

jene Natriumäthylatreaction in Parallele zu stehen mit dem Verhalten der Lactonsäuren beim Kochen mit Natronlauge, denn die Einwirkung von Natriumäthylat führt von den Lactonsäureestern zu zweibasischen ungesättigten Säuren nur unter der Bedingung, dass die mittelständige Carboxylgruppe zu der zur Bildung des Lactonringes verwendeten Hydroxylgruppe in β -Stellung sich befindet: in anderen Fällen, wie beim Terpenylsäureester, verläuft die Reaction in ganz anderem Sinne.

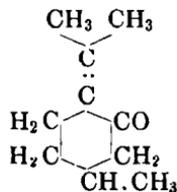
Basel, Mai 1900. Universitätslaboratorium.

235. F. W. Semmler: Pseudo- und Ortho-Klasse der Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone u. s. w.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Es ist bisher mit Sicherheit von keiner Terpenverbindung ausgesprochen und nachgewiesen worden, dass eine doppelte Bindung vom Kern aus nach der Methylengruppe hin in der Seitenkette vorhanden ist. Am allerwenigsten ist nachgewiesen worden, dass derartige Verbindungen in der Natur in den ätherischen Oelen sich in einer auch nur einigermaassen grösseren Menge vorfinden. Man hat wohl aus Oxydationsproducten einiger Körper, wie wir nachher beim Nopinen sehen werden, die Vermuthung ausgesprochen, dass eine derartige Doppelbindung in der Seitenkette vorhanden sein könne, ein stricter Beweis ist aber bisher nicht erbracht worden.

Von der zur Methylgruppe sich in Para-Kettung befindenden Isopropylengruppe habe ich seiner Zeit zuerst beim Pulegon nachgewiesen, dass wir eine derartige doppelte Bindung unmittelbar am Kern nach jener Gruppe hin haben. Ich gab dem Pulegon folgenden Constitution



Der Beweis für dieselbe lag in der glatten Aboxydation des Pulegons zur β -Methyladipinsäure und zum Aceton. Diese Formel ist inzwischen durch Wallach und andere Chemiker weiterhin bestätigt worden.

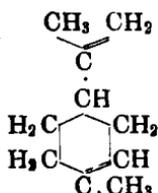
Unter den Terpenen hat Wallach eine doppelte Bindung nach der Isopropylengruppe hin für wahrscheinlich gehalten; bewiesen wurde dieselbe für das Terpinolen und für ein Terpeneol, $C_{10}H_{18}O$, von v. Baeyer¹⁾. Während also, wie wir sehen, die Literatur für eine doppelte Bindung vom Kern aus nach der Isopropylengruppe hin zweifellos Repräsentanten dieser Körperklasse aufweist, wäre für die Literatur über die doppelte Bindung nach der Methylen-Gruppe hin Folgendes zu erwähnen: v. Baeyer²⁾ fand gelegentlich der Aboxydation des Pinens, dass sich zu ca. 1 pCt. Ausbeute eine α -Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ bildet; er schrieb die Entstehung dieser Säure einer Wasseranlagerung an Pinen zu; späterhin sprach man gelegentlich — so auch Wagner — die Vermuthung aus, dass das Ausgangsmaterial für diese Säure ein Terpen sein könne mit einer doppelten Bindung vom Kern aus nach der Seitenkette. Von letzterem Forscher³⁾ wurde auch für das Camphen eine derartige Bindung in Betracht gezogen. Aber auch Wallach hat schon früher, neben anderen, auf diesem Gebiete thätigen Chemikern, die Vermuthung ausgesprochen, dass man eine derartige Bindung in der Terpenchemie nicht von der Hand weisen könne. Man erkennt jedoch hieraus, dass diese doppelte Bindung nach der Methylen-Gruppe hin wohl verschiedentlich vermuthet, mit Bestimmtheit jedoch in keiner Terpenverbindung in der Natur nachgewiesen ist. Und dennoch hat eine derartige Bindung das allergrösste Interesse für uns; denn es giebt Reactionen, z. B. Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren, bei deren Eintritt man krystallisirende Verbindungen erhält, welche man zur Classification von Terpenen benutzt hat. Gelegentlich meiner Untersuchungen auf diesem Gebiete kamen mir Zweifel an der Richtigkeit der Schlüsse, die man aus diesen Reactionen für das Vorhandensein des einen oder des anderen Terpens zog. Es war mir klar, dass eine doppelte Bindung vom Kern aus nach der Methylen-Gruppe z. B. dieselben Halogenwasserstoffadditionsproducte liefern musste wie eine doppelte Bindung im Kern, welche von demselben Kern-Kohlenstoffatom ausging. Da nun hinzu kam, dass ich sowohl unter den Terpenen, als auch Terpenalkoholen u. s. w. bald verschiedene Repräsentanten beider Arten von Bindungen fand, so ist es geboten, für diese beiden Klassen besondere Namen einzuführen. Ich nenne die Verbindungen mit der doppelten Bindung in der Seitenkette Pseudo-Klasse, jene mit der doppelten Bindung im Kern Ortho-Klasse. Zur Erläuterung möge kurz Folgendes dienen:

¹⁾ Diese Berichte 27, 441.

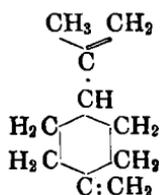
²⁾ Diese Berichte 29, 25.

³⁾ Chem.-Ztg. 1899, 930.

Für das Limonen wurde von Tiemann und mir¹⁾ folgende Formel bewiesen:



Dieses Limonen mit der doppelten Bindung im Kern ist als Ortho-Limonen zu bezeichnen. Das dazu gehörige Pseudo-Limonen muss folgende Constitution haben:



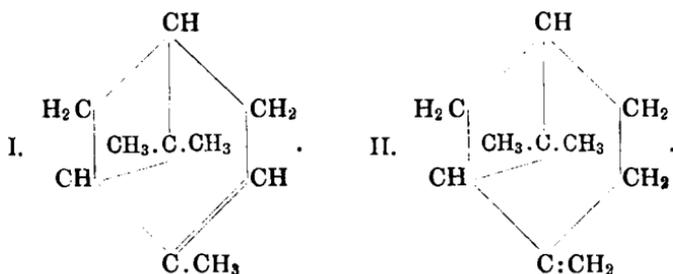
Dieses Pseudo-Limonen muss aber mit Salzsäure behandelt dasselbe Dipentendichlorhydrat liefern wie Ortho-Limonen. Deshalb kann ich diesem Reagens nicht dieselbe diagnostische Bedeutung zu-messen, wie es von anderer Seite geschieht. Fragen wir uns nun aber, ob dieses Pseudo-Limonen in der Natur vorkommt oder nicht, resp. dargestellt ist, so soll an dieser Stelle auf diese Frage nicht näher eingegangen werden. Es soll nur Folgendes hervorgehoben werden. Wie bekannt, nahm man früher an, dass das Dipenten nicht die optisch inactive Modification des Limonens sei, sondern dass demselben eine andere chemische Structur zu Grunde liege. Man glaubte sich hierzu berechtigt wegen des höheren Siedepunktes des Dipentens und wegen des höheren specifischen Gewichtes; da aber Rechts- und Links-Limonen vereinigt — resp. die krystallinischen Derivate desselben — dieselben Abkömmlinge lieferten als Dipenten, so nahm man nunmehr an, dass Dipenten inactives Limonen sei. Ich glaube jedoch, dass dem inactiven Ortho-Limonen ein recht grosser Theil Pseudo-Limonen, welches natürlich optisch inactiv sein muss, beigemischt ist; es ist sogar nach der Bildungsweise des sogenannten Dipentens anzunehmen, dass ein ganz bedeutender Theil desselben aus Pseudo-Limonen besteht.

Gleichzeitig mit dem Limonen war von Tiemann und mir²⁾ das Pinen in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden; wir er-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2145.

²⁾ Diese Berichte 28, 1345.

hielten zuerst die Pinonsäuren, von welchen ein Theil als Ketosäuren erkannt wurde. Dasjenige Pinen, welches die Ketosäure lieferte und welches die doppelte Bindung im Kern hat, möge z. B. folgende Constitution (I) haben:

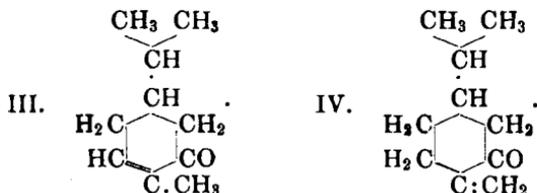


Dieses Pinen wäre als Ortho-Pinen zu bezeichnen.

Behandelt man die Pinonsäure aus dem Rohpinen mit alkalischer Bromlösung, so tritt nicht immer sofortige Bromoformabscheidung ein. Es stellte sich heraus, dass dem Rohpinen ausser dem Ortho-Pinen noch andere Körper beigemischt sind; so z. B. findet man Pinene, welche hauptsächlich aus Pseudo-Pinen bestehen, dem ich die Constitution (II) gebe.

Ich fand, dass dieses Pseudo-Pinen höher siedet, gewöhnlich anders polarisirt als das Ortho-Pinen und auch die Ausbeute an Nopinsäure aus diesem Rohpinen bedeutend reichlicher ist. Ich stehe deshalb nicht an, dieses Pseudo-Pinen mit dem Nopinen von von Baeyer für identisch zu erklären. Dieses Pseudo-Pinen muss aber auch ferner, mit Säuren behandelt, dieselben Reactionen und Producte liefern, wie das Ortho-Pinen.

Für das Carvon ermittelten Tiemann und ich¹⁾ folgende Constitutionformel (III):



Dem Pseudo-Carvon muss die Constitution (IV) zukommen.

Ob sich dieses Pseudo-Carvon in der Natur vorfindet oder dargestellt ist, soll hier nicht erörtert werden.

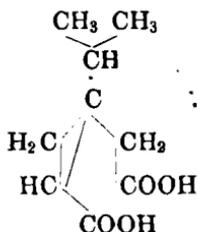
Diese Hindeutungen an wenigen Beispielen mögen genügen, um die Begriffe der Ortho- und Pseudo-Klasse in der Terpenchemie in

¹⁾ Diese Berichte 28, 2145.

ihrem Umfange darzulegen. In Folgendem sollen nun einige Repräsentanten vor Allem der Pseudo-Klasse näher beschrieben werden.

Sabinol.

Im Jahre 1898 veröffentlichte Fromm in diesen Berichten¹⁾ eine Arbeit über das Sabinöl. Er fand unter Anderem, dass neben Terpenen der Essigsäureester eines Alkohols $C_{10}H_{16}O$, den er Sabinol nannte, in dem Oel vorhanden ist. Durch Oxydation dieses Alkohols erhielt er Tanacetondicarbonsäure, der ich nach meinen neuen Untersuchungen folgende Constitution gebe:



Diese Beziehungen des Sabinols zum Tanaceton veranlassten mich, der Constitution jenes Körpers näher zu treten. Ausser dem Siedepunkte finden wir bei Fromm keine weiteren Angaben über die physikalischen Daten.

Stellt man nach Fromm Sabinol dar, so zeigt dasselbe folgende Eigenschaften:

$$\begin{array}{l}
 \text{Vol.-Gew. bei } 20^\circ = 0.9432, \\
 n_D = 1.488,
 \end{array}$$

Molekularrefraction demnach: 46.5.

$C_{10}H_{16}O$ als Alkohol mit einer doppelten Bindung verlangt 45.05, bei zwei doppelten Bindungen 46.76. Nehmen wir nun an, dass im Sabinol nur eine doppelte Bindung vorhanden ist, so haben wir genau wie beim Tanaceton einen bedeutenden Molekularbrechungsüberschuss. An anderer Stelle werde ich auf diese Erscheinung zurückkommen.

Auch über die weitere Natur des Alkohols Sabinol, ob ein primärer, secundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, macht Fromm keine weiteren Mittheilungen. Es wurden folgende Versuche angestellt:

Erhitzt man Sabinol mit Zinkstaub in der Bombe, um ihm Sauerstoff zu entziehen, so erhält man wohl Kohlenwasserstoffe; jedoch konnte nicht wie beim Linalool oder Isoborneol ein klares Resultat erzielt werden, vielmehr sprach die Reaction gegen die tertiäre Alkoholnatur des Sabinols.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2029.

Ebenso spricht dagegen die aus den Molekulargewichtsbestimmungen erhaltene Curve. Dieselbe deutet vielmehr auf einen secundären Alkohol mit aller Bestimmtheit hin und spricht gleichzeitig gegen die primäre Alkoholgruppe.

Wäre ferner Sabinol ein primärer Alkohol, so könnte die $\text{CH}_2\text{.OH}$ -Gruppe ja nur in der Seitenkette stehen, da wir für die Tanacetondicarbonsäure obige Constitution ermittelt haben. Stephan ¹⁾ hat uns in der Einwirkung von Phtalsäpreanhydrid auf Alkohole ein vorzügliches Erkennungsmittel für primäre Alkohole gegeben: Dieselben liefern nämlich hierbei saure Ester der Phtalsäure. Wendet man diese Reaction beim Sabinol an, so erhält man keine Spur einer Phtalestersäure.

Alle diese Reactionen sprechen also gegen die Annahme eines primären oder tertiären Alkohols im Sabinol; dass wir es nun in der That mit einem secundären Alkohol zu thun haben, geht aus folgenden Reactionen hervor. (An dieser Stelle möge noch erwähnt werden, dass bei der Oxydation mit Beckmann'scher Lösung, welche eventuell ein Keton oder einen Aldehyd ergeben könnte, im Wesentlichen negative Resultate erzielt wurden, da das Oxydationsgemisch unter Umständen explosionsartig einwirkte.)

Sabinolglycerin, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$.

Oxydirt man Sabinol mit Kaliumpermanganat, so erhält man bei vorsichtigem Verfahren unter Eiskühlung als erstes Product nicht die Tanacetondicarbonsäure, sondern einen indifferenten Körper, zu dessen Gewinnung man das Filtrat vom Manganschlamme entweder wiederholt ausäthert, oder, nachdem man es zur Trockne vollständig eingedampft hat, mit Benzol extrahirt. Es hinterbleibt nach Abdestillation des Extractionsmittels ein Rückstand, den man am besten aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 152—153°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 64.52, H 9.63.

Gef. » 64.43, » 9.63.

Hieraus folgt, dass an Stelle einer doppelten Bindung im Sabinol 2 Hydroxyle getreten sind, folgt ferner, dass das Sabinol, wie bisher unbewiesen war, nur eine doppelte Bindung enthält, da obiger dreiwertiger Alkohol sich als absolut gesättigt erwiesen hat. Die Ausbeute an Glycerin aus Sabinol ist bei vorsichtiger Oxydation fast quantitativ.

Um nun einen weiteren Einblick in die Constitution dieses dreiwertigen Alkohols zu erhalten, wurde derselbe in Wasser aufgelöst und mit Spuren einer organischen oder anorganischen Säure behandelt. Bei kurzem Erwärmen trat sofort Abscheidung eines Oeles unter

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 60, 243.

milchiger Trübung der wässrigen Lösung ein. Destillirt man nunmehr mit Wasserdämpfen ab, so geht fast quantitativ ein ätherisches Oel von folgenden Eigenschaften über:

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 79.56, » 9.45.

Sdp. = ca. 244^o,

Vol.-Gew. = 0.972,

n_D = 1.521.

Im Geruch ist das Oel von Cuminalkohol nicht zu unterscheiden. Ein von Kahlbaum bezogenes Präparat von Cuminalkohol zeigte folgende Daten:

Sdp. = 245^o,

Vol.-Gew. = 0.978,

n_D = 1.5217.

Ein Zweifel an der Identität mit Cuminalkohol ist demnach ausgeschlossen. Aus obigem Brechungsexponenten und Volumgewicht des aus dem Sabinolglycerin dargestellten Alkohols wurde das Molekularbrechungsvermögen zu 46.8 gefunden. Für den Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$ mit drei doppelten Bindungen berechnet sich dasselbe zu 46.37. Aus der Entstehung des Cuminalkohols bei diesen Reactionen folgt einmal, dass im Sabinolglycerin die eine Hydroxylgruppe in der Seitenkette liegt. Es fragt sich nun, ob diese Hydroxylgruppe bereits im Sabinol enthalten ist oder nicht. Wenn auch schon aus den oben angegebenen Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen ist, dass ein primärer Alkohol im Sabinol nicht vorliegt, so wurde dennoch nach neuen directen Beweisen dafür gesucht, dass die Hydroxylgruppe des Sabinols im Kern steht.

Die Versuche ergaben Folgendes: Reducirt man Sabinol mit Natrium und Aethylalkohol, so wird dasselbe wenig verändert; wendet man dagegen an Stelle des Aethylalkohols Amylalkohol an, so gelingt es, die doppelte Bindung zu reduciren und zu einem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ zu gelangen. Dieser Alkohol zeigt folgende Eigenschaften:

Sdp. = ca. 208^o,

n_D = 1.464,

Vol.-Gew. = 0.920.

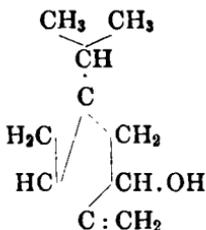
$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.92, H 11.69.

Gef. » 78.01, » 11.71.

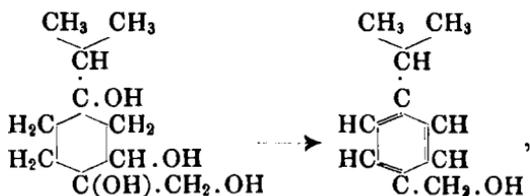
Die Daten stimmen mit den von mir früher für Tanacetylalkohol ermittelten überein. In der That lässt sich obiger Alkohol $C_{10}H_{18}O$ durch Bichromat und Schwefelsäure zu einem Keton $C_{10}H_{16}O$ oxydiren, welches im Geruch von Tanacetol nicht zu unterscheiden ist und welches ebenso wie dieses ein Oxim vom Schmp. 52^o liefert.

Durch diese Ueberführung von Sabinol in Tanacetylalkohol ist einerseits bewiesen, dass im Sabinol nur eine doppelte Bindung vor-

kommt, dass ferner die Hydroxylgruppe im Ringe steht, und zwar an der für den Tanacetylalkohol bewiesenen Stelle; die wichtigste Folgerung aus dieser Reaction ist aber ferner, dass die zehn Kohlenstoffatome im Sabinol dieselbe Anordnung haben müssen wie im Tanacetone, also auch wie im Carvacrol, dass schliesslich demnach das Sabinol die doppelte Bindung nur in der Seitenkette haben kann, da es in einen dreiwertigen Alkohol übergeht und nicht z. B. in einen Ketoalkohol. Dem Sabinol kann demnach nur folgende Constitution zukommen:



Der Uebergang von Sabinol in Cuminalkohol vollzieht sich in folgender, nunmehr durchaus durchsichtiger Weise:



indem unter Einwirkung der Säure Wasser an das Sabinolglycerin angelagert wird.

Eine weitere Bestätigung für obige Constitution des Sabinols haben wir in folgender Reaction: Erhitzt man Sabinol mit Zinkstaub kurze Zeit am Rückflusskühler und destillirt ab, so geht nunmehr ein Oel mit folgenden Eigenschaften über:

$$\begin{array}{l}
 \text{Sdp.} = 203^\circ, \\
 \text{Vol.-Gew.} = 0.918, \\
 n_D = 1.46.
 \end{array}$$

Wir bemerken demnach ein Fallen des Siedepunktes, des Volumgewichtes und des Brechungsexponenten dem Sabinol gegenüber. Die angegebenen Daten stimmen vollkommen mit jenen des Tanacetons überein, von welchem das Oel auch im Geruch nicht zu unterscheiden ist; es liefert auch das charakteristische Oxim vom Schmp. 52° . Für diesen Uebergang eines ungesättigten Alkohols in ein Keton kenne ich bisher kein Analogon; ich erkläre die Reaction so, dass der Zinkstaub genau wie in der Piperidinreihe zuerst Wasserstoffabspaltung

hervorrufft und denselben in statu nascendi an die benachbarte doppelte Bindung anlagert. Die Reaction wird auf weitere, analog constituirte Alkohole ausgedehnt werden.

Ist aber, wie nunmehr bewiesen ist, das Sabinol ein secundärer Alkohol, so müsste es sich auch mit Bichromat und Schwefelsäure zu einem Keton $C_{10}H_{14}O$ oxydiren lassen. In der That scheint dies auch der Fall zu sein, da das Oxydationsproduct Semicarbazone liefert. Jedoch sind die Ausbeuten schlecht, da, wie oben bereits erwähnt ist, die Reaction öfter explosionsartig vor sich geht; denn wegen der Angreifbarkeit der benachbarten doppelten Bindung geht die Oxydation mit diesem Mittel leicht weiter.

Ueberführung von Sabinol in Cymol.

Löst man Sabinol in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols auf, setzt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und erwärmt am Rückflusskühler, so geht plötzlich eine stürmische Reaction vor sich. Destillirt man nun mit Wasserdämpfen ab, so geht, neben dem Alkohol, ein Oel von folgenden Eigenschaften über:

Sdp. = 176°,
Vol.-Gew. = 0.860,
$n_D = 1.488.$
$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.55, H 10.45.
Gef. » 89.51, » 10.45.

Diese Daten decken sich mit jenen für Cymol. Dass dasselbe wirklich vorliegt, ging daraus hervor, dass durch Oxydation Oxycuminsäure erhalten wurde.

Bei der Umwandlung des Sabinols in Cymol durch Säuren findet Wasserabspaltung statt, Sprengung des Dreiringes und Verlegung der doppelten Bindung aus der Seitenkette in den Kern, wie dies bei den Terpenderivaten häufig der Fall ist; für die Constitutionsbestimmung war diese Reaction aber nicht zu verwerthen.

Wir lernen daher im Sabinol das erste typische Beispiel eines Pseudo-Alkohols der Terpenchemie kennen. Der zugehörige Alkohol der Ortho-Reihe mit der doppelten Bindung im Kern ist bisher nicht bekannt.

Sabinen.

Unterwirft man Sabinaöl der fractionirten Destillation, so erhält man ca. 30 pCt. des Oels, welche bei 162—170° sieden. Destillirt man diese Antheile wiederholt über Natrium, so gehen dieselben constant zwischen 162—166° über.

Gef. C 88.01, H 11.78.

Wir haben es demnach unzweifelhaft mit einem Terpen zu thun, welches ich Sabinen nenne.

Vol.-Gew. = 0.840,
 $n_D = 1.466$,
 pol. ca. 63° rechts vom Nullpunkt.

Es berechnet sich eine Molekularrefraction zu 44.9, welche zwischen einem Terpen mit einer doppelten Bindung (44.4) und einem Terpen mit zwei doppelten Bindungen (46.1) liegt. Dass wir es jedoch mit einem Terpen mit nur einer doppelten Bindung zu thun haben, wird aus den folgenden Ausführungen mit Bestimmtheit hervorgehen.

Vergleicht man diese physikalischen Constanten mit jenen sämtlicher, bisher bekannter Terpene, so findet man eine völlige Verschiedenheit. Abgesehen von den von mir als olefinische Terpene benannten und dargestellten Kohlenwasserstoffen zeigt kein Terpen ein so niedriges Volumgewicht und solchen Brechungsexponenten, wie das Sabinen. Lässt man jedoch Brom auf das Sabinen in einem indifferenten Lösungsmittel einwirken, so werden glatt nur zwei Atome Brom aufgenommen. Es bildet sich ein öliges Dibromid. Vol.-Gew. 1.50.

Dies Dibromid erweist sich weiterem Bromzusatz gegenüber als gesättigt; schon hieraus kann man folgern, dass im Sabinen nur eine doppelte Bindung vorkommt. Ein weiterer Beweis ergibt sich aus den Oxydationsproducten mit Kaliumpermanganat.

Sabinenglykol, $C_{10}H_{18}O_2$.

Oxydirt man Sabinen in bekannter Weise unter guter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat (und zwar entsprechend einem Atomgewicht Sauerstoff) destillirt vom unveränderten Sabinen und anderen flüchtigen Oxydationsproducten ab, filtrirt vom Manganschlamm ab und äthert das Filtrat aus, so geht in den Aether ein Oxydationsproduct über, welches man nach Entfernung des Aethers am besten durch Destillation im Vacuum und nachheriges Umkrystallisiren aus Wasser reinigt.

Sdp. $148-150^\circ$ bei 15 mm,
 Vol.-Gew. 1.021,
 $n_D = 1.402$,
 Schmp. 54° .
 $C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.59, H 10.59.
 Gef. » 70.21, » 10.52.

Molekularbrechungsvermögen berechnet sich für $C_{10}H_{18}O_2$ auf 47.97. Gefunden 47.41. Auch hier ist ein Ueberschuss dieser Constanten, wenn auch nur in geringerer Weise, zu constatiren. Dieses Sabinenglykol erhält man aus dem Sabinen zu 20 pCt. Ausbeute.

Dihydrocuminalkohol, $C_{10}H_{16}O$.

Löst man dieses Glykol in viel Wasser und setzt etwas Säure hinzu, so entsteht beim Erwärmen sofortige Trübung. Beim Abdestilliren mit Wasserdämpfen geht ein Oel mit folgenden Eigenschaften über:
Sdp. ca. 242°.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.53.

Gef. » 78.49, » 10.84.

Es hat demnach einfache Wasserabspaltung stattgefunden.

Vol.-Gew. 0.9572.

$n_D = 1.5018$.

Hieraus ergibt sich das Molekularbrechungsvermögen gleich 46.80. Berechnet für $C_{10}H_{16}O$ mit 2 doppelten Bindungen 46.76. Demnach hat unter Einwirkung von Säure gleichzeitig Lösung eines Ringes unter Bildung einer doppelten Bindung stattgefunden. Oxydirt man diesen Körper $C_{10}H_{16}O$ vorsichtig mit Chromsäure, so bekommt man neben Cuminalkohol den Cuminaldehyd mit seinen sämtlichen charakteristischen Eigenschaften. Daraus folgt aber, dass in dem aus dem Glykol entstehenden Alkohol $C_{10}H_{16}O$ ein Dihydrocuminalkohol vorhanden sein muss, folgt ferner, dass im Sabinenglykol die eine Hydroxylgruppe in der Seitenkette stehen muss, folgt schliesslich, dass im Sabinen genau so wie im Sabinol die doppelte Bindung vom Kern zur Methylengruppe führt. Einen weiteren Beleg für diesen Schluss finden wir in folgenden Reactionsproducten.

Sabinensäure, $C_{10}H_{16}O_3$.

Dampft man obiges, mit Aether extrahirtes Filtrat auf ein geringes Volumen ein, säuert an und extrahirt mit Aether, so geht in den Aether ein Säuregemisch. Nimmt man dasselbe mit concentrirter Natronlauge auf, so scheidet sich sofort ein krystallinisches Natriumsalz ab. Zersetzt man dieses schwer lösliche Natriumsalz mit Säuren, so lässt sich daraus durch Ausätherung eine Säure gewinnen, welche gut aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

Schmp. 57°.

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.22, H 8.69.

Gef. » 65.36, » 8.92.

Die Säure giebt auch ein schwer lösliches Kupfersalz. Dieselbe ist eine α -Oxysäure, da sie sich unter CO_2 -Abspaltung zu einem Keton oxydiren lässt.

Sabinenketon, $C_9H_{14}O$.

Oxydirt man die Säure z. B. mit PbO_2 , so entwickelt sich sofort ein an Mentha und Rainfarn erinnernder Geruch. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht ein Oel mit folgenden Eigenschaften über:

$C_9H_{14}O$. Ber. C 78.26, H 10.15.

Gef. » 78.10, » 10.21.

Sdp. 213° ,

Vol.-Gew. = 0.345,

$n_D = 1.4629$.

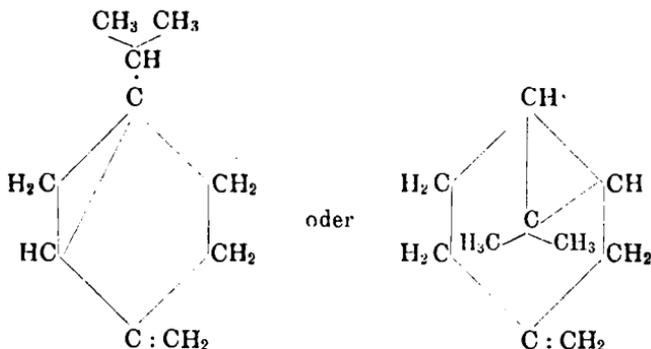
Molekularrefraction demnach gleich 40.26. Berechnet für Keton $C_9H_{14}O$ ohne doppelte Bindung 39.51. Wenn auch die Molekularrefraction ein Increment aufweist, so ist dasselbe doch nur gering. Wir haben es mit einem gesättigten Keton zu thun. Die Ketonnatur geht aus der Bildung eines Semicarbazons hervor, das sich sofort als unlösliches Pulver abscheidet. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei $135-137^{\circ}$. Wir bemerken daher einen ganz ungewöhnlich niedrig liegenden Schmelzpunkt eines Semicarbazons.

Ber. N 21.32. Gef. N 22.01.

Das Keton ist optisch activ und dreht den polarisirten Lichtstrahl in entgegengesetzter Richtung als das Ausgangsmaterial, als Sabinen, Sabinenglykol, Sabinensäure, welche sämmtlich rechts drehen. Das Keton dreht den polarisirten Lichtstrahl bei 100 mm ca. 18° nach links. Dasselbe Sabinenketon findet sich natürlich nun auch schon in den Oxydationsproducten, welche nach dem Oxydiren des Sabinens mit Kaliumpermanganat mit Wasserdämpfen abgetrieben wurden. Dasselbe lässt sich von dem mitübergehenden unveränderten Sabinen durch fractionirte Destillation und darauf folgendes Behandeln mit salzsaurem Semicarbazid trennen.

Versucht man die Sabinensäure, $C_{10}H_{16}O_3$, im Vacuum zu destilliren, so findet Wasser- und zum Theil auch Wasserstoff-Abspaltung statt. Es destillirt eine Säure vom Schmp. $117-118^{\circ}$ über, welche sich identisch mit Cuminsäure erwies. Aus allen diesen Reactionen folgt, dass im Sabinen ein Terpen mit nur einer doppelten Bindung, die sich in der Seitenkette befindet, vorliegt; folgt ferner, dass bei dem leichten Uebergang der Sabinenderivate in Cymol-derivate auch im Sabinen eine analoge Anordnung der Kohlenstoffatome wie im Cymol sich vorfindet, dass aber zweifellos im Sabinen noch ein zweiter Ring vorhanden sein muss. Derselbe könnte ähnlich sein dem zweiten Ring im Sabinol resp. Tanacetone, also durch eine Parabindung hervorgerufen sein, eine Vermuthung, die durch das gemeinsame Vorkommen mit Sabinol am nächsten liegt. Der zweite Ring aber könnte ein Vierring sein, wie im Pinen; dann müsste aber Sabinen identisch sein mit Pseudo-Pinen oder Nopinen, was aber wegen der Verschiedenheit der Derivate nicht der Fall ist. Schliesslich kann also nur noch ein Dreiring wie im Caron vorhanden sein.

Die Untersuchung, ob also etwa eine Formel:



für das Sabinen vorliegt, wird ausdrücklich vorbehalten.

Soviel geht schon jetzt mit Bestimmtheit hervor, dass das Sabinen zur Pseudo-Klasse der Terpene gehört; die dazu gehörige Ortho-Verbindung ist bisher ebenfalls nicht bekannt. Es soll aber schon an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass das Rohsabinen, wenn auch in geringerem Maasse, noch andere Terpene enthält.

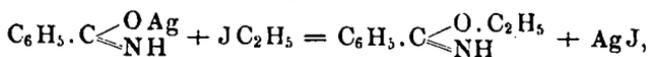
Greifswald, im Mai 1900.

236. Wilhelm Wislicenus und Max Goldschmidt: Ueber die Umlagerung von Imidoäthern durch Hitze.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Silberverbindungen der Säureamide sich mit Jodalkylen in der Kälte zu Jodsilber und Imidoäthern umsetzen. So haben Tafel und Enoch¹⁾ aus Benzamidsilber und Jodäthyl den Benzimidoäthyläther:



Comstock und Kleeberg²⁾ aus Silberformanilid und Jodmethyl das »Methylisoformanilid« (Phenylformimidomethyläther),



erhalten.

Ob die Alkaliverbindungen unter gleichen äusseren Bedingungen ebenso reagiren, ist zweifelhaft und scheint auch schwer festzustellen zu sein, da sie in den meisten Fällen bei gewöhnlicher

¹⁾ Diese Berichte 23, 103, 1550. ²⁾ Diese Berichte 23, 2274, Ref. 659.