

schöne, centimeterlange dunkelviolette Stäbchen aus, die bei 156—157° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}BrNO_2AuBr_3$.

Procente: Au 28.93, Br 46.99.

Gef. » » 28.57, » 47.00.

Zu einer Untersuchung der Reactionen dieser Säure war das Material nicht ausreichend.

Die vorliegende Untersuchung hat in Bezug auf die Umsetzung der Picolin-Brompropionsäure mit Trimethylamin ein Resultat geliefert, das von den Beobachtungen, die Hardy und Calmels mit der Pyridin-Brompropionsäure machten, erheblich abweicht. Dass in der Pyridinreihe die in Frage kommenden Reactionen so wesentlich verschieden sein sollten von denen der Picolinreihe, ist wenig wahrscheinlich. Näher liegt die Möglichkeit, dass Hardy und Calmels nicht die α -, sondern vielleicht die β -Brompropionsäure in Händen hatten. Die Frage könnte nur durch erneuertes Studium der Reactionen der aus dem natürlichen Alkaloid darstellbaren Pyridin-Milchsäure entschieden werden.

366. O. Wallach: Zur Constitutionsbestimmung des Terpeneols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die Festlegung der Constitution des Terpeneols ist für die Terpenchemie bekanntlich deshalb von so grosser Bedeutung, weil man von diesem Alkohol aus, unter den von mir seiner Zeit genau ermittelten Bedingungen, durch einfache Wasserentziehung zu den isomeren Terpenen, Terpinolen, Dipenten und Terpinen, gelangen kann¹⁾. Ich habe das Terpeneol daher nach verschiedenen Richtungen zum Gegenstand des Studiums gemacht. Unter Anderem wies ich kürzlich nach, dass man aus dem festen Terpeneol zwei neutrale Oxydationsproducte, $C_{10}H_{20}O_3$ und $C_{10}H_{16}O_3$, in sehr guter Ausbeute gewinnen kann²⁾, und ferner, dass sich Terpeneol in Carvon überführen lässt³⁾.

Der letztere Uebergang war besonders wichtig, weil durch ihn die Stelle der Aethylenbindung im Terpeneol (Schmp. 35°) bestimmt ist. Der Weg, der mich vom Terpeneol zum Carvon geführt hatte, war aber ein etwas weiter und man konnte einwerfen, dass vielleicht

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 109.

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 150; 277, 110.

³⁾ Ann. d. Chem. 281, 140.

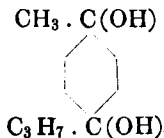
das Eintreten von Atomverschiebungen während des Verlaufs der von mir gewählten Reactionsreihen nicht ausgeschlossen gewesen sei. Ich habe daher einen directeren Weg zur Umformung des festen Terpeneols in Carvon gesucht und einen solchen auch gelegentlich einer in Gemeinschaft mit Hrn. Arny ausgeführten Arbeit gefunden.

Terpeneol addirt, wie ich früher zeigte¹⁾, sehr leicht Nitrosylchlorid. Der in quantitativer Ausbeute entstehenden Verbindung $C_{10}H_{17} \cdot OH \cdot NOCl$ lässt sich nun Salzsäure entziehen und man kommt so glatt zu einem ganz prachtvoll krystallisirenden, bei 134° schmelzenden Oxyoxim: $C_{10}H_{15} \cdot OH \cdot NOH$. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet diese Substanz dann weiter Wasser und Hydroxylamin ab und man erhält ein Gemenge von Carvacrol und inactivem Carvon, welches letztere durch sein bei 93° schmelzendes Oxim identificirt wurde.

Durch diese Reaction ist nun ganz sichergestellt, dass im Terpeneol und Carvon die Kohlenstoffatome in derselben Weise gruppirt sind und dass, wie bisher schon auf Grund anderer Versuche von mir angenommen wurde, die Aethylenbindung im Terpeneol (Schmelzpunkt 35°) Δ_1 ist und an dem Kohlenstoffatom steht, welches im Carvon Sauerstoff trägt. Ferner ist ersichtlich geworden, dass das Terpeneolnitroschlorid dem Limonennitroschlorid ganz analog gebaut ist.

Wenn nunmehr die Stellung der Doppelbindung im Terpeneol als völlig bewiesen gelten kann, handelt es sich noch darum, das Gleiche für die Stellung des Hydroxyls zu erreichen.

Bisher hat man dem Hydroxyl im Terpeneolmolekül den Platz 4 angewiesen, und wenn dem Terpin die Configuration

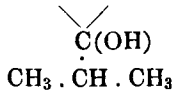


zukommt, ist auch kein anderer denkbar. Mit dieser Annahme liess sich auch gut das Verhalten des früher schon von mir untersuchten, eben erwähnten ersten Oxydationsproducts des Terpeneols, $C_{10}H_{20}O_3$, vereinigen. Die Verbindung spaltet unter bestimmten Bedingungen 3 Mol. Wasser ab und giebt Cymol. Sie durfte also unzweifelhaft als ein Trioxyhexahydrocymol angesehen werden. In diesem würden dann 2 Hydroxyle in der Stellung 1 und 2, das dritte in 4 stehen können. Gegen die letztere Annahme war aber ein Bedenken geltend zu machen, das ich sofort hervorgehoben habe²⁾. Das

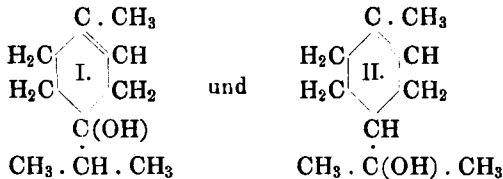
¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 120.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 146; 281, 166.

Terpineol lässt sich nämlich zu Terpenylsäure oxydiren und durch das Pinol hindurch in Terebinsäure überführen. Dieser Uebergang steht nun im Widerspruch mit der Annahme der Gruppe



im Terpeneol. Die letzterwähnten Thatsachen würden sich besser erklären, wenn man im Terpeneol die Gruppierung $:\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ oder $:\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ annehmen könnte, d. h. also, wenn der Alkohol das Hydroxyl in der Seitenkette oder in einer der Stellungen 2, 3, 5 oder 6 enthielte. Da nun aber die Stellungen 3, 5, 6 ausgeschlossen sind, weil das Terpeneol ein tertiärer Alkohol ist, ferner die Stellung 2 durch die oben mitgetheilten Thatsachen, so ist nur noch zwischen den beiden Formeln



zu entscheiden.

Um diese Entscheidung womöglich herbeizuführen, habe ich gemeinsam mit Hrn. Kerr Versuche angestellt, um die Constitution des zweiten Oxydationsproducts des Terpeneols, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, welches sich aus $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ — am besten bei Anwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel — quantitativ gewinnen lässt, zu ermitteln.

Es gelang sofort festzustellen, dass die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ein Ketonsauerstoffatom enthält. Es wurde aus ihr ein Oxim von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2(\text{NOH})$ und dem Schmelzpunkt $76-77^\circ$ erhalten, ferner (neuerdings) ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 200° .

Der Versuch lehrte weiter, dass Hydroxylgruppen nicht vorhanden sind, denn die bekannten Reactionen zum Nachweis von Hydroxyl versagten gänzlich. Dagegen erlitt die Substanz bei der Einwirkung von Salzsäure in alkoholischer Lösung eine Veränderung. Es entstand ein chlorhaltiger Ester. Damit war ein Fingerzeig dafür gegeben, dass eine Lactongruppe im Molekül anzunehmen sei. Das fand seine Bestätigung in der Thatsache, dass eine mit 1 Mol. Aetznatron versetzte wässrige Lösung der neutralen Substanz $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ mit Silbernitratlösung ein Silbersalz lieferte.

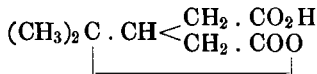
Die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ist also, wie nun experimentell festgestellt ist, ein Ketolacton.

Nun habe ich früher schon gezeigt, dass bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat die von jetzt an als Ketolacton anzusprechende

Substanz glatt in Terpenylsäure und Essigsäure übergeht¹⁾. Eine entsprechende Spaltung tritt ein, wenn eine alkalische Lösung derselben mit 6 Atomen Brom versetzt wird: es bildet sich Terpenylsäure und Bromoform oder auch CBr_4 .

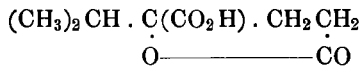
Daraus darf man schliessen, dass die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ die Ketongruppe CH_2COCH_3 , verknüpft mit Terpenylsäure enthält. Sobald man die Formel der Terpenylsäure kennt, ist also die Constitution der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ klar.

Nun habe ich vor einiger Zeit auf Grund anderer Ueberlegungen für die Terpenylsäure die Formel



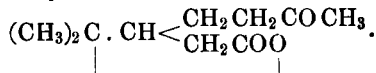
als wahrscheinlich hingestellt²⁾.

Seitdem hat Schryver durch allerdings wohl nicht ganz einwandfreie Versuche meine Formel gestützt³⁾, namentlich aber haben Fittig und A. Wolff⁴⁾ in einer exacten Arbeit gezeigt, dass für die Terpenylsäure die früher für wahrscheinlich gehaltene Formel einer Isopropylglutolactonsäure,

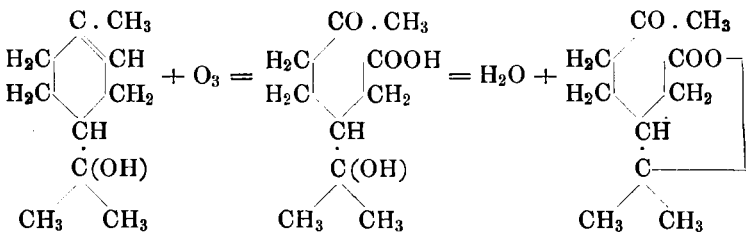


nicht mehr in Betracht kommt.

Nimmt man nun meine Formel für Terpenylsäure als richtig an, so ergibt sich als Ausdruck für die Constitution des Ketolactons, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, folgendes Symbol:



Dann aber könnte man schliessen, dass im Terpeneol das Hydroxyl in der Seitekette stehen, dass ihm also die obige Formel II zukommen müsse und der Oxydationsverlauf würde sich durch folgende Vorgänge veranschaulichen lassen:



Diese Schlussfolgerungen auf die Constitution des Terpeneols und des von mir daraus erhaltenen Oxydationsproducts hat nun

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 118.

²⁾ Ann. d. Chem. 259, 322.

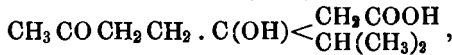
³⁾ Diese Berichte 27, Ref. 133.

⁴⁾ Dessen Inaug.-Diss. Strassburg 1894.

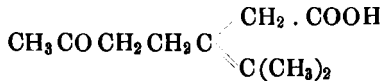
schon, ohne die vorstehende experimentelle Grundlage zu haben, vor einiger Zeit G. Wagner gezogen¹⁾. Wenn man sie als zwingend ansieht, so würde unmittelbar folgen, dass ein grosser Theil der bisherigen Ortsbestimmungen in der Terpenreihe irrthümlich wäre und insbesondere auch die von v. Baeyer auf Grund der seither angenommenen Terpin- und Terpeneolformeln entwickelte Anschauung über das Vorkommen von *cis-trans*-Isomerie bei Terpinderivaten²⁾.

Ich glaube aber, dass man vorläufig noch keine Veranlassung hat, die Stellung 4 des Hydroxyls im festen Terpeneol für definitiv widerlegt zu halten und möchte darauf hinweisen, dass es möglich ist, die jetzt ermittelten Thatsachen (bei Annahme meiner Terpenylsäureformel) auch mit Hülfe der alten Terpeneolformel zu deuten.

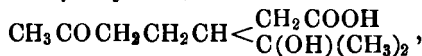
Nimmt man nämlich das Hydroxyl in Stellung 4 im Terpeneol an, so würde der erste Schritt der Oxydation zum 1.2.4-Trioxyhexahydrocymol, der zweite zu der β -Oxyketonsäure,



führen. Diese könnte nun Hydroxyl mit dem tertiär gebundenen Wasserstoff verlieren, um in die ungesättigte Ketonsäure



überzugehen, und diese könnte durch Wasseraufnahme sich wieder in die Lacton bildende γ -Oxysäure,



also in die Muttersubstanz der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ verwandeln.

Ob β -Oxyketonsäuren obigen Baues ein solches Verhalten zeigen können, darüber fehlen zur Zeit wohl noch genügende Erfahrungen, gewiss wird man den Vorgang nicht a priori für unmöglich erklären dürfen, wenn er auch wegen des glatten Verlaufs der Reaction nicht gerade sehr wahrscheinlich sein mag. Aufschlüsse über diese Verhältnisse haben wir jedenfalls nur vom Experiment zu erwarten.

Nachdem von mir ein ganz einfacher Uebergang vom Terpeneol zum Pinol gefunden worden ist³⁾, wird namentlich auch das Studium dieser Verbindung, mit dem ich noch beschäftigt bin⁴⁾, weitere Anhaltspunkte für eine definitive Erledigung der vorliegenden Frage zu liefern geeignet sein.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1652, 2273.

²⁾ Diese Berichte 26, 2861.

³⁾ Ann. d. Chem. 277, 113.

⁴⁾ Ueber das Pinol hat sich vor einiger Zeit Hr. G. Wagner auch ausgesprochen. Ich behalte mir vor, darauf zurückzukommen und dann einige in jenen Aufsätzen (diese Berichte 27, 1644, 2275) enthaltene Irrthümer zu berichtigen.