dass Carvol mit Kaliumpermanganat eine Oxyterpenylsäure, welche in ein Dilacton überzugehen befähigt ist, liefert und da die Bildung einer solchen Säure aus Carvol unter den von Best eingehaltenen Bedingungen nur dann als ein regelrecht verlaufender Process erscheint, wenn man dem letzteren die folgende, dem Dipenten entsprechende Structur<sup>3)</sup> beilegt:



Man sieht hieraus zugleich, dass der Oxydiaterpensäure nicht die von Best vorgeschlagene Formel einer  $\alpha$ - $\gamma$ , sondern einer  $\gamma$ - $\delta$ -Dioxyisopropylglutarsäure<sup>4)</sup>, aus welcher die Entstehung des Dilactons gleichfalls leicht begreiflich ist, zukommen kann.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der neuen Carvolformel finden wir in den Resultaten, welche Wallach<sup>5)</sup> bei der Oxydation des aus Carvol durch Reduction entstehenden Dihydro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1636.

<sup>2)</sup> Daselbst 27, 1218.

<sup>3)</sup> Die Umwandlung eines so construirten Carvols in Carvacrol ist durch successive Wasseranlagerung und Abspaltung, wobei als Zwischenproduct ein Carvol mit  $\Delta^{4(9)}$  (Eucarvol?) entstehen kann, leicht verständlich.

<sup>4)</sup> Eine  $\alpha$ - $\gamma$ -Dioxyisopropylglutarsäure müsste sich leicht zu Terebinsäure oxydiren; letztere ist aber weder von Best, noch von Wallach unter den Oxydationsproducten des Carvols aufgefunden worden.

<sup>5)</sup> Ann d Chem 277, 151.

carveols erlangt hat. Das Oxydationsproduct, welches er nicht näher untersucht hat, giebt nämlich nach ihm bei der Dehydratation kein Cymol, sondern ein Oxyd von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$ , welches mit Nitrosylchlorid ein tiefblaues Product liefert. Ein solches Verhalten des Oxydationsproducts lässt sich aber nur dann leicht erklären, wenn man annimmt, dass dem Dihydrocarveol die angeführte Carvolfornel, in welcher das Carbonyl und die Aethylenbindung  $\Delta^1$  reducirt sind, zukommt, dass also das Oxydationsproduct, nach v. Baeyer's Nomenclatur, Terpan (1.8.9) triol ist und dass in dem Oxyde der Sauerstoff die Kohlenstoffatome 6 und 9 verbindet, während die Aethylenbindung den Platz  $\Delta^{(8)}$  einnimmt.

Nachdem ich auf diese Weise dargethan zu haben glaube, dass die neue Dipentenformel mit allen gut bekannten Thatsachen übereinstimmt, gehe ich zu den Resultaten über, welche Mariuza beim Studium der Oxydationsproducte des französischen Terpentins von Schimmel & Co. (Sdp. 157—159°) erlangt hat. Die Oxydation wurde in derselben Weise, wie die des Menthens<sup>1)</sup>, ausgeführt, wobei aus je 50 g des zur Reaction genommenen Terpentins durchschnittlich 15 g neutraler Producte sich extrahiren liessen. Die Trennung der letzteren geschah durch fleissiges fractionirtes Destilliren unter vermindertem Druck in Kohlensäureatmosphäre und führte zu zwei Hauptfractionen, von denen bei 14 mm die eine bei 122—124° und die andere bei 145—147°, oder unter 21 mm bei 130—132° und bei 150—152° siedete. Die höher siedende Fraction gab bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr Resultate, welche mit der Zusammensetzung des erwarteten Pinenglycols gut übereinstimmen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O_2$ .

	Procente C	70.59,	H	10.59.
Gef.	»	» 70.59, 70.37,	»	10.54, 10.65.

Dementsprechend reagirt sie auch mit Carbanil und liefert ein stickstoffhaltiges Product. Letzteres ist jedoch, ebenso wie das Urethan aus Menthenglycol, eine zähe, klebrige Masse, die in den krystallinischen Zustand überzuführen, bisher auf keinerlei Weise gelungen ist. Gleichfalls übereinstimmend mit der Auffassung des in Rede stehenden Untersuchungsobjects als Pinenglycol lässt es sich leicht dehydratisiren. Löst man nämlich dasselbe in Wasser auf, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und erhitzt dann bis zum Sieden, so trübt sich die Lösung und in die Vorlage geht ein angenehm riechendes Oel über. Letzteres destillirte nach dem Entwässern zwischen 180—220°, hauptsächlich aber bei 180—190° über. Dieses Hauptproduct absorbirte in ätherischer Lösung energisch Brom und gab ein festes Product, welches nach dem Absaugen und Umkrystalli-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1639.

siren in grossen, für das Pinolbromid so charakteristischen Krystallen (Schmp. 92—93°) gewonnen wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}OBr_2$ .

Procente: Br 51.26.

Gef. » » 51.1.

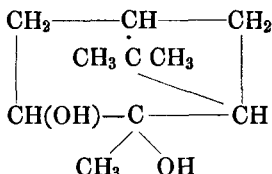
Das Hauptproduct bestand also aus Pinol. Die höher siedende Nebenfraction reagirte dagegen mit Hydroxylamin und gab ein festes Oxim, welches aber wegen der geringen Menge, in welcher es entstanden war, vorläufig nicht eingehender untersucht werden konnte. Ausser diesen beiden Dehydratationsproducten war noch ein drittes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges entstanden. Letzteres wurde aus dem Destillationsrückstande mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Umkrystallisiren in der Form quadratischer Tafeln vom Schmelzpunkt 191—191.5° gewonnen. Diese Verbindung reagirte nicht mit Hydroxylamin und hatte dieselbe Zusammensetzung wie das Pinenglycol.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O_2$ .

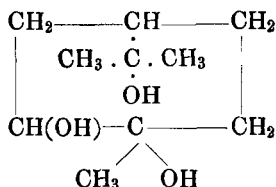
Procente: C 70.59, H 10.59.

Gef. » » 70.25, » 10.55.

Die Entstehung dieser drei Verbindungen bei der Dehydratation des Pinenglycols lässt sich mit Hilfe der neuen Pinenformel leicht erklären. Dem Glycol kommt nämlich nach dieser die Structur



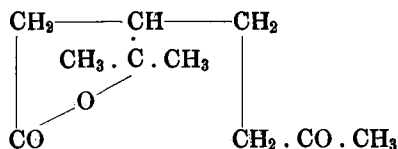
zu und es ist zu erwarten, dass dieses Glycol als ein Derivat des Pinens, in welchem die dem letzteren eigene Structur (der Tetramethylenring) noch erhalten ist, unter dem Einflusse der Säure leicht ein Molekül Wasser addiren und in das Trioxyhexahydrocymol übergehen kann.



Dieses Glycerin ist ein secundär hydroxylirtes Terpin und kann vermuthlich, ebenso wie dieses, bald das eine tertiäre Hydroxyl, bald das andere unter Bildung von Aethylenbindungen als Wasser abspalten. Hierdurch müssen drei ungesättigte Glycole entstehen: 1) Sobrerol, wenn die Bindung  $\Delta^1$  entsteht und 2) zwei  $\alpha$ -Glycole, wenn die Bin-

dungen  $\Delta^{4(8)}$  oder  $\Delta^{8(9)}$  gebildet werden. Bei weiterer Wasserabspaltung wird Sobrerol in Pinol übergehen, während die beiden  $\alpha$ -Glycole die zugehörigen Ketone liefern können. Nun stellt eins von diesen  $\alpha$ -Gycolen wahrscheinlich die Verbindung vom Schmp. 191—191.5<sup>o</sup> vor, während die oximbildende Verbindung, wenn dieselbe wirklich bei der Dehydratation entstanden und nicht als eine Beimengung in dem Pinenglycol fertig vorhanden war (siehe weiter unten), als eins der Ketone anzusehen ist.

Scheinbar im Widerspruche mit dieser Interpretation steht die Beobachtung Wallach's, nach welcher bei der Dehydration des von ihm aus dem festen Terpeneol nach meiner Methode dargestellten Trioxyhexahydrocymols, welches dieselbe Structur, wie das aus Pinenglycol entstehende haben muss, wohl ein ungesättigtes Keton (Hr. Wallach <sup>1)</sup> spricht übrigens diese Verbindung für einen ungesättigten Alkohol an), aber kein Pinol liefert. Dagegen ist aber einzuwenden, dass die Dehydratationsbedingungen bei Wallach und Mariuza ganz andere waren. Mariuza dehydratisirte mit einer zehntelprocentigen Salzsäure, während Wallach die Reaction mit ca. dreissigprocentiger Schwefelsäure ausgeführt hat. Deshalb ist bei Wallach die Wasserabspaltung auch weiter gegangen und hat zu Cymol geführt. Auch ist nicht unberücksichtigt zu lassen, dass bei Mariuza nascirendes Glycerin dehydratisirt wurde. Dafür aber, dass dem Wallach'schen Glycerin die angegebene Structur wirklich zukommt, spricht auch sein Verhalten bei der Oxydation. Aus einer so construirten Verbindung ist nämlich die Bildung des Lactons der Oxyketosäure



zu erwarten, die nach den Regeln, welche die Oxydation der Ketone reguliren, sich weiter zu Terpenylsäure umwandeln muss. Und hiermit übereinstimmend hat Wallach bei der Oxydation des Glycerins ein Product von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  erhalten, welches er freilich in anderer Weise, nämlich als einen Diketoalkohol, oder gar als eine superoxydartige Verbindung auffasst und welches bei der Oxydation Terpenylsäure gegeben hat.

Nach all dem Mitgetheilten kann wohl nicht bezweifelt werden, dass die bei 145—147<sup>o</sup> siedende Fraction der Oxydationsproducte Pinenglycol enthält und doch stellt sie, ungeachtet ihres constanten Siedepunktes und der analytischen Belege, keine reine Verbindung

<sup>1)</sup> loc. cit. Die Aethylenbindung nimmt in diesem Keton wahrscheinlich den Platz  $\Delta^{4(8)}$  ein.

vor. Schon das äussere Aussehen der besagten Fraction flosste wenig Vertrauen zu der Einheitlichkeit der in derselben enthaltenen Verbindung ein. Sie stellte nämlich eine ziemlich feste, krystallinische, äusserst hygroskopische Masse vor, die von der anhaftenden Mutterlauge zu trennen Hr. Mariuza bisher nicht gelungen ist. Nur aus den Destillationsrückständen dieser Fraction gelang es nach wiederholtem Fractioniren und nach langwieriger Reinigung durch Saugen und Umkrystallisiren aus Essigäther Krystalle, welche bei  $76-78^{\circ}$  schmolzen und wahrscheinlich das reine Glycol vorstellten, abzuscheiden. Ihre Menge war aber so gering, dass sie zur Analyse nicht ausreichte und es vorläufig bloss festgestellt werden konnte, dass diese Verbindung weder mit Hydroxylamin, noch mit ammoniakalischer Silberlösung reagirt, während die Fraction  $145-147^{\circ}$  auf ersteres zum Theil einwirkt und die Silberlösung unter Spiegelbildung reducirt.

Die niedrigere siedende Fraction hatte gleichfalls einen constanten Siedepunkt, wurde deswegen für eine einheitliche Verbindung angesehen und analysirt. Dabei gelangte man zu Resultaten, welche mit der Formel eines Ketoalkohols,  $C_{10}H_{16}O_2$ , übereinstimmten.

Analyse: Ber. Procente: C	71.42,	H	9.52.
Gef. » »	70.95, 70.85,	»	9.50, 9.55.

Dass hier aber wahrscheinlich kein Ketoalkohol vorliegt, ergibt sich daraus, dass die fragliche Substanz mit Carbanil selbst beim Erwärmen im Wasserbade nicht reagirt, während der Ketoalkohol aus Menthen, Pinolglycol und die anderen hydroxylirten Producte, welche in dieser und der vorigen Abhandlung besprochen sind, mit demselben schon bei Zimmertemperatur stickstoffhaltige Producte liefern. Dagegen reagirt sie mit Hydroxylamin und geht dabei fast quantitativ in ein stickstoffhaltiges ölarziges Product über, reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung und bildet mit ammoniakalischer Silberlösung Spiegel. Nach längerem Stehen schied sie Krystalle ab, welche nach dem Absaugen und Umkrystallisiren bei  $97^{\circ}$  schmolzen und ein bei  $130^{\circ}$  schmelzendes krystallinisches Oxim, dessen Stickstoffgehalt mit der Formel  $C_{10}H_{16}(N:OH)_2$  übereinstimmt, gaben.

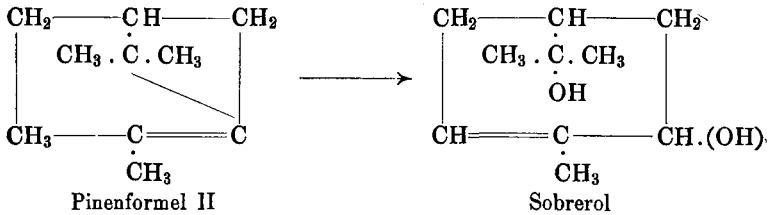
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}O_2N$ .	Procente: N	7.6.
» » $C_{10}H_{18}O_2N_2$ .	» »	14.14.
Gef. » »	» »	13.67.

Da nun die in Rede stehende Fraction nicht vollständig erstarrte und ein flüssiges Oxim gegeben hat, so stellt auch sie, wie die höher siedende, augenscheinlich ein Gemenge vor.

Ausser den besprochenen neutralen Producten entstehen auch saure, von denen die einen mit Wasser flüchtig, die anderen nicht flüchtig sind. Ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen und jetzt können wir bloss angeben, dass beim Esterificiren der nicht flüchtigen Säuren in methylalkoholischer Lösung mittelst Chlor-

wasserstoff ein Estergemenge entsteht, aus welchem keine Fraction, welche dem Siedepunkte und der Zusammensetzung nach für die Ester der Terpenyl- oder Terebinsäure angesehen werden dürfte, sich herausfractioniren liess. Statt dieser entstehen einbasische Ketonsäuren und mehrbasische Säuren, welche weniger als zehn Kohlenstoffatome enthalten.

Die oben besprochene Beobachtung betreffs der Entstehung von Pinol aus Pinenglycol unter dem Einflusse verdünnter Salzsäure ermöglicht es, die Bildung von Sobrerol noch in einer anderen Weise, als ich in der vorigen Abhandlung gethan, zu erklären. Man kann sich nämlich vorstellen, dass bei der Sobrerolbildung dieselben Prozesse statthaben, wie bei der erwähnten Bildung des Pinols aus Pinen, d. h. 1. Anlagerung zweier Hydroxyle an die Aethylenbindung, 2. hydrolytische Sprengung des Tetramethylenringes unter Bildung von Trioxyhexahydrocymol von Wallach und 3. darauffolgende Abspaltung eines Moleküls Wasser, was die Entstehung einer Aethylenbindung bedingt. Auf diese Weise lässt sich die Bildung des Sobrerols unter Zugrundelegung derselben Pinenformel, welche aus der in der vorigen Abhandlung angeführten Auffassung dieser Bildung abgeleitet wurde, zugleich aber auch einer anderen, welche sich durch die Stellung der Aethylenbindung unterscheidet, erklären.



Welcher von den beiden Auffassungen der Sobrerolbildung, der früheren, oder der soeben gegebenen der Vorzug gebührt, wird sich wahrscheinlich durch das Studium der in der wässrigen Lösung sich ansammelnden Nebenproducte, mit welchem wir gegenwärtig beschäftigt sind, entscheiden lassen. Auch ist es geboten, zu verfolgen, ob festes Terpeneol von Schimmel unter den von Sobrero gegebenen Bedingungen Sobrerol bilden kann und ob das Trioxyhexahydrocymol von Wallach unter verschiedenen Bedingungen sich in verschiedener Richtung dehydratisiren lässt.

Was hingegen die Frage, welche von den beiden, meiner Ansicht nach einzig möglichen Pinenformeln die richtige ist, betrifft, so ist zu erwarten, dass das eingehende Studium der von Mariuza erhaltenen Oxydationsproducte hierüber bald Auskunft geben wird. Schon jetzt aber scheinen einige Ueberlegungen zu Gunsten der zweiten Formel zu entscheiden. So lassen sich die Eigenschaften des Pinen-

nitrosochlorids und Pinyamins leicht nur aus dieser ableiten, denn die erste würde nicht erklären, warum das Chlorid sich nicht in das entsprechende Oxim umwandelt, aber zugleich ein Amin giebt, welches, wie Wallach neulich gezeigt hat, in einen secundären Alkohol<sup>1)</sup> überführbar ist. Bei der Annahme der zweiten Formel käme dagegen dem Nitrosochlorid eine Formel zu, in welcher, wie das Chloratom, so auch die Nitrosogruppe tertiäre Stellungen und letztere diejenige von diesen beiden, welche durch Sprengung des Tetramethylenringes unter dem Einflusse der Säuren sich in eine secundäre umwandeln kann, einnehmen.

#### 426. C. D. Harries: Aethanhydrazoäthan.

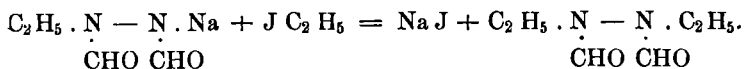
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. August.)

Von E. Fischer<sup>2)</sup> und seinen Schülern<sup>3)</sup> sind bisher die primären und secundären asymmetrischen Hydrazine der Fettreihe und das symmetrische Phenyläthylhydrazin<sup>4)</sup>, ein gemischt fettaromatischer Hydrazokörper, näher studirt worden. Th. Curtius<sup>5)</sup> hat durch Reduction des Benzalazins mit Natriumamalgam das symmetrische Dibenzylhydrazin erhalten. Dagegen lässt sich das Formalazin nach G. Pulvermacher<sup>6)</sup> nicht zum symmetrischen Dimethylhydrazin reduciren.

In der aromatischen Reihe habe ich<sup>7)</sup> gezeigt, wie man von der Natriumverbindung des Formylmethylphenylhydrazins durch Einwirkung von Jodmethyl und darauf folgende Abspaltung der Formylgruppe mit rauchender Salzsäure zum Dimethylphenylhydrazin gelangen kann.

Hiernach sollte sich durch Einwirkung von Jodäthyl auf Diformyläthylhydrazinnatrium das symmetrische Diformyläthylhydrazin herstellen lassen:



Da das Aethylhydrazin aber schwer zugänglich ist, habe ich versucht, gleich das Dinatriumdiformylhydrazin zu erhalten, um dies

<sup>1)</sup> Das Keton aus diesem Alkohol sollte die Aethylenbindungen  $\Delta^1$  und  $\Delta^4$ <sup>(2)</sup> enthalten und mit Eucarvol identisch sein.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 199, 287 und 308.

<sup>3)</sup> Renouf, diese Berichte 13, 2171. v. Brüning, Ann. d. Chem. 253, 9.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 199, 325. <sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. 39, 47.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 26, 2360. <sup>7)</sup> Diese Berichte 27, 696.