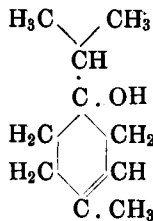


in Betracht zu ziehen ist, welche im Widerspruch mit der bisher für das Terpeneol angenommenen Formel:



steht. Wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um diesen Widerspruch aufzuklären, und werden über die Ergebnisse derselben demnächst berichten.

Berlin und Greifswald, im Juli 1895.

368. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Oxydation von Terpin, Terpinhydrat und Terpeneol.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Die vorstehende Abhandlung veranlasst uns, einige Beobachtungen mitzutheilen, welche wir bei der Umwandlung von Terpeneol in Terpin bezw. Terpinhydrat und bei der Aboxydation der genannten Verbindungen gemacht haben.

Das feste Terpeneol lässt sich unschwer in Terpinhydrat zurückverwandeln, wenn man es, mit etwas Benzol gemischt, um es flüssig zu erhalten, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure schüttelt. Der Process gelangt in fünf Tagen zu Ende. Die Ausbeuten an Terpinhydrat sind quantitativ.

Etwas länger, ca. 8—10 Tage, dauert die völlige Umwandlung des flüssigen Terpeneols in Terpinhydrat, welche sich ebenfalls durch verdünnte Schwefelsäure bewirken lässt. Auch in diesem Falle erhält man nahezu quantitative Ausbeuten. Daneben trat Cineol auf, welches sich dem Geruchssinn zu erkennen gab, aber in so geringen Mengen gebildet wurde, dass eine Isolirung desselben auch bei Verarbeitung grosser Mengen von Terpeneol nicht gelang.

Das durch vorsichtige Wasserabspaltung aus Terpinhydrat leicht erhältliche, nach Flieder und Maiblumen riechende, flüssige Terpeneol gilt als ein Gemenge von festem und flüssigem Terpeneol. Es ist uns bislang nicht gelungen, daraus festes Terpeneol abzuscheiden. Da festes Terpeneol von verdünnter Schwefelsäure leichter als flüssiges Terpeneol in Terpinhydrat übergeführt wird, haben wir versucht, etwa

vorhandenes festes Terpeneol aus dem flüssigen Terpeneol durch längeres Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure zu entfernen. Die nicht umgewandelten Antheile eines während vier Tagen so behandelten Präparates zeigten indessen keine von dem Ausgangsmaterial wesentlich verschiedenen Eigenschaften.

Oxydation von Terpin und Terpinhydrat.

Terpin und Terpinhydrat zeigen bei der Einwirkung oxydirender Agentien ein eigenthümliches Verhalten.

Terpin geht in Eisessiglösung unter Wasseraustritt mit Chromsäureanhydrid bei dem Erwärmen auf etwa 50° eine orangerothe Verbindung ein, welche fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und in der Wärme sowohl durch verdünnte Schwefelsäure als auch durch Natronlauge zunächst in Terpin und Chromsäure zerlegt wird. Beim Verseifen mit Natronlauge wird das Terpin als Terpinhydrat zurückgewonnen, und bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erhält man an Stelle des Terpins die daraus durch Schwefelsäure entstehenden Umwandlungsproducte: Terpeneol und Terpene, bezw. bei andauerndem Erwärmen die mittels Chromsäure aus diesen Körpern sich bildenden Oxydationsproducte. Die orangerothe Substanz verpufft bei dem Erhitzen auf 150° unter Bildung von Terpenen und Chromoxyd und liefert, wenn man ihre Lösung in Eisessig erwärmt, ein Oxydationsproduct des Terpeneols, Methoäthylheptanonolid, neben zurückgebildetem Terpinhydrat.

Da ein Ketonalkohol, bezw. ein Diketon u. s. f. selbst bei vorichtigster Oxydation des Terpins nicht entsteht, so bestätigt dieser Versuch von Neuem die tertiäre Stellung beider Hydroxyle im Molekül des Terpins.

Kaliumpermanganat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf wässrige Terpinhydratlösungen kaum ein. Wenn man die Temperatur steigert, wird ein Theil des Terpinhydrats zu einfachen Kohlenstoffverbindungen, wie Essigsäure, Oxalsäure u. s. w. abgebaut, während der Rest unverändert bleibt. Terpenylsäure haben wir unter den Oxydationsproducten nicht nachweisen können.

Das geschilderte Verhalten des Terpinhydrats ist das einer aliphatischen Verbindung. Terpin ist häufig als ein Dioxyhexahydrocymol charakterisirt worden. Dagegen weist unseres Erachtens das gesammte Verhalten des Terpinhydrats darauf hin, dass in demselben eine Verbindung mit offener Kohlenstoffatomkette vorliegt, und dass bei dem Uebergange von Terpin in Terpinhydrat Ringöffnen, sowie bei dem umgekehrten Vorgange Ringschliessen stattfinden.

Oxydation des festen Terpeneols mit Kaliumpermanganat.

Völlig verschieden von Terpin bezw. Terpinhydrat verhält sich das feste Terpeneol bei der Aboxydation mit Kaliumpermanganat.

Dasselbe wird dadurch in einer ersten Phase des Processes, wie O. Wallach ¹⁾ gezeigt hat, in ein bei 122° schmelzendes Trioxyhexahydrocymol umgewandelt, welches bei fortgesetzter Oxydation mit Kaliumpermanganat oder bequemer durch Oxydation mit Chromsäure in das bei 63—64° schmelzende Metho-3'-äthyl-3-heptanon-6-olid-1-3' umgewandelt wird ²⁾.

Wir haben uns ferner überzeugt,

1. dass festes Terpeneol bei stärkerer Oxydation mit Kaliumpermanganat direct Terpenylsäure liefert,

2. dass aus festem Terpeneol bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig das erwähnte, bei 63—64° schmelzende Methoäthylheptanonolid als Hauptproduct neben kleineren Mengen von Terpenylsäure entsteht und

3. dass das bei der Aboxydation von festem Terpeneol mit Kaliumpermanganat in einer ersten Phase des Processes sich bildende Trioxyhexahydrocymol vom Schmp. 122° bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in das erwähnte Methoäthylheptanonolid vom Schmp. 63—64° und Terpenylsäure übergeht. Gleichzeitig tritt Aceton als Oxydationsproduct auf.

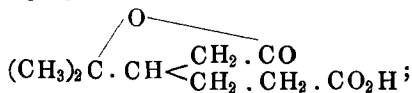
Methoäthylheptanonolid ist durch Erwärmen mit Kaliumhydrat leicht in das Kaliumsalz der zugehörigen Metho-3'-äthylol-3'-heptanon

säure, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{Ka} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix})$, umzuwandeln, dessen

CH_3

wässrige Lösung durch Silbernitrat gefällt wird und bei dem Ansäuern mit Schwefelsäure die ölige, sich schnell in Methoäthylheptanonolid zurückverwandelnde freie Säure giebt.

Bei vorsichtigem Abbau des Methoäthylheptanonolids mit unterbromigsaurem Natrium haben auch wir eine mit Terpenylsäure verunreinigte Homoterpenylsäure,



erhalten und ferner durch einen besonderen Versuch den bereits von O. Wallach ³⁾, nachgewiesenen nahezu quantitativen Uebergang des Methoäthylheptanonolids bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Terpenylsäure bestätigt.

Oxydation des flüssigen Terpeneols.

Die Aboxydation des flüssigen Terpeneols verläuft im Allgemeinen ebenso wie die des festen Terpeneols. Man erhält in dem einen wie dem anderen Falle als erstes Oxydationsproduct ein Trioxyhexa-

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 150.

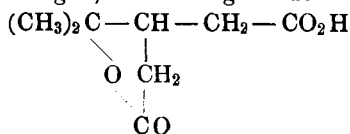
²⁾ Siehe die in diesem Hefte abgedruckten Mittheilungen von O. Wallach über Terpeneol und von F. Tiemann und Fr. W. Semmler über ein Methoäthylheptanonolid.

³⁾ Ann. d. Chem. 277, 118.

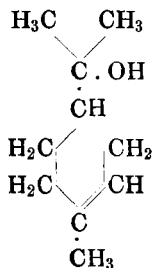
hydrocymol, welches unter 20 mm Druck bei 180—190° siedet, aber, aus flüssigem Terpeneol dargestellt, erst krystallisirt, wenn es mehrere Stunden mit absolutem Aether am Rückflusskühler erwärmt wird. Dabei gehen ca. 50 pCt. des Trioxyhexahydrocymols in den Aether über und bleiben beim Abdestilliren desselben als amorphe feste Masse zurück. Die vom Aether nicht aufgenommenen Krystalle vom Schmelzpunkt 122° sind identisch mit dem aus festem Terpeneol dargestellten Trioxyhexahydrocymol. Der amorphe Aetherrückstand liefert bei weiterer Oxydation ebenfalls Methoäthylheptanonolid vom Schmp. 63—64°, aber in wesentlich geringerer Ausbeute als die krystallisirte, bei 122° schmelzende Verbindung. Daneben wurde die Bildung erheblicher Mengen von Aceton und anderer Verbindungen der niederen Kohlenstoffreihe (Oxalsäure, Essigsäure u. s. f.) constatirt.

Diese Versuchsergebnisse zeigen, dass das flüssige Terpeneol zum weitaus überwiegenden Theile aus einer Verbindung von gleicher chemischer Structur wie das feste Terpeneol besteht. Ob die erwähnten geringen Abweichungen im Verlauf der Aboxydation des festen und flüssigen Terpeneols daher rühren, dass beide Körper stereochemisch isomer sind, oder ob das flüssige Terpeneol geringe Beimengungen einer structur-isomeren Verbindung enthält, lassen wir einstweilen dahingestellt.

Das feste und flüssige Terpeneol liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat direct reichliche Mengen von Terpenylsäure. Diese Thatsache ist in Verbindung mit den übrigen in dieser Mittheilung angeführten Beobachtungen, die Richtigkeit der Terpenylsäureformel:



vorausgesetzt, ohne Weiteres nur verständlich, wenn man für das feste Terpeneol, bezw. den überwiegenden Bestandtheil des flüssigen Terpeneols die Structurformel:



annimmt.

Berlin und Holzminden, im Juli 1895.