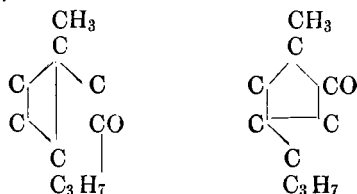


**646. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.**  
 [Achte <sup>1)</sup> vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der  
 Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. December.)

In der siebenten Abhandlung habe ich ein Isomeres des Dihydrocarvons — das Caron — beschrieben, welches aus ersterem durch Bromwasserstoff-Anlagerung und Abspaltung entsteht. Die Beständigkeit desselben gegen Permanganat, sowie die Fähigkeit Bromwasserstoff zu addiren, führten zu der Annahme, dass in dem Caron eine sprengbare Parabindung enthalten ist. Neuere Versuche haben dies indessen unwahrscheinlich gemacht, indem gefunden wurde, dass sich das Caron dem Nitroschlorid gegenüber wie Menthon verhält und namentlich damit eine tertiäre Nitroverbindung liefert, deren Verhalten das Vorhandensein einer Parabindung zwischen dem ersten und vierten Kohlenstoffatom auszuschliessen scheint. Unter diesen Umständen gewinnt die Vermuthung an Wahrscheinlichkeit, dass in dem Caron ein Trimethylenring enthalten ist, welcher das Verhalten der Substanz gegenüber Permanganat und Bromwasserstoff genügend erklären würde. Da nun die Stellung des Trimethylenringes offenbar von der Stellung des Bromatoms in dem Hydrobromid des Dihydrocarvons abhängt, und da die Untersuchung dieses Punktes zwar begonnen aber noch nicht vollendet ist, möchte ich die Discussion der Formel des Carons bis zur Beantwortung dieser Frage verschieben und beschränke mich jetzt darauf, eine der möglichen Formeln mit einem Trimethylenring, welche mir vorläufig den Thatsachen am meisten zu entsprechen scheint, der alten Paraformel zum Vergleich gegenüberzustellen:



Es wird dies um so weniger Bedenken erregen können, als die im Folgenden beschriebenen merkwürdigen Umwandlungsproducte des Carons in keinem directen Zusammenhange mit demselben zu stehen scheinen.

Ogleich das Caron ein höchst labiler Körper ist, gelingt es doch, ein Oxim und daraus ein Amin der unveränderten Substanz darzustellen. Zur Darstellung des Oxims wurden 5 g Caron mit 5 g

<sup>1)</sup> Die sieben ersten Abhandlungen: diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861: 27, 436, 810, 1915.

salzsaurem Hydroxylamin, 7.5 g Natriumbicarbonat, 20 g Alkohol und etwas Wasser über Nacht stehen gelassen. Wasser fällt das Oxim in Form eines in Alkalien und Säuren löslichen Oeles aus, das aber nicht weiter untersucht wurde. Gegen Permanganat ist es beständig.

#### Carylamin, $C_{10}H_{19}N$ .

Die Reduction des Oxims geschah in der gewöhnlichen Weise mit Natrium und Alkohol. Das in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknete Oxim wurde nach Verdunsten des Lösungsmittels in 21 Th. Alkohol gelöst und in der Hitze mit 3 Th. Natrium behandelt. Nach Zusatz von Wasser wurden Alkohol und Base mit Dampf übergetrieben. In das ätherische mit Wasser gewaschene und mit Kali getrocknete Extract des Destillates leitete man trocknes Chlorwasserstoffsäuregas bis zur neutralen Reaction ein und verdunstete den Aether im Vacuum, wodurch das Chlorhydrat des Carylamins als weisse, krystallinische in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse erhalten wurde. Durch Platinchlorid wird es aus wässriger Lösung nicht gefällt. Die freie Base besitzt keinen charakteristischen Geruch und ist in alkoholischer Lösung gegen Permanganat beständig. Die Lösung des Chlorhydrates in Wasser verträgt das Eindampfen auf dem Wasserbade nicht, es wird dadurch in das Chlorhydrat einer andern Base verwandelt, welche gegen Permanganat unbeständig ist. Hieraus schliesse ich, dass die ursprüngliche Base ein Derivat des unveränderten Carons ist.

#### Benzoylcarylamin.

Nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt wird die Benzoylverbindung des Carylamins als eine Krystallmasse erhalten, welche aus Essigäther umkrystallisirt grosse flache Prismen vom Schmelzpunkt  $123^{\circ}$  liefert.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}N.CO C_6H_5$ .

Procente: C 79.38, H 8.95.

Gef. » » 79.11, » 9.03.

Die Verbindung ist gegen Permanganat in alkoholischer Lösung vollständig beständig.

Cyansäure und Phenylcyanat liefern mit Carylamin harzige Producte, Phenylsenföl eine bei  $145 - 146^{\circ}$  schmelzende krystallinische Verbindung.

#### Vestrylamin.

Sättigt man die Lösung des Carylamins in verdünntem Alkohol, welche man bei der Darstellung des Carylamins erhält, mit Salzsäure, so erhält man nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade das Chlorhydrat einer Base, welche gegen Permanganat unbeständig ist. Nach  $1\frac{1}{2}$  tägigem Eindampfen wurde das Chlorhydrat als ein Syrup erhalten, der allmählich fest wurde. Die Base, welche ich Vestrylamin

nennen will, gleicht dem Geruch nach ganz dem Carylamin, wird aber augenblicklich von Permanganat angegriffen und giebt mit Benzoylchlorid ein harzartiges Product. Aus diesem Harz schieden sich einige Krystalle des Benzoylcarylamins ab, woraus hervorgeht, dass die Umwandlung keine vollständige gewesen ist. Die Base wurde daher auch nicht analysirt.

Was die Constitution der Base betrifft, so ist die wahrscheinlichste Annahme, dass beim Eindampfen des salzsauren Carylamins dieselbe Umlagerung stattgefunden hat, welche das Caron beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit kalter concentrirter Schwefelsäure erleidet. Danach wäre das Vestrylamin die dem Carveol entsprechende Aminbase. Leider war ich nicht im Stande, den directen Beweis hierfür beizubringen, da das Oxim des Carveols bei der Reduction mit Natrium und Alkohol Tetrahydrocarvylamin liefert, entsprechend der von Wallach beobachteten Reduction des Carveols zu Tetrahydrocarveol. Auch gelang es bis jetzt nicht, das Carveoloxim nach der Methode von Heinrich Goldschmidt<sup>1)</sup> mit Zinkstaub und Essigsäure zu Carveolamin zu reduciren. Es wurde nur Ammoniak und zurückgebildetes Carveol erhalten. Ich nahm deshalb meine Zuflucht zu einem indirecten Beweise und suchte darzuthun, dass das Vestrylamin mit keiner andern zugänglichen Base derselben Zusammensetzung identisch ist. So ist es verschieden von dem von Leuckart zuerst dargestellten und von Wallach genauer untersuchten Dihydrocarvylamin. Verschieden ist es ferner auch von dem Dihydroeucarvylamin.

#### Dihydroeucarvylamin.

Das früher<sup>2)</sup> beschriebene Oxim des Eucarvons wurde mit Natrium und Alkohol reducirt und die mit Wasserdampf übertriebene Base nach Salzsäurezusatz eingedampft. Man erhält so ein krystallinisches, ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat, aus welchem Kali das Dihydroeucarvylamin als eine ölige Flüssigkeit von nicht charakteristischem Geruch abscheidet. Die Base ist in alkoholischer Lösung ganz unbeständig gegen Permanganat, giebt mit Cyansäure und Phenylsenföl eine harzige Masse, mit Benzoylchlorid eine krystallisirende Verbindung. Das Platindoppelsalz ist schwer löslich.

#### Benzoyldihydroeucarvylamin.

Die Benzoylverbindung bildet sich leicht beim Zusammenbringen von Benzoylchlorid mit der Base und Natronlauge. Sie ist schwer löslich in Aether, krystallisirt aus Essigäther in langen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2084.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 813.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}N \cdot COC_6H_5$ .

Procente: C 79.38, H 8.95.

Gef. » » 79.21, » 9.21.

In alkoholischer Lösung ist die Verbindung unbeständig gegen Permanganat. Dieselbe Benzoylverbindung wurde übrigens auch aus dem Reductionsproduct des öligen, aus Dihydroeucarvon dargestellten Oxims erhalten. Sie zeigte den Schmelzpunkt 154—155°.

Unter der Voraussetzung, dass das Vestrylamin die Zusammensetzung  $C_{10}H_{19}N$  besitzt, kennt man daher jetzt vier stellungsisomere Basen von dieser Zusammensetzung. Ein Vergleich der Eigenschaften zeigt, dass das Vestrylamin mit keiner von den andern identisch ist.

	Verhalten gegen Permanganat	Schmelzpunkte der Benzoylverbindung
Dihydrocarvylamin <sup>1)</sup> . . . . .	unbeständig	181 — 182°
Dihydroeucarvylamin . . . . .	»	155 — 156°
Vestrylamin . . . . .	»	Harz
Carylamin . . . . .	beständig	123°

Der Unterschied in der Constitution dieser Basen zeigt sich noch deutlicher im Verhalten der Chlorhydrate beim Erhitzen. Wallach hat loc. cit. beobachtet, dass das Dihydrocarvylaminchlorhydrat beim Erhitzen in Salmiak und Kohlenwasserstoffe zerfällt, in denen er Terpinen und Cymol nachgewiesen hat. Carylaminchlorhydrat destillirt grossentheils unverändert über, daneben bildet sich aber ein Kohlenwasserstoff, der mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure sich intensiv blau färbt, wie Wallach dies beim Sylvestren beobachtet hat. Da Carylamin von Salzsäure so leicht in Vestrylamin verwandelt wird, lag es nahe anzunehmen, dass die Entstehung des sylvestrenähnlichen Kohlenwasserstoffes auf der Umwandlung eines Theiles des Carylamins in Vestrylamin beruht. Dies hat sich nun in vollem Maasse bestätigt, da Vestrylaminchlorhydrat beim Erhitzen fast glatt diesen Kohlenwasserstoff liefert.

#### Carvestren, $C_{10}H_{16}$ .

Die Zerlegung des Vestrylaminchlorhydrats in Chlorammon und Kohlenwasserstoff geht am glattesten in einer Chlorwasserstoffatmosphäre vor sich, wahrscheinlich weil dabei das noch unveränderte Carylamin zunächst in Vestrylamin umgelagert wird. Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes wurde so verfahren, dass das Vestrylaminchlorhydrat in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoff erhitzt wurde. Das Salz schmilzt zuerst, darauf destillirt der Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 120. Wallach.

stoff mit kleinen Mengen des Salzes über, zurück bleibt Chlorammonium. Zur Zersetzung von Hydrochloriden wurde der mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene Kohlenwasserstoff eine halbe Stunde mit Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat am Rückflusskühler erhitzt und dann in üblicher Weise getrocknet und über Natrium rectificirt. Es wurde so ein zwischen  $180^{\circ}$  und  $186^{\circ}$  siedendes Terpentinöl in reichlicher Menge gewonnen, welches die Sylvestren-Reaction in ausgezeichnetem Maasse zeigte. Die Reaction wurde stets so vorgenommen, dass ein Tropfen des Kohlenwasserstoffs in 1—2 ccm Essigsäureanhydrid gelöst mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln versetzt wurde.

Da der Kohlenwasserstoff nach dem Siedepunkt zu schliessen ein Gemenge verschiedener Körper war, versuchte man zunächst durch Behandlung mit Chromsäuregemisch etwa vorhandenes Terpinen zu entfernen. Zu dem Zwecke wurde der Kohlenwasserstoff in der Kälte mit Chromsäuregemisch geschüttelt, wobei ähnliche Erscheinungen, wie sie das Terpinen zeigt, auftraten. Die Flüssigkeit erwärmt sich, scheidet Flocken ab, die nach einiger Zeit unter Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit wieder verschwinden. Als nach etwa 20 maliger Behandlung die Farbe des Chromsäuregemisches nicht mehr verändert wurde, zeigte der unangegriffen gebliebene Theil des Kohlenwasserstoffes, der nur etwa den vierten Theil der ursprünglichen Menge ausmachte, nicht mehr die Sylvestren-Reaction. Der neue Kohlenwasserstoff verhält sich daher wie Terpinen gegen das Chromsäuregemisch. Ein besseres Resultat wurde bei Behandlung des Rohöles mit Bromwasserstoff erzielt. Der Verlauf dieser Reaction ist übrigens ein ganz anderer wie beim Limonen. Löst man letzteres in Eisessig und fügt dann Eisessig-Bromwasserstoff — 3 Molekülen Bromwasserstoff entsprechend — hinzu, so scheidet sich bei sofortigem Zusatz von Eis krystallinisch erstarrendes Dipentendihydrobromid ab. Bei Anwendung des vorliegenden Rohöles schied sich indessen zunächst ein leichteres Oel ab, das erst nach Stunden untersank. Nach 4 Stunden schied Eis noch ein nicht fest werdendes Oel ab, dies fand dagegen statt, als die Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte. Steckte man nun das unter dem Eisessig-Bromwasserstoff befindliche schwere Oel mit diesen Krystallen an, so begann sofort eine Krystallausscheidung, die nach 48 Stunden beendet war. Der ganze Vorgang hat die grösste Aehnlichkeit mit der Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoff auf Cineol. Hierbei findet auch im ersten Moment keine Einwirkung statt, dann erfolgt die Ausscheidung eines Oeles, welches das bei  $40^{\circ}$  schmelzende cis-Dipentendijodhydrat ist, und dieses Oel verwandelt sich endlich nach 24stündigem Stehen in das bei  $78^{\circ}$  schmelzende trans-Dipentendijodhydrat. Hieraus glaube

ich schliessen zu können, dass das nicht krystallisirende schwere Oel ein geometrisches Isomeres des krystallisiren Bromhydrates ist. Der Gegenstand soll aber noch weiter verfolgt werden.

Zur Gewinnung des Bromhydrates des neuen Kohlenwasserstoffes werden die ausgeschiedenen Krystalle mit der darüber stehenden Flüssigkeit auf Eis gebracht und der erhaltene feste Krystallkuchen auf einer Thonplatte von anhängendem Oele befreit.

#### Carvestrendibromhydrat.

Die auf dem beschriebenen Wege erhaltene Krystallmasse ist in Aether leicht, in Eisessig ziemlich schwer löslich. Man verfährt daher zum Umkrystallisiren am besten so, dass man die ätherische Lösung mit etwas Eisessig versetzt und den Aether verdunsten lässt. Es scheiden sich hierbei gut ausgebildete rhombische Tafeln ab, welche an den stumpfen Ecken abgestumpft sind. Hierdurch kann man das neue Hydrobromid sofort von dem Dipentendihydrobromid unterscheiden, da die Eisessiglösung des ersteren beim Verdunsten auf dem Uhrglas isolirte Krystalle von der beschriebenen Form liefert, während die des Dipentendihydrobromids sich mit einer Krystallhaut bedeckt. Das neue Hydrobromid ist in Lösungsmitteln leichter löslich als das Dipentendihydrobromid und schmilzt bei 48—50°. Es ist der Analyse nach das Dihydrobromid eines noch unbekanntes Terpadiens, welchem ich wegen seiner Abstammung vom Carvol und seiner Aehnlichkeit mit dem Sylvestren den Namen Carvestren geben will.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}$ , 2HBr.

Procente: Br 53.67.

Gef. » » 53.37.

Das Carvestrendihydrobromid liefert unter denselben Bedingungen wie das Dipentendihydrobromid mit Eisessig und essigsauerm Silber ein Terpin, welches bei 127° schmilzt und in sehr schönen, flachen Pyramiden von quadratischem Habitus krystallisirt. In Chloroform gelöst zeigt das Hydrobromid im Polarisationsapparat keine Drehung.

#### Carvestrendihydrochlorid.

Der reine, weiter unten beschriebene Kohlenwasserstoff wurde in Eisessig gelöst, Chlorwasserstoff eingeleitet und nach 24stündigem Stehen mit Eis ausgefällt. Das erhaltene Oel erstarrte bei Berührung mit einem Stäubchen des Hydrobromids. Das Dihydrochlorid krystallisirt aus Eisessig in langen Prismen vom Schmelzpunkt 52.5°.

#### Carvestren.

Zur Abscheidung des Kohlenwasserstoffes aus dem Hydrobromid wurde dasselbe mit 4 Theilen Chinolin destillirt, bis der Siedepunkt des reinen Chinolins erreicht war. Das mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene und getrocknete Destillat ging beim Destilliren über

Natrium grösstentheils bei 178° corr. über. Das so erhaltene Carvestren riecht, frisch dargestellt, schwach nach Dipenten, beim Stehen an der Luft verharzt es schnell und nimmt dabei einen Terpentingeruch an. Es entfärbt Permanganat augenblicklich, wird vom Chromsäuregemisch in der Kälte oxydirt, und zeigt die Sylvestrenreaction aufs deutlichste. In Chloroform gelöst, zeigte es keine Drehung der Polarisationssebene, während das Caron stark nach links dreht, was auch in geringerem Maasse beim Rohöl der Fall ist. Mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure verhält es sich genau wie das Rohöl.

#### Vergleichung des Carvestrens mit dem Sylvestren.

Die charakteristische, intensiv blaue Färbung, welche beide Kohlenwasserstoffe beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur Essigsäureanhydridlösung zeigen, macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das optisch inactive Carvestren in demselben Verhältniss zum linksdrehenden Sylvestren steht, wie das Dipenten zum *l*-Limonen, das heisst, dass es ein Gemisch einer gleichen Anzahl von Molekülen des links- und des rechtsdrehenden Sylvestrens ist. So lange man aber die Beziehungen zwischen der optischen Activität und der chemischen Constitution beim Sylvestren so wenig kennt, wie es der Fall ist, wird es zweckmässig erscheinen, dem neuen Körper auch einen besonderen Namen zu ertheilen, um so mehr, als es nicht ausgeschlossen erscheint, dass das Carvestren entweder der inactiven Weinsäure entspricht, oder dass es trotz der Sylvestren-Reaction doch eine andere Constitution besitzt, wenn letztere Annahme auch wenig wahrscheinlich ist.

Die übrigen Eigenschaften des Carvestrens und seiner Verbindungen sind mit der Annahme, dass es das Dipenten des Sylvestrens ist, sehr wohl in Einklang zu bringen.

Als Siedepunkt des Carvestrens wurde 178° corr. gefunden, während Wallach<sup>1)</sup> und Conrady<sup>2)</sup> für den Siedepunkt des Sylvestrens 176—177° resp. 175—176° angeben. Nun hat Wallach in seinen früheren Abhandlungen dem Dipenten auch den höheren Siedepunkt<sup>3)</sup> 178° zugeschrieben, und ertheilt demselben erst von dem Augenblicke den Siedepunkt 175—176°, wo es ihm gelang, durch Vermischen gleicher Mengen von *l*-Limonen und *d*-Limonen das Dipenten künstlich darzustellen, ohne indessen einen darauf bezüglichen Versuch mitzutheilen<sup>4)</sup>. Ich möchte daher an Hrn. Wallach die Bitte richten, den Siedepunkt des inactiven Gemisches von *l*- und *d*-Limonen zu bestimmen, oder denselben, falls er schon

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 27; 245, 198.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 252, 149.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 245, 197.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 246, 225; diese Berichte 24, 1538.

bestimmt ist, zu publiciren. Dasselbe gilt von dem specifischen Gewicht, welches Wallach als gleich mit dem des Limonens angiebt <sup>1)</sup>. Sollte, wie es wahrscheinlich ist, die Beobachtung ergeben, dass Limonen und Dipenten denselben Siedepunkt und dasselbe specifische Gewicht besitzen, so würde letzteres nach den Erörterungen von Emil Fischer <sup>2)</sup> nicht eine racemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von *l*- und *d*-Limonen sein.

Um nun auf das Carvestren zurückzukommen, so geht aus dem Gesagten hervor, dass der Siedepunkt desselben genau so hoch liegt, wie der des von Wallach aus dem Dipentendichlorhydrat — also auf analoge Weise — abgeschiedenen Dipentens. Da nun die activen Formen Limonen und Sylvestren, und ebenso das inactive Dipenten und das Carvestren bei analoger Darstellung den gleichen Siedepunkt besitzen, so liegt in dieser Beziehung kein Grund vor, an der Annahme zu zweifeln, dass das Carvestren *z*-Sylvestren ist.

Dementsprechend lassen auch die Schmelzpunkte des Hydrochlorids und Hydrobromids die Annahme einer racemischen Natur dieser Verbindungen als möglich erscheinen. Charakteristisch für das Sylvestren ist, dass das Dihydrochlorid und das Dihydrobromid denselben Schmelzpunkt haben <sup>3)</sup>, während beim Dipenten die Bromverbindung sowohl in der *cis*- als in der *trans*-Form viel höher schmilzt als die Chlorverbindung. Diese Eigenschaft kommt dem Carvestren in noch erhöhtem Maasse zu, da die Bromverbindung bei 48—50°, die Chlorverbindung aber erst bei 52.5° schmilzt. Der Umstand, dass die Carvestrenverbindungen niedriger schmelzen und leichter löslich sind als die Sylvestrenverbindungen, spricht nach Wallach's Erfahrungen <sup>4)</sup> ebensowenig gegen die Racemie derselben. Hiernach erscheint es wahrscheinlich, wenn auch nicht bewiesen, dass das Carvestren inactives Sylvestren, und die Hydrochloride und -bromide desselben, die racemischen Hydrochloride und -bromide des Sylvestrens sind.

Die folgende Tabelle wird das Gesagte erläutern:

	Schmp.	Optisches Verhalten
Sylvestrendihydrochlorid . . . .	72°	rechtsdrehend
Sylvestrendihydrobromid . . . .	72°	rechtsdrehend
Carvestrendihydrochlorid . . . .	52.5°	inactiv
Carvestrendihydrobromid . . . .	48—50°	»
<i>cis</i> -Dipentendihydrochlorid . . . .	25°	»
<i>cis</i> -Dipentendihydrobromid . . . .	39°	»
<i>trans</i> -Dipentendihydrochlorid . . . .	50°	»
<i>trans</i> -Dipentendihydrobromid . . . .	64°	»

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1538.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3924.

<sup>3)</sup> Wallach, diese Berichte 24, 1575. <sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 1559.



## Constitution des Carvestrens.

Ueber die Constitution des Carvestrens können bis jetzt nur Vermuthungen ausgesprochen werden, da noch einige Glieder in der Reihe der Thatsachen fehlen, welche zur endgültigen Feststellung derselben nothwendig sind.

Wahrscheinlich scheint mir wegen der langsamen Addition von Bromwasserstoff, dass im Carvestren beide doppelte Bindungen benachbart sind, natürlich unter der Voraussetzung, dass in demselben wirklich zwei doppelte Bindungen vorhanden sind, woran kaum zu zweifeln ist, da das so ähnliche Sylvestren dieselbe Lichtbrechung zeigt, wie das Limonen. Es entspricht nämlich diese Langsamkeit der Addition der Beobachtung von Herb und mir<sup>1)</sup>, dass diejenigen Dihydroterephthalsäuren, welche zwei benachbarte doppelte Bindungen enthalten, nur zwei Bromatome addiren und nicht vier, wie es die anderen Isomeren thun. Ich prüfte die Richtigkeit dieser Annahme durch Behandlung eines an Terpinen reichen Kohlenwasserstoffes, der nach Wallach dargestellt war, da das Terpinen nach den von mir aufgestellten Formeln<sup>2)</sup> ebenfalls zwei benachbarte doppelte Bindungen enthalten sollte, und beobachtete dabei ein ganz gleiches Verhalten. Da ferner Carvestren und Terpinen von kaltem Chromsäuregemisch oxydirt werden, während dies beim Limonen und Terpinolen nicht der Fall ist, so ergibt sich, dass man diese Terpentinöle nach ihrer Oxydirbarkeit und der Leichtigkeit mit der sie Bromwasserstoff aufnehmen in zwei Klassen theilen kann:

I. Leicht oxydirbar, langsam Bromwasserstoff aufnehmend; Carvestren und Terpinen.

II. Schwer oxydirbar, sofort Bromwasserstoff aufnehmend: Limonen und Terpinolen.

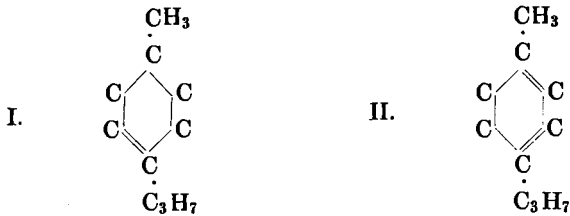
Da nun die Constitution des Terpinolens mit völliger Sicherheit bestimmt ist und da das Terpinolen die beiden doppelten Bindungen nicht direct verbunden enthält, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass

- 1) das Limonen getrennte doppelte Bindungen enthält, während
- 2) Carvestren und Terpinen direct verbundene enthalten.

Da ich ferner gezeigt habe, dass das Limonen nur zwei Formeln<sup>3)</sup> besitzen kann, nämlich:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 258, 2.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 453.

<sup>3)</sup> In der fünften Mittheilung habe ich der Formel II für das Limonen den Vorzug gegeben. Es geschah dies aber (diese Berichte 27, 451) nur aus Gründen, welche einem anderen Gebiete — der Geschichte der Hydroterephthalsäuren — entnommen waren. Ich lege diesen Gründen gar keinen Werth bei und betrachte als einziges Resultat meiner damaligen Arbeit den Nachweis, dass dem Limonen eine von beiden Formeln zukommt, eine Ansicht, der auch Wallach (Ann. d. Chem. 281, 135) beigetreten ist.



so wird es hierdurch in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von Wallach's neuesten, unten angeführten Untersuchungen wahrscheinlich, dass die erste Formel dem Limonen zukommt, während die zweite dem Carvestren entsprechen könnte. Ob dies wirklich der Fall ist, müssen weitere Versuche entscheiden. Einstweilen möchte ich nur bemerken, dass der Einwurf, die Formel II stehe im Widerspruch mit der Thatsache, dass Carvestren mit Bromwasserstoff nicht Dipentendibromhydrat liefert, nicht beweisend ist, da die directe Verbindung der beiden doppelten Bindungen sehr wohl Veranlassung zur Fixirung des einen Bromatoms durch das Kohlenstoffatom 2) anstatt durch 1) geben kann. Ich begnüge mich vorläufig mit diesen Andeutungen, indem ich hoffe, bald Genaueres mittheilen zu können und möchte zum Schluss nur noch darauf hinweisen, dass der Nachweis direct verbundener doppelter Bindungen im Carvestren auch zur Annahme direct verbundener doppelter Bindungen im Dihydrobenzol führen würde, welches eine ähnliche Farbenreaction zeigt und sich gegen Eisessig-Bromwasserstoffsäure und gegen das Chromsäuregemisch genau so verhält wie das Carvestren.

Das Resultat dieser Betrachtungen ist insofern noch besonders erfreulich, als dadurch die einzige Differenz beseitigt wird, welche zwischen meinen Untersuchungen und der neuesten Publication Wallach's 1) bestand.

Während derselbe noch vor einem Jahre 2) an der Dipentenformel  $A^{1,5}$  oder  $A^{3,5}$



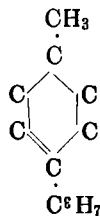
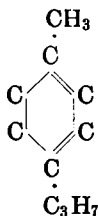
welche er aus optischen Gründen gewählt hatte, festhielt, ist er in seiner neusten Abhandlung auch zu der Erkenntniss gelangt, dass das

1) Dreissigste Abhandlung, Ann. d. Chem. 281, 127.

2) Diese Berichte 26, 3075.

Drehungsvermögen auf diesem Gebiete nicht der Leitstern des Chemikers sein kann, sondern dass umgekehrt die Molecularphysiker ihre Theorien nach den Resultaten des Chemikers gestalten müssen, eine Forderung, für die ich schon seit langer Zeit kämpfe <sup>1)</sup>).

Wallach hat in Folge dessen die künstliche Deutung einfacher Vorgänge, zu der er durch den Mangel an Uebereinstimmung zwischen der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff und den Resultaten des Experiments gedrängt war, fallen gelassen und ist mit mir zu der folgenschweren Ueberzeugung gekommen, dass dem Dipenten nur die Formel  $A^{1,3}$  oder  $A^{1,4}$



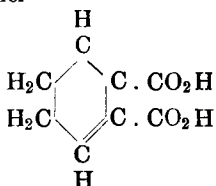
zukommen kann, woraus hervorgeht, dass ein Terpentingöl optisch activ sein kann, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu enthalten. Mancher Chemiker wird vielleicht hierzu sagen: »Diese Erkenntniss hätte man auch mit geringerer Mühe erwerben können, eine vorurtheilslose Betrachtung der Addition von Bromwasserstoff zum Limonen hätte allein schon dazu genügt, und es hätte weder meiner noch Wallach's complicirter Versuche bedurft, um dies festzustellen«. Man möge sich dann aber daran erinnern, wie tief die Ueberzeugung in die heutige Generation deutscher Chemiker eingedrungen ist, dass optische Activität mit der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms nach van 't Hoff's Definition verbunden sein muss, wovon Ladenburg's <sup>2)</sup> Beurtheilung meiner Arbeit ein beredtes Zeugnis ablegt.

In welcher Weise die Definition van 't Hoff's erweitert werden muss, ist mir selbst noch nicht ganz klar, und ich glaube, dass man überhaupt besser daran thun wird abzuwarten bis mehr Material vorliegt, als in voreiliger Weise Speculationen aufzustellen. Dass eine Vermehrung des Materials schon in allernächster Zeit in Aussicht steht, ist mir unzweifelhaft. Das active Sylvestren wird, wie oben gezeigt worden, aller Wahrscheinlichkeit nach kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, und viel spricht auch dafür, dass dies beim Carvon der Fall ist. Es ist gewiss kein Zufall, dass grade die am besten charakterisirten Terpentingöle, wie Terpinolen und Limonen, keinen tertiären Wasserstoff und daher auch keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1797.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 363.

Van 'tHoff selbst scheint sich mit dieser Frage zu beschäftigen, da W. F. Proost <sup>1)</sup> aus dem Universitäts-Laboratorium zu Amsterdam die Mittheilung macht, dass es ihm mittels der Strychninmethode geglückt sei, die von mir als »Säure von Astié« benannte Dihydrophthalsäure in active Componenten zu zerlegen. Nun habe ich grade für diese Säure die Formel

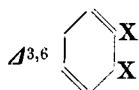


aufgestellt <sup>2)</sup>, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, und es würde daher diese Entdeckung von grosser Wichtigkeit sein, falls meine Formel richtig ist. Keinesfalls wird man aber aus der Activität allein auf die Unrichtigkeit derselben schliessen können. Um dem Leser die Beurtheilung der Frage, ob der Säure von Astié die obige Formel zukommt, zu erleichtern, will ich kurz die Gründe zusammenstellen, welche für und gegen diese Ansicht sprechen.

Das erste bei der Reduction der Phtalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte entstehende Product ist immer die  $\Delta^{3,5}$ -Dihydrosäure. Diese wird von Natronlauge sehr leicht in die Säure von Astié umgelagert, was auch unter den von dem letzteren eingehaltenen Bedingungen der Fall ist. Da nun bei den Hydroterephtalsäuren die Behandlung mit Alkali eine Wanderung der doppelten Bindung zur Carboxylgruppe bewirkt, habe ich angenommen, dass bei der Bildung der Säure von Astié beide doppelte Bindungen an die beiden Carboxylgruppen heranrücken, entsprechend folgenden Formeln:



Dabei habe ich mich allerdings darüber gewundert, dass es mir nicht gelang, das Zwischenproduct

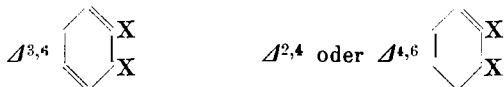


zu erhalten, schrieb dies aber der grossen Labilität einer doppelten Bindung in der Stellung  $\Delta^3$  zu. Nun wäre es allerdings nicht ganz unmöglich, dass die Säure von Astié doch die Formel  $\Delta^{3,6}$  besitzt, falls nämlich eine Säure von der Formel  $\Delta^{2,6}$  nicht existenzfähig oder sehr labil ist, da die von mir als  $\Delta^{2,4}$  bezeichnete Säure schwerlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3185.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 269, 152.

dieser Formel entspricht. Bestätigt sich dies, so würde die Säure von Astié ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, und es würde auch nicht mehr auffallend sein, dass sie in vielen Punkten mit der  $\Delta^{2,4}$ -Säure übereinstimmt.



Uebereinstimmung findet statt in folgenden Punkten:

1) Die Anhydride beider Säuren bleichen Lakmustinctur durch Reduction.

2) Beide Säuren geben mit Schwefelsäure und Braunstein in der Kälte Benzoësäure. Es würden dann übrigens auch die Speculationen über das Vorhandensein von Paraverbindungen wegfallen, welche ich an dieses Verhalten der Säure von Astié geknüpft habe<sup>1)</sup>.

3) Die  $\Delta^{4,6}$ -Säure wird von Natriumamalgam sehr leicht, die Säure von Astié sehr schwer reducirt. Es erklärt sich dies durch den Umstand, dass in ersterer zwei zusammenhängende, in letzterer zwei isolirte doppelte Bindungen vorkommen.

4. Das Dihydrobromid der Säure von Astié wird von Silberoxyd in die ursprüngliche, von alkoholischem Kali in die  $\Delta^{4,6}$ -Säure verwandelt, was nach den obigen Formeln leicht verständlich ist.

Auffallend ist dagegen, dass das Anhydrid der Säure von Astié beim Erhitzen verharzt, während das der  $\Delta^{4,6}$ -Säure dabei in das Anhydrid der  $\Delta^{1,4}$ -Säure übergeht. Da diesem letzteren Umstande aber nicht allzu grosses Gewicht beigelegt werden darf, so bleibt eigentlich als einziger Grund gegen die Annahme der  $\Delta^{3,6}$ -Formel für die Säure von Astié nur der sehr bemerkenswerthe Umstand übrig, dass sich unter allen von mir aufgefundenen Säuren keine einzige befindet, welcher die Formel  $\Delta^{2,6}$  zukommen könnte.

Alles in allem bin ich daher jetzt, wo ich diese Dinge aus einer gewissen Entfernung betrachte, nicht mehr so abgeneigt der Säure von Astié die Formel  $\Delta^{3,6}$  zuzuschreiben, wodurch ihre optische Activität nach der van't Hoff'schen Regel erklärlich wäre. Ich bemerke dabei übrigens, dass ich meine Ortsbestimmungen in der Phtalsäurereihe überhaupt nicht für so zuverlässig halte, wie in der Gruppe der Terephtalsäure, weil ich in ersterer nicht im Stande gewesen bin, alle der Theorie nach möglichen Glieder darzustellen. So lange dies nicht erreicht ist, wird der Arbeiter auf diesen schwierigen Gebieten stets von Zweifeln geplagt, und ich übertreibe kaum, wenn ich sage, dass ich während der Terephtalsäurearbeit meine Ansichten über die Constitution der einzelnen Säuren fast täglich gewechselt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 269, 180.

habe, bis alle möglichen Formen wirklich dargestellt waren. Wird es nun bei der Phtalsäure ebenso gehen?

Herrn Dr. Villinger, der mir auch bei dieser Arbeit zur Seite gestanden hat, sage ich für seine treffliche Unterstützung meinen besten Dank.

**647. P. Duden: Ueber eine Bildungsweise von Hydrazin auf anorganischem Wege.**

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingeg. am 31. December.)

Seit der Entdeckung des Hydrazins durch Curtius und Jay im Jahre 1889 sind durch die Arbeiten von Curtius und Jay<sup>1)</sup>, Thiele<sup>2)</sup> und v. Pechmann<sup>3)</sup> eine Reihe Methoden zur Darstellung dieser interessanten Verbindung aufgefunden worden.

Die verschiedenen Darstellungsmethoden haben alle das eine gemeinsam, dass sie den Umweg über organische Stickstoffverbindungen einschlagen. Sie gehen von solchen aliphatischen Kohlenstoffverbindungen aus, welche eine Diazo-, Nitrosamin- oder Nitramin-Gruppe an einen leicht abspaltbaren Kohlenstoffcomplex gebunden enthalten. Die Bildung von Hydrazin erfolgt bei ihnen entweder direct durch Reduction oder durch Reduction und nachfolgende hydrolytische Spaltung des primär entstehenden Amidoproductes<sup>4)</sup>.

Es hat seit der Entdeckung des Hydrazins wohl nicht an Versuchen gefehlt, diese Reaction auf anorganisches Gebiet zu übertragen oder von anderen einfachen, rein anorganischen Stickstoffverbindungen ausgehend zum Hydrazin zu gelangen. Es scheint indess, als ob hier die naheliegendsten Versuche, wie Reduction von nascirendem Stickstoff oder Stickoxydul oder Verkettung der Amidogruppen des Hydroxylamins und Ammoniaks oder Verwendung der eine Amidogruppe enthaltenden Metallammoniakverbindungen u. a. m. nicht zum Ziel führen.

Dagegen habe ich gelegentlich einiger Versuche mit den von Fremy entdeckten und von Raschig näher untersuchten Kaliumsalzen, welche durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kaliumnitrit entstehen, beobachtet, dass das Stickoxydkaliumsulfid,  $K_2SO_3N_2O_2$ ,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 740; 27, 775.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 31.

<sup>3)</sup> Patentanmeldung P. 7044.

<sup>4)</sup> Hierhin gehört auch die Bildung von Hydrazin aus den leicht zugänglichen Nitrosoderivaten des Hexamethylenamins, die ich vor einiger Zeit schon beobachtet und seitdem gemeinschaftlich mit Hrn. M. Scharff genauer untersucht habe.