

0.2423 g Sbst.: 0.0616 g AgCl, 0.2926 g BaSO₄, 0.1532 g Cs₂SO₄.
 2 Cs₂S₂O₃.Ag₂S₂O₃.3H₂O. Ber. Ag 18.97, S 16.90, Cs 46.75.
 Gef. » 19.14, » 16.58, » 46.46.

Das Doppelsalz hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das Rubidiumsalz. Ebenso wie dieses wird es nicht feucht an der Luft, ist licht- und luftbeständig und zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

Caesium-magnesium-thiosulfat.

Das Doppelsalz wurde auf dieselbe Weise wie beim Rubidiumthiosulfat dargestellt.

0.2532 g Sbst.: 0.3747 g BaSO₄, 0.0450 g Mg₂P₂O₇. — 0.5098 g Sbst.:
 0.0897 g Mg₂P₂O₇, 0.2495 g Cs₂SO₄.

Cs₂S₂O₃.MgS₂O₃.6H₂O. Ber. S 20.59, Mg 3.91, Cs 42.71.
 Gef. » 20.32, » 3.87, 3.71, » 42.45.

Das Caesiummagnesiumthiosulfat entspricht also in seiner Zusammensetzung dem Rubidium-, Kalium- und dem Ammoniumsalz und zeigt auch die gleichen Eigenschaften.

6. Ammoniakhaltige Caesium-silber-thiosulfate.

Es wurde ferner auch versucht, ammoniakhaltige Caesiumsilbersalze darzustellen, aber nicht mit demselben Erfolg.

Die Salze entstanden wohl, doch bildete sich immer ein Gemisch von gelben und weißen Körpern, die sich nicht trennen ließen.

Ebenso erfolglos waren wiederholte Versuche, Doppelsalze des Kalium-, Rubidium- und Caesiumthiosulfats mit Aurothiosulfat darzustellen.

Breslau und München, den 18. März 1907.

187. F. W. Semmler und K. Bartelt: Über das Myrtenol, einen primären Alkohol C₁₀H₁₆O aus dem ätherischen Öl von *Myrtus communis* L.

[Mitteilung aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen von Hrn. F. W. Semmler in der Sitzung vom 11. März; eingegangen am 21. März 1907.)

I. Einleitung und bisher bekannte Tatsachen des Myrtenols.

Die im westlichen Teil der Mittelmeerländer, namentlich in Südfrankreich und Spanien, aber auch auf Corsica usw. vorkommende Myrte (*Myrtus communis* L.) enthält in allen ihren Teilen, besonders aber in den Blüten und Blättern, ein angenehm riechendes ätherisches Öl. Auch in den frischen Früchten wurde ein solches festgestellt¹⁾.

¹⁾ Raybaud, Journ. de Pharm. [2] 20 463 [1834].

Praktische Bedeutung hat nur das aus den Blättern in einer Ausbeute von ca. 0.3 % hergestellte Öl; das mit Wasserdampf gewonnene Rohöl zeigt ein Volumgewicht von ca. 0.89 bis 0.918 und dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ($\alpha_D = +10^\circ$ bis $+32^\circ$). Aus dem Myrtenöl dürfte ein fester Bestandteil, ein Stearopten, wie aus so vielen anderen Ölen, bisher nicht abgeschieden worden sein, dagegen enthält es wie die meisten ätherischen Öle Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen. Gladstone¹⁾ glaubt aus dem Myrtenöl ein rechtsdrehendes Terpen »Myrten« abgeschieden zu haben; da es mit keinem anderen Terpen von Gladstone identifiziert werden konnte, glaubte dieser Forscher ein neues Terpen vor sich zu haben, genügend charakterisiert durch die physikalischen Daten. Erst Jahns²⁾ wies im Jahre 1889 darauf hin, daß der Kohlenwasserstoff des Myrtenöls auf *d*-Pinen ($[\alpha]_D = +36.8^\circ$) hindeute; gleichzeitig wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. in Leipzig eine Untersuchung über das Myrtenöl ausgeführt und konstatiert, daß in der Tat aus den um 160° siedenden Anteilen des Myrtenöls das Pinennitroschlorid erhalten werden könne. Ein zweiter Kohlenwasserstoff wurde in den um 176° siedenden Anteilen festgestellt und als Dipenten charakterisiert.

Unter dem Namen »Myrtol« erscheint ein Produkt, das chemisch nicht aus einem einzigen Körper besteht, sondern ein »rektifiziertes Myrtenöl«, das die um 176° siedenden Anteile des letzteren enthält, darstellt. In dem »Myrtol« befindet sich nicht nur das eben erwähnte Dipenten, sondern hauptsächlich das bei 176° siedende Oxyd Cineol, $C_{10}H_{18}O$, das durch seine Chlorwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffverbindung charakterisiert wurde; das »Myrtol« dürfte aber außer Cineol und Dipenten in geringen Mengen auch noch andere Körper aufweisen. Es sei erwähnt, daß das »Myrtol« medizinisch vielfach angewandt wurde³⁾.

Bei der fraktionierten Destillation des Myrtenöls gehen ca. 80 % bis 240° über; der Rückstand enthält hochsiedende, z. T. verharzte und polymerisierte Terpene. Jahns (l. c.) glaubt nun, daß in den bei 195 — 200° siedenden Anteilen ein Campher von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ enthalten sei; jedoch liegen nähere Untersuchungen über diesen Körper nicht vor.

Aus neuerer Zeit findet sich alsdann eine Mitteilung von v. Soden und Elze⁴⁾, welche sich befaßt mit den von der fabrikmäßigen Her-

1) Chem. Soc. **17**, 1 [1864]; **25**, 1 [1872].

2) Arch. d. Pharm. **227** 174, [1889].

3) Vergl. Semestralbericht von Schimmel & Co. **1889**, [I] 27.

4) Chem.-Ztg. **29**, 1031 [1905].

stellung des »Myrtols« herrührenden Abfallprodukten. Letztere wurden der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei 60 % der Abfallprodukte eine große Mittelfraktion bildeten, $d_{15} = 0.975$, $\alpha_D = +28^\circ$ (100-mm-Rohr), die einen Estergehalt von ca. 80 %, auf $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$ berechnet, aufwies. Diese Mittelfraktion wurde verseift und das hierbei gewonnene Myrtenol über die Phthalestersäure Verbindung, deren Schmp. zu 116° angegeben wird, gereinigt. Das Myrtenol wird als ev. zu $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ zusammengesetzt angesprochen; die nähere Untersuchung dieses Myrtenols wurde uns von Herrn v. Soden in liebenswürdiger Weise überlassen.

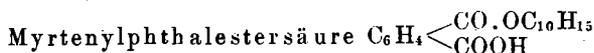
Fassen wir die bisherigen Angaben über die sauerstoffhaltigen Bestandteile des Myrtenöls zusammen, so sehen wir, daß es hauptsächlich aus Cineol besteht, dem mehr oder weniger Pinen bzw. Dipenten beigelegt ist, daß ferner nach Jahns in den um 200° siedenden Anteilen ein Campher $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ in geringen Mengen vorkommt, daß schließlich der angenehme Geruch des Myrtenöls nach v. Soden und Elze von einem Ester eines Terpenalkohols herrührt, der primär zu sein scheint, über dessen weitere Eigenschaften aber nichts bekannt ist. Da das Myrtenol, wie wir alsbald sehen werden, über 220° siedet, so müssen erst neuere Untersuchungen zeigen, was für eine Bewandnis es mit dem von $195\text{--}200^\circ$ siedenden Campher $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ von Jahns hat.

II. Eigene Untersuchungen.

Zur Reindarstellung des Myrtenols sei erwähnt, daß die hochsiedenden Anteile des Myrtenöls der Verseifung mit alkoholischem Kali unterworfen wurden; der hierbei sich ergebende Alkohol wurde der wiederholten fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die unter einem Druck von 10 mm von $95\text{--}110^\circ$ übergehenden Anteile wurden mit der gleichen Menge Benzol und Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt.

10 g der Fraktion vom $\text{Sdp}_{10} = 95\text{--}110^\circ$ wurden mit 10 g trockenem Benzol und 10 g Phthalsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade digeriert. Man gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, dem Soda zugefügt ist, und äthert die alkalische Lösung aus. In den Äther gehen die Produkte, welche mit Phthalsäureanhydrid nicht reagiert haben, während in der wäßrigen Lösung sich die phthalestersäuren Salze primärer Alkohole befinden. Die nicht in Reaktion getretenen Anteile seien als Anteile a bezeichnet, die mit Phthalsäureanhydrid in Reaktion getretenen als Anteile b; letztere wurden zunächst untersucht.

Es stellte sich heraus, daß mit Phthalsäureanhydrid nicht das Myrtenol allein reagiert hatte; zur weiteren Abscheidung des letzteren wurden die Phthalestersäuren aus der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, wobei sich gleichzeitig etwas Phthalsäure mit abschied. Durch Ausäthern gelingt es die Phthalestersäuren und die Phthalsäure abzutrennen und nach dem Absieden des Äthers als allmählich erstarrendes Gemisch zu erhalten. Zur weiteren Trennung dieser Anteile b wurde mit hochsiedendem Petroläther ausgekocht; die Phthalsäure bleibt zurück, während die Phthalestersäuren in Lösung gehen. In der Kälte scheidet sich aus der Petroläther-Lösung alsdann in harten Krystallen die Myrtenylphthalestersäure ab, während die Phthalestersäuren anderer Alkohole in Lösung bleiben. Von letzteren sei erwähnt, daß es sich event. um Geraniol handelt.



Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Petroläther erhält man die Phthalestersäure des Myrtenols in harten Krystallen vom Schmp. 114—115°; eine 50-prozentige absolut-alkoholische Lösung dreht im 100-mm-Rohr +10° 15', woraus sich $[\alpha]_D = +21^\circ 36$ berechnet. Die Titration ergab: 0.2 g Substanz verbrauchten 6.80 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, während die einbasische Säure $C_6H_4(COOH) \cdot CO \cdot OC_{10}H_{15}$ 6.70 ccm verlangt. Die Myrtenylphthalestersäure liefert ein beständiges, weißes Silbersalz, das in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln schwer löslich ist und bei 102° schmilzt:

Myrtenol $C_{10}H_{16}O$ (Formeln usw. vergl. weiter unten).

Die eben beschriebene Phthalestersäure des Myrtenols wird im überschüssigen Alkali gelöst und ein lebhafter Wasserdampfstrom hindurchgeleitet, wobei das abgespaltene Myrtenol alsbald mit dem Wasserdämpfen übergeht. Durch Ausäthern läßt sich letzteres gewinnen. Das Myrtenol zeigt: Sdp₉. = 102.5°, bei gewöhnlichem Druck von 222—224° (Normaltherm.), $d_{20} = 0.9763$, $n_D = 1.49668$, Mol.-Refr. gef. 45.46, während sich für einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ 45.04 ber.; Pol. = +45° 45' (100-mm-Rohr).

0.0889 g Sbst.: 0.2559 g CO₂, 0.0855 g H₂O.

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

Gef. » 78.68, » 10.75.

Aus der Molekularrefraktion war demnach zu folgern, daß wir es mit einem bicyclischen Alkohol zu tun haben, der ein geringes Inkrement von ca. 0.4 gibt, das event. auf das bicyclische System zu setzen ist. Jedenfalls reicht das Inkrement bei weitem nicht aus für

eine zweite doppelte Bindung (1.7). Nach diesen Ergebnissen konnte der vorliegende Alkohol $C_{10}H_{16}O$, den wir als identisch ansehen mit jenem von v. Soden und Elze erwähnten und den wir aus diesem Grunde ebenfalls mit »Myrtenol« bezeichnen, zum bicyclischen Pentecean-, Tetrocean- oder Trioceansystem oder einem bisher unbekanntem System angehören. Die verhältnismäßig leichte Reaktionsfähigkeit mit Phthalsäureanhydrid läßt den Schluß berechtigt erscheinen, daß im Myrtenol $C_{10}H_{16}O$ ein primärer Alkohol vorliegt, jedoch ist diese Reaktion nicht ohne weiteres beweiskräftig. Terpenalkohole $C_{10}H_{16}O$ sind als Bestandteile ätherischer Öle bisher recht wenig beobachtet worden; der wichtigste Repräsentant ist das Sabinol, das einen sekundären Alkohol darstellt, ferner seien erwähnt das Anthemol, Myristicol und Alantol, jedoch weiß man von diesen drei Alkoholen sehr wenig, während die Konstitution des Sabinols aufgeklärt ist. Im Gingergrasöl findet sich ebenfalls ein Terpenalkohol $C_{10}H_{16}O$, jedoch ist letzterer monocyclisch zweifach ungesättigt, während das Sabinol bicyclisch, einfach ungesättigt ist. Auch das Pinocarveol, das in den hochsiedenden Anteilen des *Eucalyptus-Globulus*-Öles vorkommen soll, zeigt die Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$, ist ebenfalls bicyclisch, besitzt aber sekundäre Natur. Einen primären bicyclischen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ kennen wir bisher überhaupt nicht.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution des Myrtenols $C_{10}H_{16}O$ war es nötig, letzteres so abzubauen, daß man zu Verbindungen gelangt, die in ihrer Konstitution bekannt sind, und bei deren Entstehung der Mechanismus der Reaktion durchsichtig ist.

Das Phenylurethan des Myrtenols, $C_6H_5.NH.CO.O.C_{10}H_{15}$, konnte nicht fest erhalten werden, obwohl beim Zusammenbringen der Komponenten Erwärmung eintrat.

Reduktion des Myrtenols.

Da seinerzeit das Sabinol, $C_{10}H_{16}O$, von dem einen von uns durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol in Tanacetylalkohol übergeführt werden konnte, wobei die doppelte Bindung verschwand, konnten event. für das Myrtenol ähnliche Verhältnisse vorliegen.

3 g Myrtenol wurden in ca. 30 g Amylalkohol gelöst und in die kochende amylnalkoholische Lösung ca. 7 g Natrium allmählich eingetragen, indem von Zeit zu Zeit etwas Amylalkohol hinzugefügt wurde. Es wurde schließlich als Reduktionsprodukt ein Alkohol gewonnen, der nach mehrfacher fraktionierter Destillation den $Sdp_{10.} = 97-101^\circ$, $d_{20} = 0.9686$, $n_D = 1.49288$ zeigte. Nach diesen physikalischen Daten war zu schließen, daß im wesentlichen unverändertes Myrtenol vorlag, und daß die Reduktion, wenn sie überhaupt ein-

getreten ist, nur in ganz geringer Menge und außerordentlich schwer stattfindet.

Myrtenylchlorid, $C_{10}H_{15}Cl$.

Die Darstellung des Myrtenylchlorids wurde hauptsächlich unternommen, um von ihm aus durch Reduktion zu dem dem Myrtenol zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffskelett, das der Bruttoformel nach zu einem Terpen führen mußte, zu gelangen.

4 g Myrtenol wurden in ca. 30 g absolutem Petroläther gelöst und zu 5.48 g PCl_5 , das mit Petroläther überschichtet ist, allmählich hinzufließen gelassen. Es tritt sofortige HCl -Entwicklung auf; schließlich muß man jedoch auf dem Wasserbade etwas erwärmen, um die Reaktion etwas schneller zu Ende zu bringen. Die ganze Reaktion ist in ca. 20 Minuten beendet. Zur Isolierung des Chlorids verfährt man nun am besten so, daß das Ganze im Vakuum erwärmt wird, wobei der Petroläther und das Phosphoroxychlorid abdunsten. Das zurückbleibende Chlorid wurde alsdann im Vakuum überdestilliert.

$Sdp_{12} = 90^\circ$, $d_{20} = 1.015$, $n_D = 1.49762$; Mol.-Ref. gef. 49.2, während sich für Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ $^{ref} = 48.48$ ber.; $\alpha_D = +24^\circ$ (100-mm-Rohr).

Die Ausbeute an Chlorid ist eine quantitative; die physikalischen Daten zeigen uns, daß wir uns noch im bicyclischen System befinden. Die weitere Aufklärung des Chlorids geschah durch seine Reduktion mit Natrium und Alkohol.

Künstliche Darstellung von stark rechtsdrehendem Pinen, $C_{10}H_{16}$.

Da aus dem Myrtenylchlorid, $C_{10}H_{15}Cl$, durch Ersetzung des Chloratoms durch Wasserstoff ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ entstehen mußte, so lag die Möglichkeit vor, von dem Myrtenylchlorid aus event. zu einem bekannten Terpen zu gelangen.

3 g Myrtenylchlorid wurden in ca. 30 g absolutem Äthylalkohol gelöst, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und allmählich ca. 5 g Natrium hinzugefügt und in der üblichen Weise weiter behandelt. Es sei nun vorausgeschickt, daß bei dieser Reduktion des Myrtenylchlorids außer dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zu 25% ein Äthoxyäther entsteht (vergl. unten). Nach der Reduktion gießt man am besten in Wasser, äthert aus und wäscht den Äther mehrere Male mit Wasser. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt das Terpen mit dem Myrtenyläthyläther, ein Gemenge, das nunmehr durch fraktionierte Destillation getrennt werden kann.

Die ersten Anteile zeigen $Sdp_{10} = 47-50^\circ$, unter gewöhnlichem Druck: $Sdp. 155-158^\circ$, $d_{20} = 0.862$, $n_D = 1.4695$, Mol.-Ref. gef. 44.02, während sich für $C_{10}H_{16}$ $^{ref} = 43.52$ ber., Pol. $+28^\circ$ (100-mm-Rohr).

0.0844 g Subst.: 0.2706 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 87.45, » 11.74.

Daß in diesem Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆, dessen Daten vollkommen mit jenen des Pinens übereinstimmen, in der Tat Pinen vorlag, wurde aus seinen Derivaten festgestellt. Behandelt man den Kohlenwasserstoff in der üblichen Weise mit Amylnitrit und Salzsäure, so erhält man ein Bisnitrosochlorid, das bei 114° schmilzt, und das mit einem Bisnitrosochlorid, das aus stark rechtsdrehendem griechischen Terpentinöl zu diesem Zweck dargestellt wurde, keine Depression ergab. Zur weiteren Identifizierung wurde das Bisnitrosochlorid aus obigem Kohlenwasserstoff, C₁₀H₁₆, mit Benzylamin umgesetzt, wobei ein Nitrolbenzylamin resultierte, das den Schmp. 123° zeigte und mit Pinennitrolbenzylamin aus *d*-Pinen ebenfalls keine Depression gab.

Hieraus ist zu folgern, daß in dem Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆, der aus dem Myrtenol über das Myrtenylchlorid gewonnen ist, zweifellos ein sehr stark rechtsdrehendes Pinen vorliegt. Bisher war es nur gelungen, diesen Kohlenwasserstoff aus dem Bisnitrosochlorid des Pinens im inaktiven Zustande zu erhalten. Das künstlich dargestellte aktive Pinen ist umso interessanter, als es stark rechtsdreht, eine Modifikation, wie sie selbst in ätherischen Ölen seltener angetroffen wird.

Der Myrtenyläthyläther, C₁₀H₁₅.O.C₂H₅, wird gleichzeitig bei der Reduktion des Myrtenylchlorids mit Natrium und Alkohol gewonnen. Er zeigt: Sdp₁₀ = 80—85°, d₂₀ = 0.899, n_D = 1.4725. Die Entstehung des Äthoxyläthers aus dem Myrtenylchlorid müssen wir uns dadurch erklären, daß das Chlorid sich mit dem Natriumäthylat umsetzt. Nach den vorliegenden Erfahrungen findet eine derartige Umsetzung umso leichter statt, wenn benachbart eine doppelte Bindung steht, wodurch das in der Nähe stehende Halogenatom in seiner Reaktionsfähigkeit in dem angegebenen Sinne stark beeinflußt wird.

Aus der Überführung des Myrtenols in Pinen kennen wir das dem Myrtenol zu Grunde liegende Kohlenstoffskelett; noch nicht jedoch war die primäre, sekundäre oder tertiäre Alkoholnatur, sowie die Stellung der Hydroxylgruppe dargetan, wohingegen die Lage der doppelten Bindung sich bereits durch Überführung des Myrtenols in Pinen ergab. Um die Natur des Alkohols festzustellen, haben wir versucht, zu einem Keton bzw. Aldehyd und zur Säure zu gelangen.

Myrtenal, C₁₀H₁₄O.

6 g Myrtenol werden in ca. 30 g Eisessig gelöst und dazu ca. 3.5 g Chromsäure, in wenig Wasser und Eisessig gelöst, hinzugesetzt, indem

man anfänglich durch Kühlung die Erwärmung zu vermeiden sucht. Schließlich erwärmt man 10 Minuten auf dem Wasserbade, so daß die ganze Reaktion ca. 25 Minuten in Anspruch nimmt. Die dunkelgrüne Eisessiglösung wird nunmehr in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Wasser zur Entfernung der Essigsäure und schließlich mit Sodalösung gewaschen. Man erhält auf diese Weise ein Reaktionsprodukt, das im wesentlichen unter 10 mm Druck von 93—110° siedet. Zur Reindarstellung des event. entstandenen Aldehyds wurde die ganze Fraktion mit Semicarbazid angesetzt, wobei sich sofort das Semicarbazon in unlöslichem Zustande abschied; der Schmelzpunkt des Semicarbazons liegt bei ca. 230°.

Zur Isolierung des Aldehyds aus diesem Semicarbazon wurde letzteres mit Phthalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom destilliert, da sich herausgestellt hatte, daß Säuren sehr leicht auf das abgeschiedene Produkt invertierend einwirken. Der mit den Wasserdämpfen übergehende Aldehyd wurde in der üblichen Weise abgeschieden und zeigte: $Sdp_{10} = 87-90^{\circ}$, $d_{20} = 0.9876$, $n_D = 1.50420$, Mol.-Ref. = 44.96, während sich für einen Aldehyd $C_{10}H_{14}O \left|^{-} = 43.79$ ber. Wir haben auch in diesem Fall ein bedeutendes Inkrement, wie es zuerst auch Semmler für das Citral beobachtet hatte. In beiden Fällen haben wir neben der CHO-Gruppe eine doppelte Bindung, wodurch die Dispersion des Moleküls bedeutend erhöht wird. Daß in der Tat noch ein bicyclisches System im Myrtenal vorliegt, wurde aus den Derivaten ohne Zweifel erhärtet.

0.0996 g Sbst.: 0.2915 g CO_2 , 0.0852 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00, H 9.30.

Gef. » 79.81, » 9.46.

Oxim des Myrtenals, $C_{10}H_{15}ON$, und Myrtensäurenitril, $C_{10}H_{13}N$.

Man löst zur Darstellung des Oxims das Myrtenal in Alkohol und fügt diese alkoholische Lösung zur berechneten Menge der konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat hinzu. Nach 4-stündigem Stehen auf dem Wasserbade gießt man die äthylalkoholische Lösung in Eiswasser, wobei sich das Oxim sofort fest ausscheidet. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 71—72°.

0.1642 g Sbst.: 0.4365 g CO_2 , 0.1320 g H_2O . — 0.2212 g Sbst.: 16.1 ccm N (15°, 765 mm).

$C_{10}H_{15}ON$. Ber. C 72.7, H 9.10, N 8.50.

Gef. » 72.5, » 8.94, » 8.58.

Das Nitril der Säure wurde aus dem Oxim glatt gewonnen, als letzteres mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ca. 30 Minuten

am Rückflußkühler gekocht wurde. Das Nitril zeigte: $Sd_{p_{10}} = 100 - 102^\circ$, $d_{20} = 0.967$, $n_D = 1.49192$, Mol.-Refr. gef. 44.08, ber. für Nitril $C_{10}H_{13}N \bar{f} = 43.43$, Pol. + $44^\circ 30'$ (100-mm-Rohr). Wir erkennen auch in diesem Derivat des Myrtenols, daß die ursprüngliche Rechtsdrehung des letzteren aufrecht erhalten bleibt; wir erkennen aber weiterhin, daß in dem Nitril noch das bicyclische System des Myrtenols erhalten ist, da nur eine doppelte Bindung vorliegt; demnach muß im ursprünglichen Oxim ein Aldoxim vorgelegen haben. Von vornherein war ja die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß wir es mit einem Ketoxim zu tun haben, welches analog dem Campher- bzw. Fenchonoxim ein ungesättigtes Nitril liefert. Alsdann mußten wir aber im Nitril des Myrtenols zwei doppelte Bindungen haben. Daß in diesem Nitril nur eine doppelte Bindung vorhanden ist, also noch ein bicyclisches System enthalten ist, ergibt sich fernerhin aus der folgenden Säure und deren Derivaten.

Myrtensäure, $C_{10}H_{14}O_2$.

Das oben erwähnte Nitril $C_{10}H_{13}N$ läßt sich mit alkoholischen Kali verhältnismäßig leicht verseifen. Die hierbei gewonnene Säure zeigt: $Sd_{p_9} = 148^\circ$; ist man von reinem, festem Oxim ausgegangen, so erstarrt die Säure alsbald und zeigt, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 54° .

0.1343 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 , 0.0993 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.30, H 8.40.

Gef. » 72.13, » 8.21.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure wurde aus dem beständigen, unlöslichen Silbersalz mit Jodmethyl der Methylester, $C_9H_{13}.COOCH_3$ dargestellt: $Sd_{p_9} = 99^\circ$, $d_{20} = 1.022$, $n_D = 1.48616$, Mol.-Refr. gef. 50.55, während sich für Ester $C_{11}H_{16}O_2 \bar{f} = 49.84$ berechnet.

0.1084 g Sbst.: 0.2918 g CO_2 , 0.0874 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.89.

Gef. » 73.41, » 8.96.

Auch die Daten der Säure und des Methylesters zeigen uns, daß diese zweifellos noch zum System des Myrtenols gehören. Von besonderer Wichtigkeit in dieser Hinsicht ist die folgende Säure, die

Dihydro-myrtensäure, $C_{10}H_{16}O_2$.

2 g Myrtensäure werden in 20 g Amylalkohol aufgelöst und mit 5 g Natrium in der üblichen Weise reduziert. Nach vollendeter Re-

duktion wird durch die alkalische Lösung Wasserdampf geleitet, wodurch der Amylalkohol übergetrieben wird. Aus der alkalischen Lösung wird die hydrierte Säure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und im Vakuum destilliert.

Sdp₆ = 142 — 144°, d₂₀ = 1.049, n_D = 1.48519, Mol.-Refr. = 45.9, ber. für C₁₀H₁₆O₂ = 45.7.

0.1181 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.40, H 9.50.

Gef. » 71.63, » 9.47.

Während wir oben sahen, daß das Myrtenol selbst durch Natrium und Amylalkohol nicht oder doch nur außerordentlich langsam reduziert wird, läßt sich die α,β -ungesättigte Myrtensäure reduzieren. Dies steht im Einklang mit anderen Beobachtungen; so konnte Semmler zeigen, daß das Geraniol durch Natrium und Alkohol sich nicht reduzieren läßt, während sich die Geraniumsäure in Dihydrogeraniumsäure = Citronellsäure überführen läßt. Auch das Myrtenal läßt sich durch Natrium und Alkohol reduzieren, jedoch findet hierbei größtenteils Polymerisation statt, genau so wie bei der Reduktion des Citrals zum Citronellol.

Gegen Kaliumpermanganat verhält sich die Dihydromyrtensäure wie eine gesättigte Säure. Auch die Molekularrefraktion ergibt, daß in der Dihydromyrtensäure zweifellos ein gesättigtes, bicyclisches System vorliegt, so daß eine Umlagerung von Myrtenol bis zur Dihydromyrtensäure nicht stattgefunden hat.

Optisch aktive Pinsäure, C₉H₁₄O₄, ihr Dimethyl- und Diäthylester.

Die bisherigen Untersuchungen und Derivate des Myrtenols ergeben uns, daß dem Myrtenol das Kohlenstoffskelett des Pinens zugrunde liegt, und daß es ein primärer Alkohol ist. Es erübrigt, festzustellen, an welcher Stelle im Pinenmolekül sich die CH₂.OH-Gruppe befindet, wozu zwei Möglichkeiten vorliegen, wie ohne weiteres aus der Pinenformel ersichtlich ist. Um diese Frage klarzustellen, haben wir Myrtenol mit Kaliumpermanganat oxydiert, und zwar wurden 5 Atome Sauerstoff zur Anwendung gebracht. Bis auf einen geringen Rückstand wurde sämtliches Myrtenol hierbei in Lösung gebracht in Form des Alkalisalzes der entstandenen Säure. Die in Freiheit gesetzte Säure zeigte: Sdp₁₀ = 212 — 216°.

0.1130 g Sbst.: 0.2388 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.07, H 7.53.

Gef. » 57.63, » 7.53.

Die Titration ließ diese Säure als zweibasisch erkennen; die Säure liefert ein unlösliches Silber- und ein Kupfersalz, das auf Zusatz von mehr Kupferlösung verschwindet. Mit Zinksulfatlösung entsteht in der Kälte kein Niederschlag, beim Erwärmen tritt Trübung ein, die aber beim Abkühlen wieder verschwindet.

Der Dimethylester dieser zweibasischen Säure wurde aus dem Silbersalz mit Jodmethyl gewonnen und zeigte folgende Eigenschaften: $Sdp_{10} = 121 - 124^\circ$, $d_{20} = 1.0582$, $n_D = 1.44962$, Mol.-Ref. gef. 54.3, während sich für Ester $C_{11}H_{18}O_4$ 54.4 berechnet, Pol. + $13^\circ 50'$ (100-mm-Rohr).

0.1272 g Sbst.: 0.2852 g CO_2 , 0.0935 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61.7, H 8.41.

Gef. » 61.2, » 8.17.

Der Diäthylester zeigte: $Sdp_{10} = 142 - 146^\circ$, $d_{20} = 1.0104$, $n_D = 1.44962$, Mol.-Ref. gef. 64.43, während sich für Ester $C_{13}H_{22}O_4$ 63.78 berechnet, Pol. + 8° . Bei der Verseifung des Diäthylesters resultierte wiederum eine Säure vom $Sdp_9 = 210 - 214^\circ$, welche den polarisierten Lichtstrahl stark nach rechts drehte.

Da es nicht gelang, diese quantitativ erhaltene Säure $C_9H_{14}O_4$ fest zu erhalten, wurden ihre sonstigen Daten mit der inaktiven Pinsäure, die man bisher fast ausschließlich in der festen Modifikation in Händen gehabt hat, verglichen. Es sei vorweg daran erinnert, daß auch die aktiven Pinonsäuren außerordentlich wenig Neigung zum Festwerden haben¹⁾. Die Analysen und die zweibasische Natur der Säure deuten zweifellos in der Formel $C_9H_{14}O_4$ auf Pinsäure hin. Nicht stimmt der Siedepunkt unserer Säure aus dem Myrtenol überein mit dem Siedepunkt, welcher von Wallach²⁾ für Pinsäure angegeben wird. Wallach fand für eine Säure, die aus dem Pinocarvon durch Oxydation mit 1-prozentiger Kaliumpermanganatlösung erhalten wurde, einen $Sdp_{12} = 170 - 180^\circ$; nach dem Reinigen durch fraktioniertes Ausfällen usw. zeigte die kleinkrystallinische Säure den Schmelzpunkt $96 - 97^\circ$; durch Vergleich mit Pinsäure wird die Identität mit der Pinsäure ausgesprochen. Diese Angabe des Siedepunktes machte uns stutzig, ob wirklich in unserer Säure $C_9H_{14}O_4$ Pinsäure vorliege.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir aus Pinonsäure Pinsäure mittels alkalischer Bromlösung dargestellt. Der Siedepunkt der so gewonnenen Pinsäure lag unter 9 mm Druck bei $214 - 216^\circ$, müßte also unter 12 mm bei ca. 220° liegen, und nicht bei $170 - 180^\circ$. Ferner stellten wir den Diäthylester aus dieser Pinsäure aus Pinonsäure dar und beobach-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2661 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. **346**, 224.

teten: $Sdp_{10} = 145 - 147^\circ$, $d_{20} = 1.0093$, $n_D = 1.44662$; Mol.-Refr. gef. 64.00, während sich für den Diäthylester 63.78 berechnet; inaktiv. Nach diesem Befunde decken sich die physikalischen Konstanten unserer zweibasischen Säure aus dem Myrtenol vollkommen mit jenen der Pinsäure, so daß wir annehmen, daß die Angabe Wallachs betreffend den Siedepunkt auf einem Irrtum beruht, da nach den übrigen Angaben dieses Forschers auch wir nicht daran zweifeln, daß Wallach wirklich Pinsäure in Händen gehabt hat.

Was nun das Nichtkrystallisieren der aktiven Pinsäure anlangt, so ist daran wohl nicht zu zweifeln, daß hier nur ein gradueller Unterschied im Erstarren vorliegt; auch Präparate der aktiven Pinonsäure, die nunmehr über 10 Jahre stehen, zeigen keine Neigung, fest zu werden, während inaktive Pinonsäure verhältnismäßig schnell krystallisiert.

Ester des Myrtenols.

Das Myrtenol läßt sich vermöge seiner Konstitution als primärer Alkohol, in welchem neben der $CH_2.OH$ -Gruppe kein leicht abspaltbares Wasserstoffatom steht, leicht quantitativ verestern.

Das Myrtenylformiat, $C_{10}H_{15}.O.OC.H$, bildet sich, wenn man 5 g Myrtenol und 5 g wasserfreie Ameisensäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt: $Sdp_{10} = 93 - 97^\circ$, $d_{20} = 1.009$, $n_D = 1.47936$, Mol.-Refr. gef. 50.66, während sich für Formiat $C_{11}H_{16}O_2$ $\bar{f} = 49.84$ berechnet.

0.1122 g Sbst.: 0.3022 g CO_2 , 0.0906 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.89.

Gef. » 73.46, » 8.97.

Kocht man dies Formiat nur ca. $\frac{1}{2}$ Minute mit Ameisensäure, so tritt sofort Ölabscheidung ein, jedoch ist das meiste verharzt. — Durch Verseifung des Formiats wird das Myrtenol zurückgebildet.

Myrtenylacetat, $C_{10}H_{15}.O.OC.CH_3$, bildet sich beim Kochen von Myrtenol mit Essigsäureanhydrid. Auch wenn man 5 g Myrtenol und 7 g Eisessig im Bombenrohr 2 Stunden auf 120° erhitzt, entsteht das Myrtenylacetat: $Sdp_9 = 105 - 107^\circ$, $d_{20} = 0.9865$, $n_D = 1.47838$, Mol.-Refr. gef. 55.65, während sich für Acetat $C_{12}H_{18}O_2 = 54.45$ berechnet.

0.1182 g Sbst.: 0.3223 g CO_2 , 0.1015 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.37, H 9.54.

Gef. » 74.20, » 9.20.

Durch Verseifung dieses Esters mit alkoholischem Kali resultierte ein Alkohol: $Sdp_{10} = 102 - 105^\circ$, $d_{20} = 0.979$, $n_D = 1.49668$, $\alpha_D = +45^\circ 45'$ (100-mm-Rohr). Hieraus geht hervor, daß selbst beim Erhitzen mit Säuren das Kohlenstoffskelett des Pinens im Myrtenol unangegriffen bleibt.

Aufspaltung des Vierrings im Myrtenol.

Bekanntlich gelingt es, durch Aufspaltung des Vierrings im Pinen, sei es durch Erhitzen in der Bombe oder durch Säuren, zu Limonenderivaten zu gelangen, so z. B. zum Limonen und Terpeneol. Schon die Darstellung der Ester zeigte, daß im Myrtenol der Vierring außerordentlich viel beständiger ist als im Pinen selbst. Jedoch haben wir auch beim Pinocarvon¹⁾ eine ähnliche Erscheinung, indem sich auch in diesem Molekül der Vierring schwerer öffnet.

Erhitzt man Myrtenol in der Bombe 2½ Stunden lang auf 280°, so verharzt der größte Teil. Nur geringe Mengen sieden unter 10 mm Druck bei 106—140°; aber auch beim Pinen verharzt bei dieser Operation ein großer Teil.

Behandelt man Myrtenol in ätherischer Lösung mit HCl-Gas in der Kälte, so resultiert ein Produkt vom $S_{D_{10}} = 127-135^\circ$, $d_{20} = 1.106$, $n_D = 1.50790$; zweifellos dürfte hier eine Anlagerung von Salzsäure stattgefunden haben.

Bei der Behandlung des Myrtenols mit Schwefelsäure resultiert ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$. 5 g Myrtenol wurden mit 50 g ca. 10-prozentiger Schwefelsäure 1 Stunde lang zur Invertierung gekocht. Ein großer Teil verharzte, jedoch liessen sich ca. 50 % über Natrium im Vakuum destillieren: $S_{D_9} = 55^\circ$, $d_{20} = 0.858$, $n_D = 1.49097$, Pol. ∓ 0 .

0.1020 g Sbst.: 0.3298 g CO_2 , 0.0964 g H_2O .

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.55, H 10.45.
Gef. » 88.18, » 10.5.

Erst weitere Versuche müssen zeigen, ob hier *p*-Cymol vorliegt, mit dessen Daten der gefundene Kohlenwasserstoff übereinstimmt. Wir erkennen demnach, wie wenig die Bildung des Cymols für Konstitutionsbestimmungen herangezogen werden kann. Obwohl im Myrtenol ein primärer Alkohol $C_{10}H_{16}O$ vorliegt, so bildet sich trotzdem bei der Wasserabspaltung ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$. Nur durch große Umlagerungen ist die Bildung eines derartigen Kohlenwasserstoffs zu erklären, sei es daß *p*-Cymol oder ein anderes Cymol vorliegt.

Jedenfalls ist aus der Behandlung des Myrtenols mit verdünnter Schwefelsäure zu erkennen, daß der Vierring aufspaltbar ist. Aus allen Aufspaltungsversuchen aber ergibt sich andererseits, daß der Vierring im Myrtenol verhältnismäßig schwerer aufspaltbar ist als im Pinen, eine Erscheinung, die zweifellos ihren Grund in der in der Nähe des Vierrings stehenden $CH_2.OH$ -Gruppe haben dürfte.

¹⁾ Ann. d. Chem. **346**, 227.

Untersuchung der Anteile α der bei der Verseifung
der hochsiedenden Anteile des Myrtenöls gewonnenen
Produkte.

Als Anteile α hatten wir oben diejenigen Bestandteile der Verseifungsprodukte des Myrtenöls bezeichnet, welche mit Phthalsäureanhydrid nicht reagiert hatten, und welche sich demgemäß mit Äther in alkalischer Lösung von den phthalestersäuren Salzen trennen ließen. Diese Anteile α zeigten: $Sd_{p_{10}} = 90-120^\circ$, $d_{20} = 0.924$, $n_D = 1.48228$, Pol. + $1^\circ 15'$ (100-mm-Rohr). Wir erkennen demnach eine starke Abnahme des Volumgewichts, des Brechungsexponenten und der Polarisation gegenüber dem Myrtenol; aber sie unterscheiden sich wenig in der Analyse von letzterem.

0.0923 g Sbst.: 0.2665 g CO_2 , 0.0905 g H_2O .

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

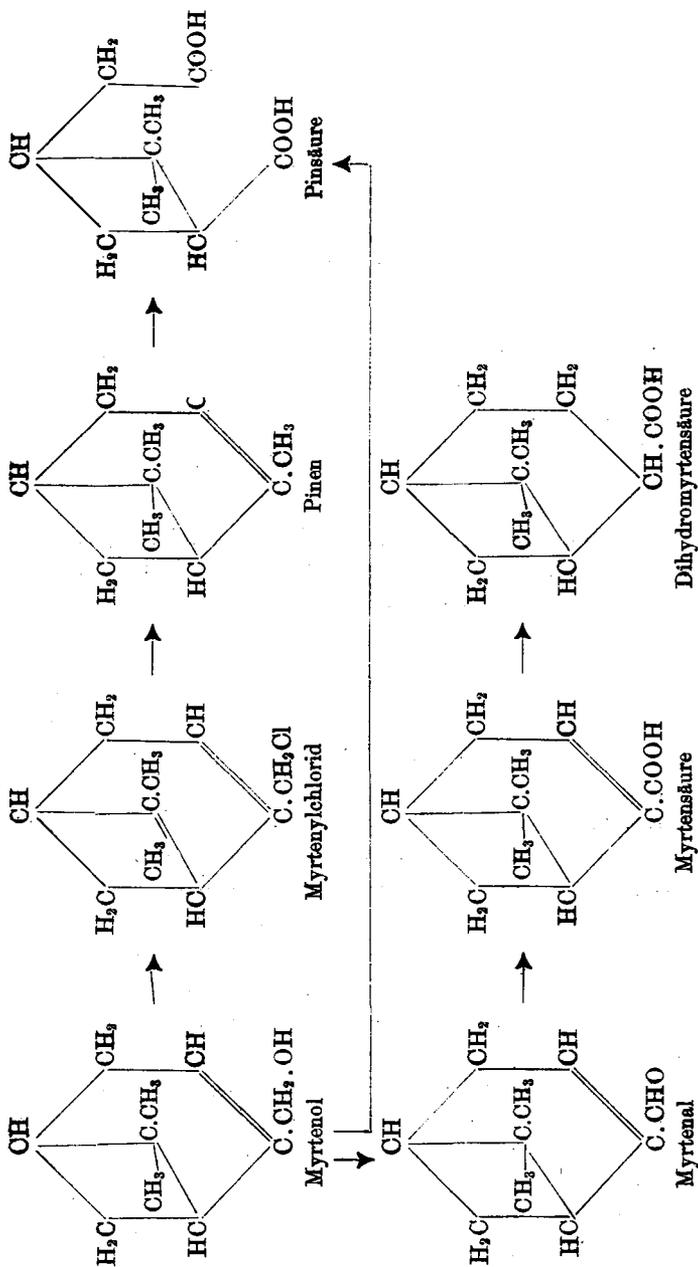
Gef. » 78.75, » 10.88.

Jedoch dürfte dieses Produkt nicht einheitlich sein; so enthält es unter anderem einen Aldehyd bezw. ein Keton, da es mit Semicarbazid ein Semicarbazon vom Schmp. 130° liefert.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das ätherische Myrtenöl enthält in den hochsiedenden Anteilen Ester eines Alkohols $C_{10}H_{16}O$, der als Myrtenol bezeichnet wird.
2. Das Myrtenol ist ein bicyclischer, einfach ungesättigter, primärer Alkohol und enthält das Kohlenstoffskelett des Pinens.
3. Aus dem Myrtenol läßt sich zum erstenmal künstlich dargestelltes, stark rechtsdrehendes Pinen gewinnen.
4. Das Myrtenol ist ein primärer Alkohol und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat aktive zweibasische Pinsäure.
5. Der primäre Alkohol Myrtenol $C_{10}H_{16}O$ gibt mit Chromsäure oxydiert einen Aldehyd $C_{10}H_{14}O$, der seinerseits ein Oxim $C_{10}H_{14}:N.OH$ gibt; aus letzterem lassen sich ein Nitril $C_{10}H_{13}N$, eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$ und eine hydrierte Säure $C_{10}H_{16}O_2$ gewinnen. Sowohl der Aldehyd, wie Oxim, Nitril und Säure sind die ersten Repräsentanten der bicyclisch ungesättigten bezw. gesättigten Reihe des Pinensystems.
6. Aktive und inaktive Pinsäuren zeigen: $Sd_{p_{10}} = 214-216^\circ$.
7. Das Myrtenöl enthält außer dem Myrtenol in seinem hochsiedenden Anteil in geringer Menge andere Bestandteile, die jedoch für den Geruch von untergeordneter Bedeutung sind.

Tabelle.



Berlin, Anfang März 1907.