

löslich. Die Lösungen in Alkalien färben sich an der Luft entsprechend den Angaben von v. Babo und Hirschbrunn, erst gelb, dann roth und braun. Eisenchlorid bewirkt eine rothe Färbung und dann Fällung. Das Mittel zweier Analysen gab folgende Zahlen.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.93, H 5.35.
Gef. » 58.75, » 5.40.

Ob diese Synthese als Gewinnungsmethode der Sinapinsäure sich eignen wird, soll durch weitere Versuche ermittelt werden.

Genf. Universitätslaboratorium.

201. F. W. Semmler: Ueber Reduction in der Terpenreihe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März 1903 vom Verfasser.)

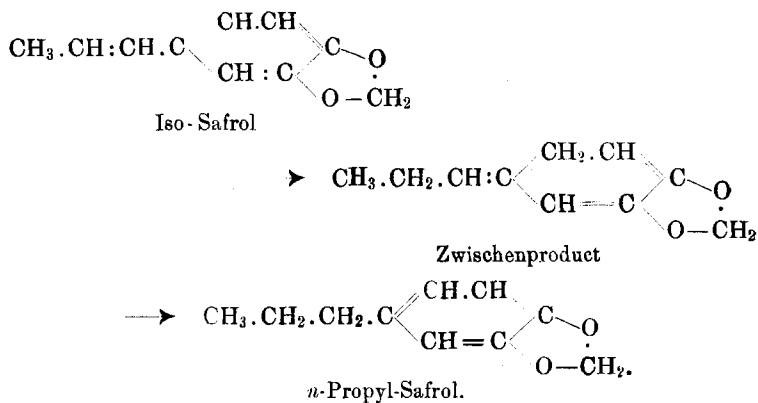
Bei allen Untersuchungen, welche ich über Constitutionsfragen in der Terpenreihe anstellte, war mein erster Leitsatz, stets nur zu solchen Reactionen zu greifen, welche Umlagerung ausschliessen, resp. den Umlagerungsverlauf klar und deutlich erkennen lassen. Um in die Constitution eines Moleküls einzudringen, sind besonders Oxydations- und Reductions-Reactionen anwendbar; von diesen wiederum schloss ich alle diejenigen aus, welche Umlagerungen hervorzurufen schienen. Deshalb zog ich es stets vor, in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydiren; bei den Reductionsmethoden schloss ich das Arbeiten in saurer Lösung gleichfalls so viel als möglich aus. So kam es, dass ich als Reductionsmittel äusserst selten die Jodwasserstoffsäure wählte, wenn Letztere auch im Stande ist, sowohl Alkohole wie Ketone, resp. Aldehyde und Säuren, ebenso ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu reduciren. Man bereichert wohl die Chemie um eine grosse Zahl von Verbindungen, aber zu Constitutionsaufschlüssen sind sie niemals zu gebrauchen; man kann aus den Endproducten keinen Schluss auf das Ausgangsmaterial ziehen. Ebenfalls verwarf ich für Constitutionsfragen die Reduction durch Entwicklung von nascirendem Wasserstoff in saurer Lösung.

Besonders wichtig erschien mir die Reduction in alkalischer Lösung, indem man hierbei metallisches Natrium und Aethylalkohol oder in Fällen, wo man eine höhere Reactionstemperatur nöthig hat, Amylalkohol anwendet. Durch diese Reactionsmethode ist man im Stande, aus den Ketonen resp. Aldehyden in der Terpenreihe zu den wirklich entsprechenden secundären resp. primären Alkoholen zu gelangen. Die Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe lassen sich, wenn sie ungesättigt

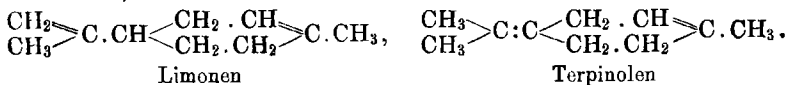
sind und nur eine doppelte Bindung besitzen, bisher nicht reduciren mit Natrium und Alkohol. Haben wir dagegen zwei doppelte Bindungen, so können wir den Kohlenwasserstoff reduciren, wenn wir ein conjugirtes System von doppelten Bindungen vor uns haben.

Reduction der Propenyl- resp. Allyl-Benzolderivate.

In den ätherischen Oelen, welche häufiger gewonnen werden, befindet sich eine Anzahl von Verbindungen, welche in der Seitenkette eine Allylgruppe haben; diese Gruppe lässt sich durch Alkalien, wie bekannt, unter Verschiebung der Doppelbindung in eine Propenylgruppe umwandeln. Zu diesen Molekülen gehören unter Anderem auch das Safrol und Eugenol etc. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol kann man diese Allyl- resp. vielmehr Propenyl-Gruppe zu einer Propylgruppe reduciren. Diese scheinbar fast einzig dastehende Reductionerscheinung einer doppelten Bindung, ohne dass eine Aldehyd- resp. Keto- oder Carboxyl-Gruppe benachbart steht, lässt sich aber leicht erklären, wenn man in Betracht zieht, dass es man ja in vorliegendem Falle ebenfalls mit einem conjugirten System von zwei doppelten Bindungen zu thun hat; es entstehen intermediär Dihydro-benzole, welche sich aber leicht bei Gegenwart einer doppelten Bindung, welche an den Kern gebunden erscheint, zu wahren Benzolderivaten umlagern:



Durch diese Annahme des conjugirten Systems zweier doppelter Bindungen ist im vorliegenden Falle diese scheinbare Ausnahme beseitigt; es ist nunmehr erklärlich, warum sich analoge Bindungen in den Terpenen nicht reduciren lassen; z. B. ist es bisher nicht gelungen, das Limonen und Terpinolen, denen folgende Constitutionen zukommen, zu reduciren:



Es fehlt hier eben die benachbarte doppelte Bindung, und Verschiebungen sind in alkalischer Lösung bei derartigen Kohlenwasserstoffen nicht bekannt.

Dihydro-Phellandren, $C_{10}H_{18}$.

Versucht man Phellandren mit Natrium und Aethylalkohol zu reduciren, so ist eine Einwirkung fast garnicht wahrzunehmen; man gewinnt das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Deshalb konnte man event. annehmen, dass im Phellandren, falls überhaupt zwei doppelte Bindungen vorhanden sind, dieselben nicht benachbart stehen. Wendet man nun an Stelle des Aethylalkohols Amylalkohol an, so gelingt eine Reduction zu $C_{10}H_{18}$.

20 g Phellandren werden in 60 g Amylalkohol gelöst und zum Kochen am Rückflusskühler erhitzt; man fügt allmählich 15 g Natrium hinzu und event. zum weiteren Auflösen des gebildeten Alkoholats etwas Amylalkohol. Ist sämtliches Natrium verbraucht, so bringt man das Ganze sofort in das Vacuum und destillirt aus dem Oelbade ab. Das Destillat muss mehrere Male über Natrium gekocht und analog im Vacuum behandelt werden. Schliesslich erhält man einen Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften:

Sdp. 171—172°; $n_D = 1.4601$; spec. Gew. = 0.829.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.24, H 11.76.

$C_{10}H_{18}$. Ber. » 86.95, » 13.05.

Gef. » 86.71, » 12.88.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{18}$. Gef. 45.60. Ber. 45.63 für $C_{10}H_{18}$ |⁻.

Polar. 25° rechts; das Ausgangsmaterial polar. ca. 60° rechts; diese Erscheinung stimmt mit der Erfahrung überein, dass die Kohlenwasserstoffe mit zwei doppelten Bindungen stärker polarisiren als die dazu gehörigen mit nur einer doppelten Bindung.

Oxydirt man diesen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ in der üblichen Weise mit Kaliumpermanganat, so erhält man ein öliges Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, welches aber äusserst leicht oxydabel ist; als Endproduct der Oxydation ergiebt sich Essigsäure, welche sich mit Wasserdampf abtreiben lässt und als Silbersalz identificirt wurde; ferner β -Isopropyl-Glutarsäure, $C_8H_{14}O_4$. Schmp. 100°.

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.17, H 8.05.

Gef. » 55.02, » 8.31.

Demnach kommt dem Dihydro-Phellandren folgende Constitution zu:



Die zuerst erwartete Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ entsteht nur in äusserst geringer Menge; sie lässt sich durch Semicarbazid ausfällen und ent-

ziehen. Ausser obigem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ ist in geringer Menge ein zweiter vorhanden, dessen Menge nach dem Ausgangsmaterial, dem Phellandren, variirt; auf die Constitution des Letzteren soll hier nicht weiter eingegangen werden. Das Dihydro-Phellandren giebt mit salpetriger Säure keine Spur Nitrit.

Dihydro-Limonen, $C_{10}H_{18}$.

Wie schon oben erwähnt, lässt sich Limonen durch Natrium und Alkohol nicht reduciren. Es musste deshalb ein anderer Weg beschritten werden, um zu dem Dihydro-Limonen zu gelangen. Man erhält das Monochlorhydrat des Limonens mit grösster Leichtigkeit, wenn man trocknes Salzsäure-Gas einleitet in Limonen, welches in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Diesem Hydrochlorid kommt, wie ich früher nachgewiesen habe, folgende Constitution zu:



Bei der Umwandlung des Limonens in Hydrochlorid findet Umkehr der Polarisaton statt.

Sucht man dieses Hydrochlorid zu reduciren mit Natrium und Alkohol, so entsteht fast quantitativ Limonen, d. h. es wird wiederum Salzsäure entzogen. Verfäht man jedoch so, dass man das Hydrochlorid in der Kälte in Alkohol löst, alsdann Natrium hinzusetzt und durch Eiskühlung dafür sorgt, dass während der Reaction die Temperatur nicht über $+10^0$ steigt, so findet keine Salzsäureabspaltung statt, sondern das Chlor wird quantitativ durch Wasserstoff ersetzt. Diese Methode ist ganz allgemein anwendbar; wir haben in ihr ein ausgezeichnetes Mittel in der Hand, von ungesättigten Verbindungen durch die Halogenwasserstoffadditionsproducte hindurch zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen zu kommen; ebenso kann man von Alkoholen resp. Ketonen und Aldehyden aus durch Substitution des Sauerstoffes durch Halogene zu den correspondirenden Kohlenwasserstoffen gelangen,

Im vorliegenden Falle erhält man aus dem Limonenhydrochlorid folgenden Kohlenwasserstoff: Sdp. $173-174^0$.

Gef. C 86.75, H 12.89; $n_D = 1.463$.

$C_{10}H_{18}$ verlangt C 86.95, H 13.05. $C_{10}H_{16} =$ C 88.24, H 11.76.

Spec. Gew.₂₀ = 0.829. Mol.-Refr. gef. 45.8. $C_{10}H_{18}$ | ber. 45.6. Pol. 40^0 r.

Auch dieser Kohlenwasserstoff liefert bei der Oxydation β -Iso-propyl-Glutarsäure. Schmp. 99^0

Gef. C 54.98, H 8.12.

Ausserdem konnte Essigsäure bei der Oxydation erhalten werden. Nichtsdestoweniger stehe ich an, das Dihydro-Phellandren und Di-

hydro-Limonen für durchaus chemisch und physikalisch identisch zu erklären. Beide Kohlenwasserstoffe zeigen ja in ihren Daten grosse Uebereinstimmung, die geringen Abweichungen lassen sich genügend durch geringe Beimengungen erklären. Jedoch werden die Untersuchungen über beide Kohlenwasserstoffe fortgesetzt, damit ganz durchsichtige Resultate erhalten und vor allen Dingen die geringen Beimengungen in ihrer Constitution aufgeklärt werden.

Dihydro-Tanacetin, $C_{10}H_{18}$.

Aus dem Tanacetylalkohol, $C_{10}H_{18}O$, kann man das Tanacetylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, darstellen durch Phosphorpentachlorid. Reducirt man dieses Chlorid analog mit Natrium und Alkohol in der Kälte, so ergibt sich ein Kohlenwasserstoff, das Dihydro-Tanacetin, $C_{10}H_{18}$, von folgenden Eigenschaften: Sdp. 164—166°.

Spec. Gew.₂₀ = 0.810; $n_D = 1.451$.

Gef. C 86.87, H 12.84.

Im Wesentlichen ist in diesem Kohlenwasserstoff noch der Dreiring des Tanacetontypus erhalten, aber durch die Salzsäure hat theilweise Inversion stattgefunden, sodass eine Beimengung eines Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{18}$ vorliegt, welcher eine doppelte Bindung enthält, wie auch aus der Molekular-Refraction folgt.

Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe (Caryophyllen, Caryophyllenhydrat etc.)

Um neue Beiträge zur Kenntniss der Sesquiterpene zu erlangen, wurden das Caryophyllen und das Caryophyllenhydrat näher untersucht. Wallach (Ann. d. Chem. 271, 285) und Kremers haben diese Verbindungen ebenfalls näher studirt. Mich interessirten zunächst in vorliegendem Falle die etwaigen Reductionsproducte, welche aus ihnen zu erhalten sind, ohne dass Umlagerungen eintreten.

Was zunächst die Reduction von Caryophyllen selbst mit Natrium und Alkohol anlangt, so ergab dieselbe ein negatives Resultat: das Caryophyllen wurde unverändert zurückgewonnen.

Aus dem Caryophyllen entsteht durch Wasseranlagerung nach dem Bertram'schen Verfahren das Caryophyllenhydrat; aber dieses Letztere hat nicht mehr dieselbe Constitution, d. h. dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome im Moleküle wie das Caryophyllen selbst. Spaltet man nun aus dem Caryophyllenhydrat Wasser ab, so bleibt man ebenfalls nicht in der Caryophyllenhydratreihe, sondern es entsteht das Cloven, $C_{15}H_{24}$, welches weder die Constitution vom Caryophyllen noch Caryophyllenhydrat hat.

Aus der Molekular-Refraction des Caryophyllens lässt sich schliessen, dass demselben mindestens 2 doppelte Bindungen zukommen; man weiss jedoch bisher noch nicht aus den physikalischen Constanten, wieviel doppelte Bindungen dem Caryophyllenhydrat zukommen; diese Frage müsste zuerst definitiv entschieden werden; ebenso stand die Frage offen, ob Caryophyllenhydrat ein tertiärer Alkohol ist oder nicht. Es gelang mir nicht, ein Keton oder einen Aldehyd durch Bichromat und Schwefelsäure zu erhalten. Dagegen konnte durch Erhitzen von Zinkstaub in der Bombe ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ erhalten werden; es ist dies ein Verhalten, wie ich es früher für tertiäre Alkohole ausgearbeitet habe und zuerst beim Linalool, Isoborneol etc. anwandte.

Sdp.₁₉ 137—138°; spec. Gew.₂₀ 0.919; $n_D = 1.4925$; Mol.-Refr. gef. 65.03,
ber. $C_{15}H_{26} = 64.84$.

$C_{15}H_{26}$. Ber. C 87.38, H 12.62.
Gef. » 87.23, » 12.87.

Demnach enthält der Kohlenwasserstoff keine doppelte Bindung mehr, womit auch das ganze chemische Verhalten übereinstimmt, denn es wird weder Brom aufgenommen, noch wird Kaliumpermanganat entfärbt.

Diesen Kohlenwasserstoff nenne ich nun von jetzt ab Dihydro-Isocaryophyllen; dann muss man auch den Namen für den Alkohol umwandeln in Iso-Caryophyllenhydrat, da ja dieser Alkohol zwar aus dem Caryophyllen entsteht, ihm aber der Kohlenwasserstoff Iso-Caryophyllen zu Grunde liegt. Denselben Kohlenwasserstoff Dihydro-Isocaryophyllen, $C_{15}H_{26}$, erhält man nun, wenn man im Iso-Caryophyllenhydrat die Hydroxylgruppe mit Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzt und nach dem obigen Verfahren dieses Chlorid $C_{15}H_{25}Cl$ vom Schmp. 64° und Sdp. 295° mit Natrium und Alkohol unter Eiskühlung reducirt.

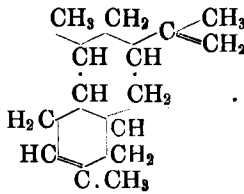
Sdp.₁₉ 138°; spec. Gewicht₂₀ = 9.918; $n_D = 1.4925$.
Gef. C 87.31, H 12.72.

Der Körper ist gegen Brom total gesättigt.

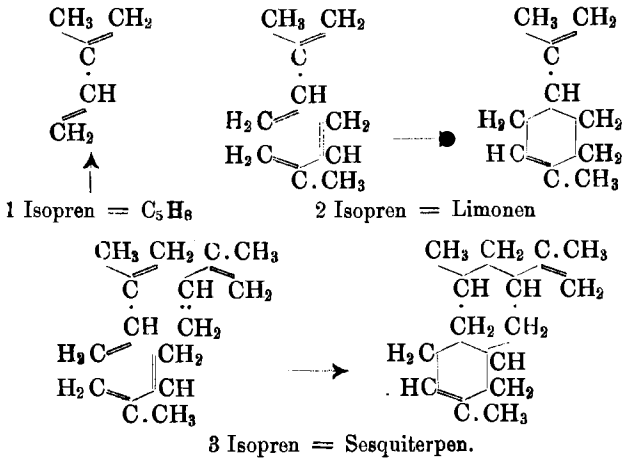
Zur Constitution der Sesquiterpene.

Die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ lassen sich zweifellos im Wesentlichen auf einen einzigen Typus zurückführen wie die Terpene auf einen hydrirten Cymoltypus, indem in letzterem Falle an Stelle der doppelten Bindungen Brückenbindungen auftreten können. Aus Versuchen,

welche späteren Publicationen vorbehalten bleiben sollen, ist zu folgern, dass dieser Typus für die Sesquiterpene folgender ist:

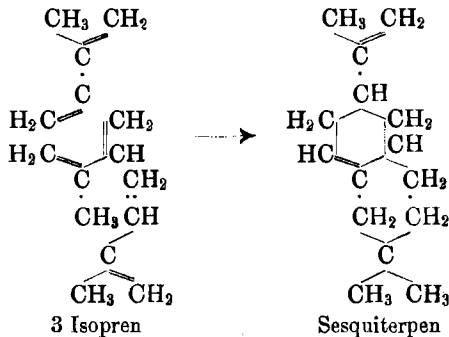


Wir haben demnach folgende Zusammenstellung:



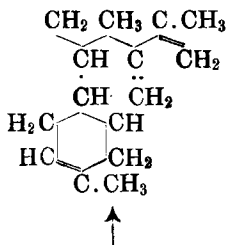
Dieser Typus der Sesquiterpene lässt sich unter Umständen leicht in substituierte Naphtalinkörper überführen; wir haben demnach in den meisten Sesquiterpenen wahre, hydrirte, substituierte Naphtaline zu sehen, zu denen auch das Jonen resp. Iren gehören.

Nur bei einer kleineren Gruppe von Sesquiterpen scheinen wir folgende Anlagerung des dritten Isopren-Moleküls zu haben:



Von diesem Typus konnte ich bisher kein substituirtes Naphthalin erhalten, wahrscheinlich wegen der beiden an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Methylgruppen.

Bei den Sesquiterpenen mit eminent niedrigem Molekulargewicht liegen entweder vollständig olefinische Verbindungen vor, oder aber Terpene, bei welchen der zweite Ring noch nicht geschlossen ist, z. B.:



↑
Sesquiterpen mit drei doppelten Bindungen.

Es ist wohl ohne Weiteres klar, dass bei obigem Hauptschema für die Sesquiterpene Pinen- oder Camphen-Bindungen von der Isopropylgruppe aus oder Tanacetonebindungen im Ringe selbst statthaben können. Spätere Untersuchungen werden diese Fragen weiter beleuchten.

Greifswald, im März 1903.

202. K. A. Hofmann und V. Wölfl:

Das radioactive Blei als primär wirksamer Stoff.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 27. März 1903.)

Im Anschluss an unsere früheren Mittheilungen¹⁾ sei zunächst daran erinnert, dass aus verschiedenen Uran-Mineralien, zumal aus Pechblende, nach den geläufigen analytischen Methoden radioactives Blei erhalten wurde, dessen Wirksamkeit der des Urans zunächst ungefähr gleichkommt. Eine wesentliche Steigerung lässt sich errei-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3126 [1900]; 34, 8, 407, 907, 3033, 3970 [1901]; 35, 1453 [1902]; siehe auch K. Hofmann: Die radioactiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntniss; erschienen bei J. A. Barth, Leipzig 1903.