

347. K. Stephan und J. Helle: Ueber ein neues Terpeneol vom Schmp.  $32^{\circ}$  ( $\Delta^{8,9}$ -Terpen-1-ol)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 29. Mai 1902; vorgetr. i. d. Sitzung von Hrn. K. Stephan.)

Der unter dem Namen Terpeneol bekannte Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  findet sich ziemlich verbreitet in ätherischen Oelen. Als optisch inactive Verbindung ist er besonders im Cajeputöl (als Acetat) enthalten und lässt sich daraus gut krystallisirt gewinnen, sodass man wohl annehmen darf, dass in ihm, wie das später nachgewiesen worden ist, ein einheitlicher Körper vorliegt. Nicht das Gleiche kann man im Voraus von den flüssigen, optisch activen Terpeneolen behaupten, welche aus Cardamomen-, Kesso-, Kuromoji- und neuerdings auch aus Majoran-Oel isolirt worden sind. Wenn auch die Möglichkeit vorhanden ist, dass auch hier einheitliche Verbindungen vorliegen, so erscheint es doch nicht als ausgeschlossen, dass es sich um ein Gemisch isomerer Verbindungen  $C_{10}H_{18}O$  handelt, ähnlich wie im flüssigen Terpeneol des Handels.

Ein optisch actives Terpeneol erhält man nach Semmler's Angaben<sup>2)</sup>, wenn man im optisch activen Limonenmonobromhydrat das Halogenatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt; auch dieses Terpeneol lässt sich in krystallisirtem Zustande erhalten. Festes, actives Terpeneol lässt sich ferner darstellen<sup>3)</sup>, wenn man Linalool mit Eisessig oder Eisessig-Schwefelsäure oder Ameisensäure behandelt; die entsprechende inactive, gleichfalls krystallisirte Modification entsteht, wenn man Geraniol<sup>4)</sup> der gleichen Behandlung mit sauren Agentien wie das Linalool unterwirft. Alle diese krystallisirten Terpeneole zeigen übereinstimmend den Schmp.  $35^{\circ}$  und liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zunächst ein Trioxyhexahydrocymol  $C_{10}H_{20}O_3$ , das bei weiterer Oxydation in ein Ketolacton  $C_{10}H_{16}O_3$  übergeht, dessen inactive Modification bei  $62 - 63^{\circ}$ , dessen active bei  $48 - 49^{\circ}$  schmilzt.

Ueber die Constitution dieses krystallisirten Terpeneols vom Schmp.  $35^{\circ}$  ist man besonders durch die Arbeiten von Wallach<sup>5)</sup>,

<sup>1)</sup> Eine vorläufige Mittheilung über diesen Gegenstand erschien bereits im Bericht der Firma Schimmel & Co. vom April 1901, S. 78; vergl. Chem. Centralblatt 1901, I, 1008.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2190 [1895].

<sup>3)</sup> K. Stephan, Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 109 [1898].

<sup>4)</sup> K. Stephan, ebenda, 60, 244 [1899].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 275, 103, 150; 277, 110 [1893]; 291, 342 [1896]. — Diese Berichte 28, 1773 [1895].

sowie von Semmler und Tiemann<sup>1)</sup> zur Klarheit gekommen, und es ist wohl nicht mehr zweifelhaft, dass es als  $\Delta^1$ -Terpen-8-ol anzusehen ist.

Es liess sich nun wohl annehmen, dass das in der Riechstoff-industrie viel verwendete flüssige Terpeneol, das im Grossen durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Säure gewonnen wird, ebenfalls das krystallisirte Terpeneol vom Schmp. 35° enthalte. Den ersten Beweis dafür hat Wallach<sup>2)</sup> erbracht durch Darstellung des bei 113° schmelzenden Terpinylphenylurethans, das für den Alkohol vom Schmp. 35° charakteristisch ist; Tiemann und Schmidt<sup>3)</sup> theilten dann später mit, dass sie durch Oxydation des flüssigen Terpeneols das schon erwähnte Ketolacton  $C_{10}H_{16}O_3$  erhalten hätten, das sich mit der aus festem Terpeneol dargestellten Verbindung als identisch erwies. Das feste Terpeneol als solches aus dem Gemisch abzuscheiden, gelang den Genannten aber nicht.

Gelegentlich einer schon früher im Laboratorium von Schimmel & Co. in Angriff genommenen Untersuchung des flüssigen Terpeneols gelang es dem Einen von uns, daraus durch Einwirkung von Phenylisocyanat, neben dem Terpinylphenylurethan vom Schmp. 112—113°, ein diesem isomeres Phenylurethan vom Schmp. 85° aufzufinden; das daraus durch Verseifen gewonnene Terpeneol schmolz bei 32°, also nur wenig niedriger als das bekannte Terpeneol. Zu einer genaueren Untersuchung reichte indessen die damals zur Verfügung stehende Menge nicht hin.

Als bei abermaliger Aufnahme der Untersuchung eine grössere Menge flüssigen Terpeneols sehr sorgsam unter vermindertem Druck destillirt wurde, erhielten wir zwei Hauptfractionen, die folgende Eigenschaften hatten:

I. Siedepunkt bei Atmosphärendruck 212—215°; spec. Gewicht 0.930 bei 15°. Optisch inactiv.

II. Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck 218—220°; spec. Gewicht 0.940 bei 15°. Optisch inactiv.

Beide Fractionen erstarrten bei andauernder Winterkälte. Durch Abschleudern und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol liessen sich die beiden krystallisirten Verbindungen leicht reinigen; Fraction I ergab dabei einen Körper vom Schmp. 32—33°, Fraction II dagegen das lange bekannte und in der Natur verbreitete Terpeneol vom Schmp. 35—36°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1778 [1895]. Tiemann, diese Berichte 29, 2616 [1896].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 230, 268 [1885]; Wallach und Kerkhoff, ebenda, 275, 104 [1893].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1783 [1895].

Terpineol vom Schmp. 35—36°. Für die reine Verbindung wurde ermittelt: Sdp. bei 752 mm 218.8—219.4°, bei 10 mm 98—99°; spec. Gewicht bei 15° 0.939, bei 20° 0.935 (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur); Brechungsindex  $n_D$  bei 20° 1.48132 (spec. Gewicht und Brechungsindex im überschmolzenen Zustande bestimmt).

Das daraus durch Einwirkung von Carbanil dargestellte Phenylurethan schmolz bei 112—113° und ergab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0.1091 g Sbst.: 0.2989 g CO<sub>2</sub>, 0.0823 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.70, H 8.44.

Gef. » 74.71, » 8.37.

Das Terpeneol addirte Nitrosylchlorid, und das Nitrosochlorid vom Schmp. 103° setzte sich ohne Schwierigkeit mit Piperidin zum Nitrolpiperidid um, dessen Schmelztemperatur zu 159° gefunden wurde. Bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung nach den Angaben Wallach's<sup>1)</sup> entstand das wasserlösliche Trioxyhexahydrocymol (Trioxyterpan), das sich mittels Chromsäure zum Ketolacton C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Schmp. 62—63°, oxydiren liess.

Es ist also wohl nicht zweifelhaft, dass dieses Terpeneol, das in seinen physikalischen Eigenschaften und in seinem chemischen Verhalten dem inactiven Terpeneol aus Cajeputöl völlig gleicht, mit diesem identisch ist.

Terpineol vom Schmp. 32—33°. Es zeigt folgende physikalischen Constanten: Sdp. bei 752 mm 209—210°, bei 10 mm 90°; spec. Gewicht bei 15° 0.923, bei 20° 0.919; Brechungsindex  $n_D$  bei 20° 1.47470 (spec. Gewicht und Brechungsindex auch hier im überschmolzenen Zustande ermittelt). Die Verbindung krystallisirt in Nadeln und unterscheidet sich dadurch, sowie durch geringe Neigung zur Sublimation von dem bei 35° schmelzenden Isomeren. Die Elementaranalyse lieferte auf die Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O stimmende Zahlen.

0.3408 g Sbst.: 0.9722 g CO<sub>2</sub>, 0.3530 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 77.9, H 11.7.

Gef. » 77.8, » 11.5.

Dass der Körper ein alkoholisches Hydroxyl enthält, liess sich leicht feststellen durch Behandlung mit Carbanil; das dabei entstehende Phenylurethan zeigte den Schmp. 85° und gab beim Analysiren folgende Werthe:

0.1127 g Sbst.: 0.3092 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.70, H 8.44.

Gef. » 74.84, » 8.69.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 151 [1893].

Die Acetylierung des Alkohols war eine ziemlich unvollständige, beim Kochen mit Acetanhydrid bildeten sich nur etwa 70 pCt. Ester; wahrscheinlich lag also ein tertiärer Alkohol vor. Auf Zugabe von Amylnitrit und Salzsäure entstand aus ihm ein Nitrosochlorid  $C_{10}H_{18}O \cdot NOCl$  vom Schmp.  $102 - 103^{\circ}$ ; dieses scheint sich jedoch nur schwer mit Aminen umzusetzen, denn beim Erwärmen mit Piperidin in alkoholischer Lösung wurden nur geringe Mengen eines Nitrol-Piperids erhalten.

#### Abbau des neuen Terpeneols.

Gleich seinem Isomeren vom Schmp.  $35^{\circ}$  lässt sich nun auch dieser Alkohol in ein Glycerin  $C_{10}H_{20}O_3$  überführen. Man oxydirt zu dem Zwecke das Terpeneol, das man bei gelinder Wärme verflüssigt, mit der für 1 Atom Sauerstoff berechneten Menge Kaliumpermanganat in 1-procentiger, eiskalter Lösung; um beim Eindunsten der Oxydationsflüssigkeit die Wirkung des entstandenen Alkalis abzuschwächen, thut man gut, der Permanganat-Lösung die berechnete Menge Magnesiumsulfat hinzuzufügen. Nach beendeter Oxydation treibt man ein wenig unangegriffenes Terpeneol mit Wasserdampf über, filtrirt vom Manganschlamm ab und dunstet das Filtrat ein; den Rückstand zieht man mehrmals mit heissem Alkohol aus und concentrirt die Auszüge ziemlich stark. In den meisten Fällen krystallisirt das Glycerin schon nach einigem Stehen heraus, sicher aber, wenn man den syrupösen Rückstand des alkoholischen Auszuges mit Essigester aufnimmt und der filtrirten Lösung wenig Benzol hinzufügt; der sich in kugeligen Aggregaten ausscheidende Körper ist zumeist etwas braun gefärbt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigester und etwas Benzol lässt er sich aber leicht rein erhalten. Zur Analyse wurde er aus Benzol, worin er sehr wenig löslich ist, umkrystallisirt und so in farblosen, kleinen Prismen vom Schmp.  $118 - 118.5^{\circ}$  erhalten.

0.1252 g Subst.: 0.2928 g  $CO_2$ , 0.1220 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{20}O_3$ . Ber. C 63.83, H 10.63.

Gef. » 63.78, » 10.82.

Die Verbindung ist, namentlich beim Erwärmen, ziemlich leicht löslich in Wasser, die wässrige Lösung schmeckt etwas bitter und trübt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abscheidung von Oeltröpfchen; offenbar also findet Wasserabspaltung statt.

Giebt man zu einer ziemlich concentrirten, wässrigen Lösung des Glycerins eine Auflösung von Chromsäure-Anhydrid in verdünnter Schwefelsäure, so findet beim Schütteln Oxydation unter beträchtlicher Erwärmung statt, sodass man die Reactionstemperatur zeitweilig durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser mässigen muss. Nach beendeter Oxydation — es wird glatt die 3 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Chromsäure verbraucht — scheidet sich das Reac-

tionsproduct als ölige Schicht auf der grünen Chromsalz-Lösung aus; man trennt sie mittels Scheidetrichters ab und schüttelt die wässrige Lösung mehrmals mit Aether oder Chloroform aus, denn das Reactionsproduct ist merklich in Wasser löslich. Das vom Lösungsmittel befreite, gelblich gefärbte Oel wird dann mehrmals im Vacuum fractionirt; dabei zeigt sich, dass keine einheitliche Verbindung entstanden ist, denn das Oel lässt sich in zwei Antheile von verschiedenem Siedepunkt zerlegen. Die niedriger siedende Fraction reagirt gewöhnlich etwas sauer; durch einige Körnchen Pottasche befreit man sie von diesem Säuregehalte und schüttelt sie dann mit Natriumbisulfit-Lösung, der man zweckmässig etwas Alkohol zusetzt. Es bildet sich alsbald eine krystallisirte Doppelverbindung, und nach längerem Stehen erstarrt die ganze Masse zu einem Brei prächtiger Krystallschuppen. Die in der üblichen Weise durch Waschen mit Alkohol und Aether gereinigte Doppelverbindung scheidet beim Erwärmen mit Sodalösung ein Oel ab, das mit Wasserdampf übergetrieben und durch Destillation im Vacuum gereinigt wird. Man erhält so die die Hauptmenge der niedriger siedenden Fraction ausmachende Verbindung in Gestalt eines farblosen, ziemlich leichtflüssigen Oeles, das charakteristischen, entfernt an Amylacetat erinnernden Geruch besitzt. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung, die nach der Elementaranalyse nur noch 9 Kohlenstoffatome enthält, sind folgende: Siedepunkt bei 4 mm Druck 68.5—70°; spec. Gewicht bei 15° 0.9435, Brechungsindex  $n_D$  bei 15° 1.47421.

0.1356 g Sbst.: 0.3888 g CO<sub>2</sub>, 0.1240 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 78.26, H 10.14.

Gef. » 78.20, » 10.16.

Die aus obigen Daten gefundene Molekular-Refraction deutet auf ein Keton mit einer Aethylenbindung hin; berechnet 41.30, gefunden 41.12.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Verbindung mit einer concentrirten, wässrigen Auflösung von Semicarbazid-Chlorhydrat, der man etwas Natriumacetat hinzugefügt hat, so scheidet sich alsbald ein Semicarbazon in weissen Blättchen aus, das, mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, etwas oberhalb 160° schmilzt.

0.1810 g Sbst.: 34.4 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 21.54. Gef. N 21.88.

Schüttelt man die Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O mit Wasser, sodass eine Emulsion entsteht, und giebt dann eine in der Kälte bewirkte Auflösung von Brom in verdünnter, 4-procentiger Natronlauge hinzu, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen, schneller bei ganz gelindem Erwärmen, Abscheidung von Bromoform. Der mit etwas Natriumbisulfit-Lösung versetzten und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit lässt sich mittels Aether eine sehr

gut charakterisirte Säure entziehen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie wenig löslich ist, bei 98.5—99° schmilzt.

Der neben dieser Verbindung  $C_9H_{14}O$  bei der Oxydation des Glycerins entstehende Körper siedet wesentlich höher; durch mehrmaliges Fractioniren im Vacuum erhält man ihn als farbloses, schwach riechendes Oel, das etwas weniger leichtflüchtig ist, als die Verbindung  $C_9H_{14}O$ . Wir ermittelten folgende physikalischen Constanten:

Siedepunkt bei 19 mm Druck 140—145°; spec. Gewicht 1.023 bei 20°; Brechungsindex  $n_D$  bei 20° 1.47548.

Durch Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung lässt sich daraus alsbald ein gut krystallisirtes Semicarbazon erhalten, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein ist und bei 195—196° schmilzt. Bei der Analyse lieferte dasselbe folgende Werthe:

0.1075 g Sbst.: 0.2227 g  $CO_2$ , 0.0830 g  $H_2O$ . — 0.2106 g Sbst.: 36.5 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{10}H_{19}O_2N_3$ . Ber. C 56.33, H 8.92, N 19.72.

Gef. » 56.49, » 8.57, » 19.56.

Es liegt also offenbar eine Verbindung  $C_9H_{16}O_2$  vor, die sich von der niedriger siedenden durch einen Mehrgehalt von Wasser unterscheidet; zweifellos ist sie als erstes Oxydationsproduct des Glycerins anzusehen; durch Wasserabspaltung entsteht aus ihr dann das Keton  $C_9H_{14}O$ . Dies geht auch daraus hervor, dass das Mengenverhältniss, in welchem beide Verbindungen bei der Oxydation entstehen, ein wechselndes ist, je nachdem man diese Operation in mehr oder minder saurer Flüssigkeit und bei höherer oder gemässigerer Temperatur vornimmt. Im zweiten Falle ist die Ausbeute an der Verbindung  $C_9H_{16}O_2$  jeweils eine bessere. Dafür, dass thatsächlich ein Oxyketon vorliegt, spricht auch die Molekular-Refraction; für ein gesättigtes Oxyketon berechnet sie sich zu 43.22, während sie nach den oben angegebenen physikalischen Constanten zu 43.01 gefunden wird.

Schüttelt man zum Zwecke weiteren Abbaues die Verbindung  $C_9H_{16}O_2$  mit einer alkalischen Lösung von Natriumhypobromit, so verschwindet das Oel sehr bald, und es scheidet sich Bromoform (Sdp. 151°, spec. Gewicht 2.895 bei 15°) ab; man scheidet die über dem Bromoform stehende, allmählich sich klärende Flüssigkeit ab, schüttelt sie mehrmals mit geringen Mengen Aether aus, versetzt sie zur Bindung etwa frei werdenden Broms mit etwas Natriumbisulfid-Lösung und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Zieht man nun abermals mit Aether aus, so erhält man eine gut krystallisirte Säure, die, zuerst einmal aus Aethylacetat umkrystallisirt, unscharf gegen 130° schmilzt (Analyse I). Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Verbindung vollkommen farblos in schönen Krystallen vom constanten

Schmp. 153° (Analyse II). Aus der Elementaranalyse, der Titration und der Analyse des sehr beständigen Silbersalzes ergibt sich, dass aus der Verbindung  $C_9H_{16}O_2$  eine einbasische Säure  $C_8H_{14}O_3$  entstanden ist.

I. 0.1148 g Sbst.: 0.2546 g  $CO_2$ , 0.0968 g  $H_2O$ . — II. 0.1370 g Sbst.: 0.3048 g  $CO_2$ , 0.1086 g  $H_2O$ .

$C_8H_{14}O_3$ . Ber. C 60.76, H 8.86.  
Gef. » 60.5, 60.68, » 9.36, 8.81.

0.134 g Säure verbrauchten bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator 1.7 ccm  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge, entsprechend 0.0476 g Kali  $C_8H_{14}O_3$  erfordert für die angegebene Menge 0.0475 g Kali.

Analyse des Silbersalzes. 0.1830 g Sbst.: 0.0746 g Ag.  
 $Ag_2C_8H_{13}O_3$ . Ber. 40.75. Gef. Ag 40.77.

Dass eine Oxysäure und nicht eine Ketonsäure vorliegt, ergibt sich aus dem Verhalten der Verbindung  $C_8H_{14}O_3$  gegen Phenylisocyanat. Erwärmt man nämlich die Säure ganz gelinde mit diesem Reagens, so tritt alsbald ziemlich energische Reaction ein; vornehmlich scheint dabei aber Wasserabspaltung stattzufinden, denn aus dem Reactionsproduct lässt sich viel Diphenylharnstoff isoliren, und man erhält nur eine geringe Menge eines stickstoffhaltigen Productes, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 162—163° schmilzt und wohl als Phenylurethan der Säure anzusehen ist.

Eine charakteristische Färbung der wässrigen Lösung durch Eisenchlorid ist nicht zu beobachten.

Zur gleichen Säure gelangt man auch, wenn man das Glycerin  $C_{10}H_{20}O_3$  in wässriger Lösung mit Brom und Natronlauge behandelt; nur erhält man in diesem Falle nicht Bromoform, sondern Tetrabrommethan.

Da es uns wichtig erschien, zu wissen, ob aus der Säure  $C_8H_{14}O_3$  durch Wasserabspaltung die durch Einwirkung von Brom und Natronlauge auf die Verbindung  $C_9H_{14}O$  entstehende Säure vom Schmp. 98—99° oder aber, was bei dem Charakter der Säure als  $\delta$ -Oxysäure eher erwartet werden konnte, ein Lacton zu erhalten ist, so versuchten wir, diese Abspaltung auf verschiedenen Wegen zu verwirklichen. Erhitzt man die Säure in einem Fractionirkölbchen unter vermindertem Druck (10—15 mm) vorsichtig bis zum Schmelzen, dann mit stärkerer Flamme, so sublimirt und destillirt der Kolbeninhalt völlig über und erstarrt alsbald krystallinisch; das Destillat besteht aber, wie die Analyse ergab, aus unveränderter Säure, die, aus Benzol umkrystallisirt, den nur wenig erhöhten Schmp. 153—154° zeigte.

0.1245 g Sbst.: 0.2788 g  $CO_2$ , 0.0988 g  $H_2O$ .

$C_8H_{14}O_3$ . Ber. C 60.76, H 8.86.  
Gef. » 60.64, » 8.75.

Destillirt man dagegen die Säure bei Atmosphärendruck, so findet Wasserabspaltung in anderem Sinne statt; das bald erstarrende Destillat löst sich in heissem, wasserfreiem Petroläther und krystallisirt daraus in breiten, meist etwas gezähnten Blättchen vom Schmp. 68—69°. Da das Product in Sodalösung unlöslich ist, so liegt die Vermuthung nahe, dass bei der Destillation entweder ein Lacton  $C_8H_{12}O_7$  entstanden ist, oder dass sich das Anhydrid der Säure,  $C_{16}H_{26}O_5$ , gebildet hat.

0.1232 g Sbst.: 0.3094 g  $CO_2$ , 0.0968 g  $H_2O$ .

$C_8H_{12}O_2$ . Ber. C 68.57, H 8.57.

$C_{16}H_{26}O_5$ . » » 64.43, » 8.72.

Gef. » 68.49, » 8.73.

Nach dem Ergebniss der Analyse hat also Lactonbildung stattgefunden. Erwärmt man das entstandene Lacton kurze Zeit mit Barytwasser, so schmilzt die wiedergewonnene Säure  $C_8H_{14}O_3$  nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 153°.

Man erreicht aber die Wasserabspaltung in der gewünschten Weise ganz glatt, wenn man die Säure kurze Zeit mit 20-procentiger Schwefelsäure erwärmt: beim Erkalten krystallisirt nach einiger Zeit die Säure vom Schmp. 98—99° in farblosen, wasserhellen Blättchen heraus. Wendet man concentrirte Schwefelsäure an, so findet beim Erwärmen im Wasserbade nicht nur Wasserabspaltung, sondern auch, wie aus dem Auftreten von Schwefigsäure zu schliessen ist, Dehydrirung statt; beim Aufgiessen der bräunlich-gelb gefärbten, schwefelsauren Lösung auf Eis scheidet sich eine Säure als weisser, flockiger Niederschlag ab, der, mit kaltem Wasser gewaschen und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 178—179° schmilzt. Der Analyse nach ist diese Säure *p*-Toluylsäure.

0.1260 g Sbst.: 0.3258 g  $CO_2$ , 0.0684 g  $H_2O$ .

$C_8H_8O_2$ . Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.52, » 6.03.

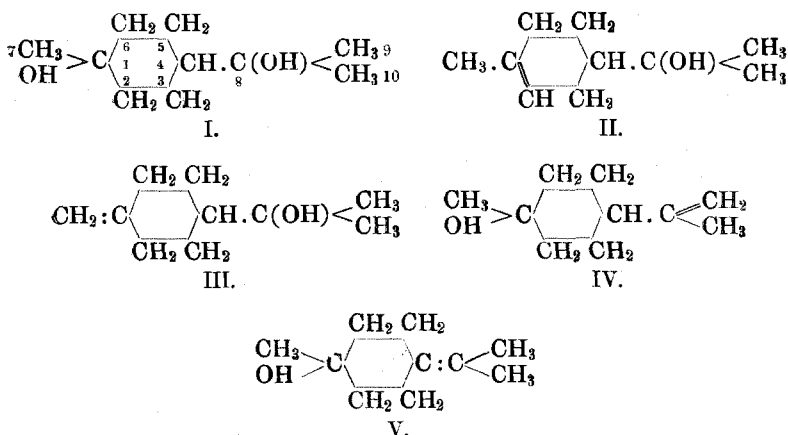
### Schlussfolgerung.

Versuchen wir nun, die erhaltenen Ergebnisse zu deuten. Ausgangsmaterial für die Darstellung des Terpeneols des Handels ist das Terpinhydrat,  $C_{10}H_{22}O_3$ . Mag man nun diese Verbindung als einen ungesättigten Alkohol der Fettreihe ansehen, oder aber in ihm schon eine cyclische Verbindung erblicken — Versuche, die wir zur Entscheidung dieser Frage anstellten, haben uns zu einem bestimmten Ergebnisse nicht geführt —, so ist das Eine wohl zweifellos sicher, dass die durch Abspaltung eines Moleküls Wasser daraus zunächst entstehende Verbindung  $C_{10}H_{20}O_2$ , das Terpin, eine ringförmig geschlossene Kohlenstoffatomkette besitzt. Aus dem Terpin lassen sich aber noch



entweder ein oder zwei Moleküle Wasser abspalten unter Bildung zunächst einatomiger Alkohole  $C_{10}H_{18}O$ , dann von Kohlenwasserstoffen  $C_{10}H_{16}$ .

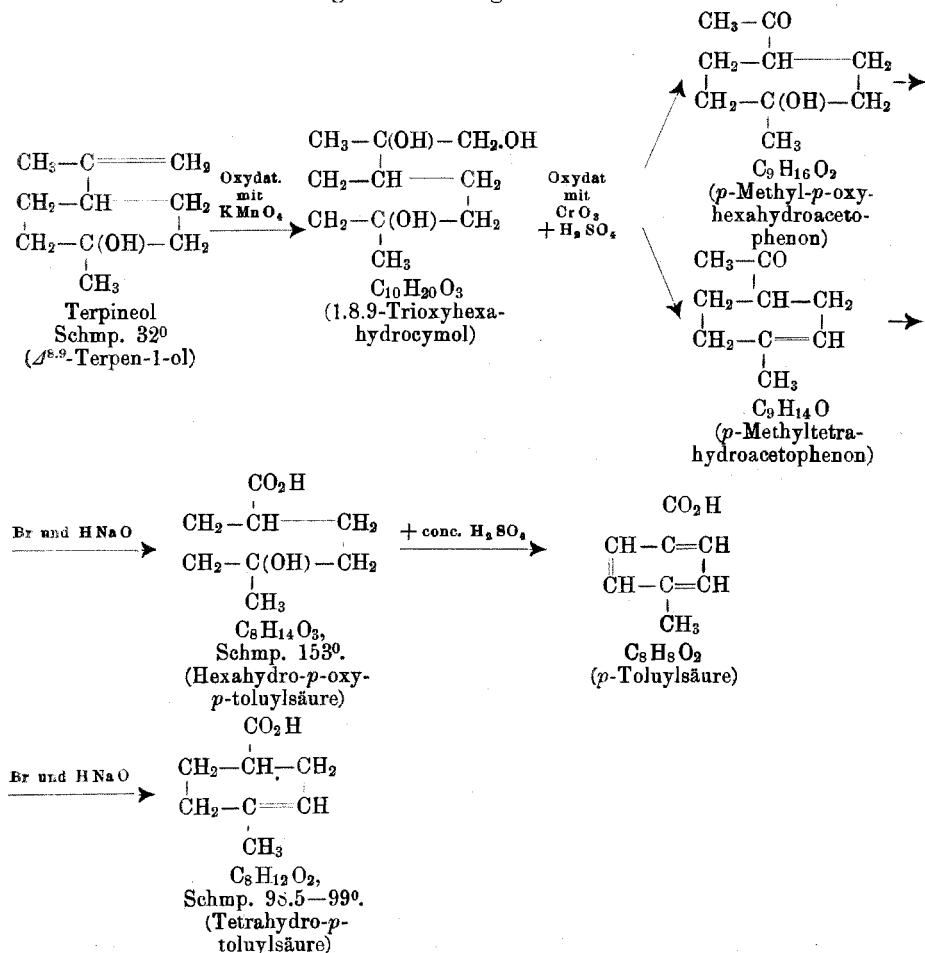
Es ist ohne Weiteres verständlich, dass beim Vorhandensein verschiedener Hydroxylgruppen die Wasserabspaltung unter geeigneten Verhältnissen in verschiedener Weise stattfinden kann; diese Möglichkeit ist vor Kurzem erst von F. W. Semmler<sup>1)</sup> eingehend besprochen worden. Legen wir unseren Betrachtungen die jetzt wohl allgemein anerkannte Formel I für das Terpin zu Grunde und berücksichtigen wir nur den Fall, dass ein Mol. Wasser abgespalten wird, so ergeben sich für diesen Vorgang folgende vier Möglichkeiten: Das in 1 stehende Hydroxyl kann innerhalb des Ringes mit einem der in 2 oder 6 stehenden Wasserstoffatome, oder aber unter Schaffung einer semi-cyclischen Bindung mit einem Wasserstoffatom der Methylgruppe (7) austreten; in ähnlicher Weise kann der Austritt des in 8 sich befindenden Hydroxyls mit einem der Wasserstoffatome der Methylgruppen oder aber mit dem Kern-Wasserstoffatom 4 stattfinden. Für den einatomigen Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  lassen sich also die Constitutionsformeln



II—V vorhersehen. Von diesen Formeln ist II jetzt ziemlich allgemein für das feste Terpeneol vom Schmp.  $35^\circ$  im Gebrauch. Verbindungen der Formeln III und IV sind bisher nicht bekannt, III würde der Klasse der Pseudoterpenverbindungen Semmler's einzureihen, IV als tertiäres Carvomethenol zu bezeichnen sein. Formel V hat A. v. Baeyer für das von ihm aus Tribromterpan dargestellte, bei  $60-70^\circ$  schmelzende Terpeneol angenommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 709 [1901].

Die Thatsache, dass bei der Oxydation des hydroxylierten Terpeneols zunächst eine Verbindung mit 9 Kohlenstoffatomen entsteht, liesse sich wohl mit den beiden Formeln III und IV in Einklang bringen; berücksichtigt man aber, dass als endliches Reactionsproduct *p*-Toluylsäure erhalten wird, so kann nur Formel IV für das neue Terpeneol in Betracht kommen. Mit Hilfe dieser Formel lassen sich nun die erhaltenen Ergebnisse sehr gut deuten.



Die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  ist übrigens auch schon von Wallach<sup>1)</sup> durch Erwärmen des Oxyketons  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  mit verdünnter Schwefelsäure erhalten und als Tetrahydro-*p*-methyltolylketon aufgefasst wor-

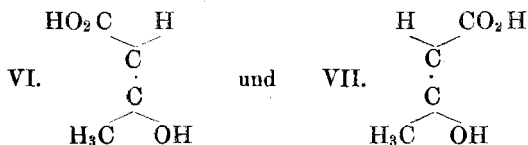
<sup>1)</sup> Nachrichten der kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math.-phps. Klasse. 1902, Heft 1.

den; dass diese Auffassung richtig ist, wurde von dem genannten Forscher durch Ueberführen der hydrirten Verbindung in das aromatische Keton  $C_9H_{10}O$ , das *p*-Methyltolylketon, erwiesen.

Das bei  $32^\circ$  schmelzende, neue Terpeneol ist also als  $\Delta^{8,9}$ -Terpen-1-ol oder als tertiäres Carvomenthenol zu bezeichnen. Im Verein mit dem  $\Delta^1$ -Terpen-8-ol vom Schmp.  $35^\circ$  macht es die Hauptmenge des flüssigen Terpeneols des Handels aus; ob auch die beiden anderen, noch möglichen Isomeren in diesem enthalten sind, ist fraglich. A. v. Baeyer giebt an<sup>1)</sup>, dass sich das  $\Delta^{8,9}$ -Terpen-1-ol in reichlicher Menge beim Erhitzen des Terpins mit Oxalsäure oder Phosphorsäure bilde, er fügt aber hinzu, dass das flüssige Terpeneol von Schimmel & Co., das auch uns als Ausgangsmaterial bei der Untersuchung diente, keine Spur des blauen Nitroschlorids liefere, das für diesen Alkohol charakteristisch ist. Wenn also diese beiden Isomeren entstehen, so können sie jedenfalls nur in geringer Menge auftreten; da sich aber durch die Wahl der Säure resp. der Concentration ihrer Lösung die Wasserabspaltung in gewissem Sinne beeinflussen lässt, so ist es nicht ausgeschlossen, dass man unter passend gewählten Bedingungen auch diese beiden Alkohole in grösserer Menge im flüssigen Terpeneol wird erhalten können.

Auffallend ist die grosse Aehnlichkeit, die einige der beschriebenen Verbindungen mit Derivaten des aus Dihydrocarveol darstellbaren 2.8.9-Trioxyhexahydrocymols haben<sup>2)</sup>. Das Oxyketon  $C_9H_{16}O_2$  und der Ketonalkohol  $C_9H_{16}O_2$  besitzen, abgesehen davon, dass dieser bei  $58-59^\circ$  schmilzt, während jenes flüssig ist, fast die gleichen physikalischen Constanten. Die beiden Säuren  $C_8H_{14}O_3$  haben sogar den gleichen Schmelzpunkt  $153^\circ$ , gleichwohl sind sie beide deutlich von einander unterschieden, einmal durch ihr Verhalten gegen Phenylisocyanat, und dann ist das Silbersalz der Hexahydro-*p*-oxy-*p*-toluylsäure bedeutend beständiger als dasjenige der *m*-Oxysäure, das sich rasch schwärzt.

Von der Hexahydro-*p*-oxy-*p*-toluylsäure hatten wir eigentlich Raumisomere im Sinne der beiden Formeln



erwartet; beim Aufarbeiten der Mutterlaugen fanden wir wohl geringe Mengen einer niedriger schmelzenden Verbindung, doch liess sich nicht feststellen, ob wirklich das erwartete Isomere vorlag. Daraus,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 815 [1894]. <sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 28, 2142 [1895].

dass bei dieser Säure, die doch als  $\delta$ -Oxysäure angesehen werden muss, die Lactonbildung erst beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke erfolgt, ist wohl zu schliessen, dass sich bei der Einwirkung von Natriumhypobromit auf das Oxyketon  $C_9H_{16}O_2$  die *trans*-Modification VI bildet. Dass es des ausserordentlichen Mittels der trocknen Destillation bedarf, um die zum Lacton führende Wasserabspaltung zu bewirken, ist nicht so sehr auffallend, denn Beispiele einer ähnlichen Beständigkeit hydrirter Oxysäuren sind schon wiederholt beschrieben worden, und erst kürzlich theilten Lees und Perkin<sup>1)</sup> einen dem unsrigen gleichenden Fall schwer zu bewirkender Lactonbildung bei zwei Oxyhexahydroxylylsäuren mit, in denen die Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen ebenfalls in  $\delta$ -Stellung zu einander stehen.

Ausgeführt im Laboratorium von Schimmel & Co.

Berlin und Leipzig, im Mai 1902.

### 348. Emil Fischer und Carl Harries: Ueber Vacuumdestillation.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Mai 1902.)

Während die Destillation bei einem Druck von 8—20 mm Quecksilber, den man je nach der Temperatur mit der Wasserstrahlpumpe leicht erreichen kann, zu den gebräuchlichsten Operationen des Chemikers gehört, wird stärkeres Vacuum für diesen Zweck sehr selten in den Laboratorien angewandt, und doch ist gerade der Vortheil der Siedepunktserniedrigung dort am grössten; denn durch die verdienstlichen Versuche von F. Krafft und seinen Schülern<sup>2)</sup> wissen wir, dass der Siedepunkt für eine ganze Reihe von Substanzen bei der Verminderung des Druckes von 15 mm auf sogenanntes Kathoden-Vacuum um 70—105<sup>o</sup> fällt. Krafft hat auch einen einfachen Apparat für solche Destillationen bei Drucken unter 0.5 mm angegeben, wobei das Vacuum durch die Babo'sche Wasser-Quecksilber-Luftpumpe erzeugt wird. Für den gleichen Zweck sind natürlich auch die anderen Constructionen der Quecksilberluftpumpe, z. B. von Kahlbaum, geeignet.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 79, 335; Chem. Centralblatt 1901, I 782. Siehe auch Perkin und Yates, ebenda 1375; Chem. Centralblatt 1902, I 196.

<sup>2)</sup> Krafft und Dyes, diese Berichte 28, 2583 [1895]; Krafft und Weiland, diese Berichte 29, 1316, 2240 [1896].