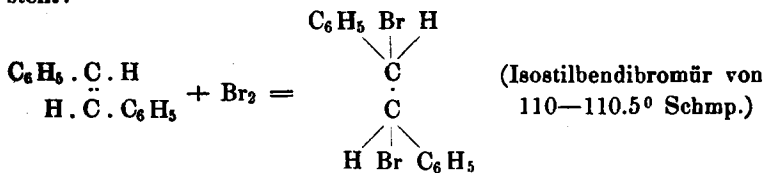
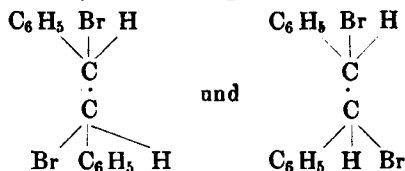


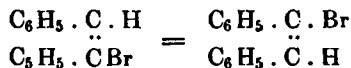
das Bromadditionsproduct eines centrisc-symmetrischen Stilbens darstellt:



Aus letzterem werden die Configurationen



aus deren letzterer allein durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus correspondirenden Stellen das feste Bromstilben



gebildet wird.

Einen weiteren sicheren Schluss auf die Configuration des Stilbens aus diesen Verhältnissen zu ziehen, ist nach den am Schlusse des Abschnittes B angestellten Erörterungen vorläufig ebenso wenig möglich als auf Grund der Ergebnisse der Untersuchung von Aronstein und Hollemann¹⁾.

534. O. Wallach: Ueber Oxydationsproducte aus Bihydrocarvon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Kingeg. am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Schon vor längerer Zeit²⁾ habe ich die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass die mit Hülfe von Kaliumpermanganat aus Verbindungen der Terpenreihe zu erhaltenden Oxydationsproducte besonders werthvoll für die auf die Constitution zu ziehenden Schlüsse sind. Versuche, die ich mit den Kohlenwasserstoffen Pinen, Limonen, Phellandren u. s. w. nach dieser Richtung begonnen hatte³⁾, habe ich theils nicht weiter fortgesetzt, theils nicht veröffentlicht, weil mich s. Z. Hr. G. Wagner ersucht hatte, ihm die Bearbeitung dieses Kapitels zu über-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2831.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 266.

³⁾ Ann. d. Chem. 246, 267.

lassen. Dagegen habe ich über die Oxydation von Sauerstoff-haltigen Verbindungen der Reihe vielfach Mittheilung gemacht und den Verlauf der Reaction beim Cineol¹⁾ beim Pinol und Pinolglycol²⁾, beim Fenchon³⁾, beim Tujon⁴⁾ und zuletzt beim Bihydrocarveol und Terpeneol⁵⁾ erörtert. Die ersten Versuche über die Oxydation des Terpeneols sind vor zwei Jahren von mir veröffentlicht. Die im engsten Zusammenhang damit stehenden ziemlich umfangreichen Arbeiten über Carvenon, Pinolbildung aus Terpeneol und die vollständige Aufklärung der Constitution der Oxydationsproducte des Terpeneols waren bis zum Frühjahr dieses Jahres vollkommen erledigt. Man kann also wohl nicht sagen, dass eine Pause in der Veröffentlichung meiner Versuche eingetreten ist. Inzwischen sind aber natürlich auch die gleichzeitig mit den Arbeiten über Terpeneol begonnenen Versuche mit dem isomeren Bihydrocarveol⁶⁾ in entsprechender Richtung weiter geführt und, wie ich kürzlich angezeigt habe, mit Bihydrocarvon begonnen⁷⁾.

Jetzt haben nun Tiemann und Semmler eine Arbeit über die Oxydation des Terpeneols veröffentlicht, welche zu denselben Resultaten geführt hat, wie die meinige⁸⁾. Ebenso haben sie die von mir begonnenen Versuche über die Oxydation des Bihydrocarveols fortgeführt⁹⁾ und die Oxydation des Bihydrocarvons aufgenommen.

Wenn das auch für meine Schüler, welche gerade mit demselben Gegenstand beschäftigt sind, empfindlich ist, so glaube ich doch, dass unsere Arbeiten dadurch nicht ganz überflüssig geworden sind. Für heut möchte ich Einiges, was allerdings zu einer Veröffentlichung noch nicht bestimmt war, über die Oxydation des Bihydrocarvons mittheilen, lediglich, um den Bemühungen des Hrn. Jul. Scharpenack, welcher seit dem angegebenen Zeitpunkt diese Versuche unter meiner Leitung hier ausgeführt hat, gerecht zu werden. Die Versuche selbst ergänzen zunächst wesentlich das von Tiemann und Semmler über die Oxydationsproducte des Bihydrocarvons Angegebene, werden aber fortgesetzt und ich gedenke bei anderer Gelegenheit auf dieselben zurückzukommen.

Ketoglycol aus Bihydrocarvon.

Die Oxydation des Bihydrocarvons wurde mittels verdünnter Kaliumpermanganatlösung in ganz ähnlicher Weise geleitet, wie ich es beim Terpeneol und Bihydrocarveol beschrieben habe. Beim Eindampfen der vom Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit schied sich ein

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 265; 258, 319.

²⁾ Ann. d. Chem. 253, 256; 259, 317.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 272, 111; 275, 164.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 275, 150; 277, 105. Diese Berichte 28, 1773.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 277, 151; 279, 386.

⁸⁾ Diese Berichte 28, 2141.

³⁾ Ann. d. Chem. 263, 134.

⁷⁾ Diese Berichte 27, 1496.

⁹⁾ Diese Berichte 28, 2147.

braunes Oel in reichlicher Menge ab. Dasselbe wurde angethert oder auch die genügend eingeeengte Oxydationsflüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Im wässrigen Rückstand bleiben an Alkali gebundene Säuren. In das Lösungsmittel gehen neben dunkel gefärbten Verunreinigungen zwei ganz verschiedene Verbindungen von Ketoncharakter. Um diese von den Beimengungen zu befreien, wurde zunächst das Lösungsmittel entfernt und dann das rückständige Oel mit Natriumbisulfid-Lösung geschüttelt. Diese löst nach einiger Zeit die Ketone, und dieser Flüssigkeit kann man durch Schütteln mit Aether die Verunreinigungen entziehen. Aus der Bisulfidlösung werden die Ketone wieder durch Erwärmen mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und nach Verjagung des Aethers im Vacuum fractionirt.

Im Vorlauf befindet sich ein niedrig (bei 10 mm um etwa 130°) siedendes und als Hauptproduct ein hochsiedendes Oel (bei 100 mm um 200°), das in der Vorlage nach einiger Zeit zu einer schön krystallinischen Masse erstarrt. Ein Versuch, dieses zwischen 115 bis 120° schmelzende Product durch Umkrystallisiren noch weiter zu reinigen, wurde aufgegeben, weil es aus Lösungsmitteln zunächst immer wieder ölig herauskam.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_3$.

Procente: C 64.46, H 9.67.

Gef. » » 64.42, » 9.61.

Die Verbindung liefert ein bei 202° schmelzendes, aus Methylalkohol in glänzenden Krystallen herauskommendes Oxim der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2(NOH)$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{19}O_3N$.

Procente: C 59.70, H 9.45.

Gef. » » 59.05, 59.15, » 9.36, 9.44.

Auch die Analyse des bei 187° schmelzenden Semicarbazons bewies, dass nur ein Sauerstoffatom in der Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$ in Form von Ketonsauerstoff enthalten ist.

Dass die beiden anderen Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen vorhanden sind, folgt aus der Bildungsweise und dem Verhalten der Verbindung, die beim Erwärmen mit concentrirtem Alkali nicht verändert wird und mit Chlorphosphor unter Salzsäureentwicklung reagirt.

Das Ketoglycol löst sich in Wasser, und diese Lösung wirkt stark reducirend. Aus ammoniakalischen Silberlösungen scheidet es einen schönen Silberspiegel ab. Erwärmt man eine wässrige Lösung mit Silberoxyd, so tritt Aldehydgeruch auf und es entsteht eine niedrig schmelzende, krystallisirte Säure. Mit Alkali versetzte Lösungen scheiden bei Zusatz von Brom Bromkohlenstoff aus. Bei längerem Erwärmen für sich geht das Ketoglycol in eine spröde, colophonium-

artige Masse über. Eine ähnliche Veränderung findet statt, wenn man wässrige Lösungen mit kalter, verdünnter Schwefelsäure stehen lässt. Es scheidet sich dann eine amorphe, gelbliche, in Wasser unlösliche, aber in Alkohol und Aether lösliche Masse aus, die an Kohlenstoff reicher und an Wasserstoff ärmer als das Ausgangsmaterial ist und vermuthlich durch Wasserabspaltung aus zwei oder mehreren Molekülen desselben sich bildet.

Das Ketoglycol sowohl wie sein Umwandlungsproduct zeigen nun ein sehr interessantes Verhalten beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Neben anderen Producten (auch solchen von saueren Eigenschaften) bildet sich dabei ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, pfefferminzähnlich riechendes Keton. Diese Verbindung verdient namentlich deshalb Aufmerksamkeit, weil sie auf analoge Weise entsteht, wie das von mir früher beschriebene Spaltungsproduct $C_{10}H_{16}O$, welches man beim Erwärmen des Oxydationsproducts $C_{10}H_{20}O_3$ aus Bihydrocarveol mit Säuren erhält. Das neue Keton siedet um 220° , ist aber noch nicht in ganz reinem Zustand isolirt worden. Ein daraus dargestelltes Semicarbazon vom Schmp. 206° lieferte bei der Analyse Zahlen, welche im Kohlenstoffgehalt etwas hinter dem für ein Keton $C_{10}H_{14}O$ berechneten zurückbleiben. Es ist also noch fraglich, ob man es hier mit dem erwarteten isomeren Carvon zu thun hat.

Wie schon bemerkt, entsteht neben dem Ketoglycol, $C_{10}H_{18}O_3$, bei der Oxydation des Bihydrocarvons gleichzeitig ein niedrig siedendes Product. Diese Verbindung liess sich in der Kälte gleichfalls zum Erstarren bringen und bildete dann lange, glänzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_2$.

Procente: C 70.11, H 9.11.

Gef. » » 69.51, » 8.99.

Die Analysen des bei 195° schmelzenden Oxims und des bei 203 — 204° schmelzenden Semicarbazons dieser Substanz lehrten, dass ihr Gesamtsauerstoff als Ketonsauerstoff gebunden sei. Augenscheinlich ist sie identisch mit derjenigen, welche Tiemann und Semmler bei dem Abbau des Bihydrocarvons erhielten, denn zu demselben Körper gelangt man auch, wenn man das Ketoglycol, $C_{10}H_{18}O_3$, weiter oxydirt. Das Nebeneinanderauftreten beider Producte bei der Oxydation des Bihydrocarvons ist also ganz verständlich. Ausserdem konnte aber auch noch die Bildung von Säuren beobachtet werden. Unter diesen ist neben Oxalsäure namentlich eine schön krystallisirende, wenn auch schlecht zu reinigende Säure zu erwähnen, welche bei 203 — 204° schmilzt und für die aus dem Mitte mehrerer Analysen 59.43 pCt. C und 8.38 pCt. H gefunden wurde.

Die vorstehenden Oxydationsversuche sind selbstverständlich in Angriff genommen worden, um zu controlliren, ob das Verhalten des Bihydrocarbons in dieser Richtung sich mit den für die Verbindung bisher aufgestellten Formeln vereinigen lässt. Es war das um so nöthiger, als die inzwischen hier für das Terpeneol ermittelten Beziehungen, welche ich neulich besprach ¹⁾, dazu führten, eine von der bisher angenommenen abweichende Terpeneol-Formel jetzt in erster Linie in Betracht zu ziehen.

Da ich verschiedene wichtige und z. Th. einfache Uebergänge vom Terpeneol zum Carvon ²⁾ und Bihydrocarvon ³⁾ ermittelt habe, bei denen Atomumlagerungen nicht wahrscheinlich sind, so bedingt eine veränderte Auffassung von der Constitution des Terpeneols eo ipso eine Aenderung der Ansichten über die Lagerung der Atome im Carvon und Hydrocarvon. Dasselbe gilt beiläufig vom Pinol und vom Limonen (Dipenten), dessen einfache Entstehung aus Terpeneol ich längst gezeigt habe.

Ich beabsichtige diese Dinge erst später im Zusammenhang zu erörtern und habe es für um so weniger nöthig gehalten, schon neulich alle Consequenzen aus einer veränderten Terpeneol-Formel zu ziehen, die sich jeder mit der Sache Vertraute selbst ableiten kann, weil es ja eine ausserordentliche Verkennung des Sachverhalts wäre, wenn man glauben würde, durch die verhältnissmässig einfachen Oxydationsversuche, welche zu einer wahrscheinlich richtigeren Auffassung von der Stellung des Hydroxyls im Terpeneol und der Atomverknüpfung in einigen verwandten Substanzen führte, wäre nun auf einmal erst Klarheit in das ganze Gebiet gekommen. Klarheit ist durch die un- gemein mühsamen Vorarbeiten geschaffen und die abrundenden Schluss- steine, welche jetzt — gleichgültig von wem — in das Gebäude der Terpenchemie eingefügt werden, würden so bedeutungslos für die Sache sein, wie viele aus früherer Zeit stammende, an sich werthvolle Einzelversuche, wenn nicht die weitgehenden Arbeiten der Sichtung des Materials, die Entwirrung der hauptsächlichsten Isomerieverhält- nisse und namentlich der Nachweis von dem inneren Zusammenhang der einzelnen Substanzen vorangegangen wäre.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1773.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 140. Diese Berichte 28, 1774.

³⁾ Ann. d. Chem. 286, 129.