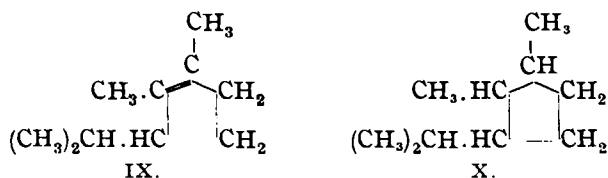
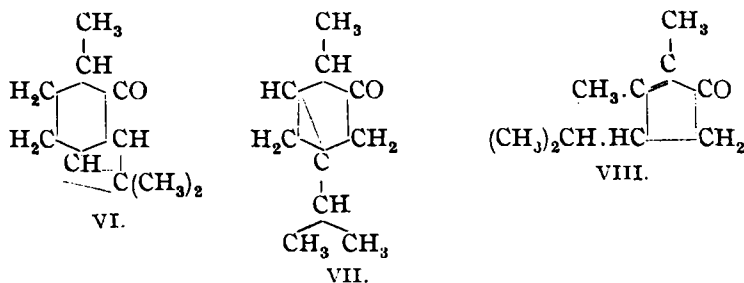
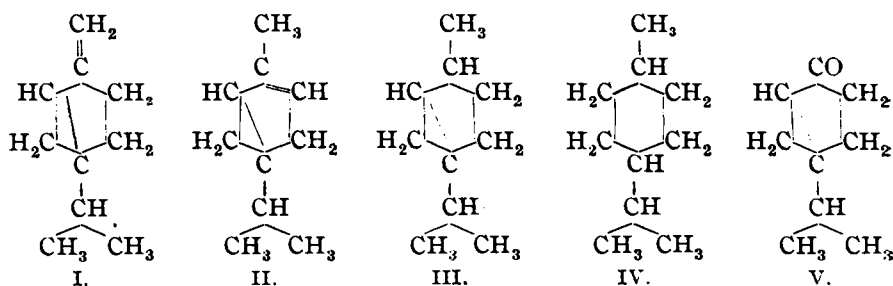


128. Friedrich Richter, Werner Wolff und
Willi Presting: Über katalytische Hydrierung von Sabinen
(I. Mitteil.).

(Eingegangen am 6. Februar 1931.)

Wie wir vor einigen Jahren gefunden haben, lagert sich β -Pinen unter dem Einfluß von Palladiumschwarz schon bei Zimmer-Temperatur in α -Pinen um¹⁾. Es erschien deshalb möglich, daß ein analoger Übergang vom Sabinen (I) zu dem strukturell nahe verwandten α -Thujen (II) führen würde. Da dieser Kohlenwasserstoff bisher nur auf ziemlich umständlichem



Wege zugänglich ist, hätte eine solche Umwandlung auch ein gewisses praktisches Interesse gehabt. Wenngleich nun unsere Untersuchungen in dieser Hinsicht bisher nicht zu dem gewünschten Resultat geführt haben, so zeigt doch das Sabinen bei der katalytischen Hydrierung ein so bemerkenswertes Verhalten, daß wir ihr ein eingehenderes Studium gewidmet haben. Man sollte erwarten, daß Sabinen bei normal verlaufender Hydrierung

¹⁾ Richter, Wolff, B. 59, 1733 [1926]. Die dortigen Bemerkungen über Bestimmung physikalischer Eigenschaften (Anm. 13) gelten auch für unsere späteren Veröffentlichungen.

durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in das gegen weitere Hydrierung beständige Thujan (III) übergehen würde. Ein sog. „Dihydro-sabinen“ ist nun bereits von Tschugajew und Fomin²⁾ durch Hydrierung mit Platinschwarz unter 25–50 Atm., von Wallach³⁾ durch Hydrierung mit kolloidalem Palladium gewonnen worden. Wie die nachstehende Tabelle

	Sdp.	d_{20}^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
Dihydro-sabinen (Tschugajew).....	157–158 ⁰	0.816	1.443	+18 ⁰
„ (Wallach)	156–157 ⁰	0.8106	1.448	– 2.5 ⁰
Thujan ⁴⁾	157 ⁰	0.8171	1.440	+42 ⁰

zeigt, unterscheiden sich diese beiden Kohlenwasserstoffe in ihren physikalischen Eigenschaften nicht unbeträchtlich, und es blieb zunächst ungewiß, ob diese Differenzen auf mangelnde Reinheit des verwendeten Sabinens zurückzuführen sind. Mit einer solchen Möglichkeit war durchaus zu rechnen, denn Sabinen gehört zu den bicyclischen Terpenen, die bisher nicht im Zustande völliger Reinheit dargestellt werden konnten. Bestenfalls erhält man bei der fraktionierten Destillation des Sadebaum-Öls Fraktionen, in denen der Kohlenwasserstoff der Formel I sehr stark angereichert sein muß. Welcher Art seine etwaigen Begleiter sind, ist nicht bekannt.

Wir haben die katalytische Hydrierung des Sabinens mit Palladiumschwarz bei Zimmer-Temperatur ausgeführt und sind dabei zu einem Kohlenwasserstoff gelangt, dessen Eigenschaften den Angaben von Wallach gut entsprechen. Die Reaktion bleibt indessen nicht bei der Aufnahme von 2 H-Atomen stehen; sie geht mit nur wenig verminderter Geschwindigkeit weiter und führt zu einem Tetrahydro-sabinen. Dieser Kohlenwasserstoff ist nun nicht identisch mit *p*-Menthan (IV), wie man zunächst annehmen würde. Dagegen sprechen, abgesehen von der erheblichen optischen Aktivität (ca. +9⁰), die allenfalls auf Beimengungen beruhen könnte, auch die sonstigen physikalischen Eigenschaften⁵⁾. Einen Fingerzeig für die Art der eingetretenen Umwandlung gab die Untersuchung des Dihydro-sabinens. Dieses enthält nämlich der Titration mit Benzopersäure zufolge eine aktive Doppelbindung und zeigt physikalische Eigenschaften, die von denen der in Frage kommenden Menthene weit abweichen. Da es immerhin möglich erschien, daß Dreiringe von der Art des im Sabinen vorhandenen gegen Benzopersäure nicht beständig wären, haben wir eine Reihe analog konstituierter Substanzen auf ihr Verhalten gegen dieses Agens untersucht, nämlich Sabinaketon (V), Caron (VI), Thujon (VII) und Thujan. In keinem Falle haben wir einen 10% der Theorie übersteigenden Verbrauch von Benzopersäure beobachtet. Desgleichen sind diese Verbindungen auch gegen katalytisch erregten Wasserstoff unter den von uns gewählten Bedingungen (Palladium, Atmosphären-Druck, Zimmer-Temperatur) beständig. Es kann daher nicht zweifelhaft sein, daß das Wallachsche Dihydro-sabinen tatsächlich eine Doppelbindung enthält.

Es liegt sehr nahe, für die Umwandlung des Sabinens in Dihydro-sabinen einen analogen Reaktions-Mechanismus anzunehmen, wie für die bekannte

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 1058 [1910].

³⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1910**, 544.

⁴⁾ Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 586 [1911], **44**, 1760 [1912].

⁵⁾ Näheres darüber s. im Versuchs-Teil.

Umlagerung von Thujon in das Fünfring-Keton Isothujon (VIII). Wir betrachten also das Dihydro-sabinen als ein 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopenten; die Lage der Doppelbindung bleibt noch zu bestimmen, wahrscheinlich liegt sie in 1 (Formel IX). Für die Annahme, daß Dihydro-sabinen ein Abkömmling des Cyclopentens ist, spricht weiter die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften mit den Thuja-menthenen $C_{10}H_{18}$ von Wallach⁶⁾, die ihrer Entstehung aus Iso-thujon gemäß Fünfring-Derivate sein müssen. Ferner sollte alsdann das Tetrahydro-sabinen identisch mit 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan (X) sein. Über diesen Kohlenwasserstoff liegen in der Literatur bereits Angaben von Godchot, Taboury⁷⁾ und von Godchot⁸⁾ vor. Da seine Eigenschaften von denen des Tetrahydro-sabinens beträchtlich abwichen, schritten wir zur Synthese der Verbindung aus Isothujon. Unsere Arbeiten waren noch nicht abgeschlossen, als eine Untersuchung von Kasansky⁹⁾ über den gleichen Gegenstand erschien, die die Angaben der Literatur als unrichtig erwies. Die Eigenschaften des 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentans von Kasansky stehen in guter Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen am Tetrahydro-sabinen.

Es ist also auf diese Weise bewiesen, daß die katalytische Hydrierung des Sabinens mit Palladiumschwarz schon bei Zimmer-Temperatur von einer tiefgreifenden strukturellen Umlagerung begleitet ist. Für wesentlich höhere Temperaturen (150° und darüber) haben Zelinsky und Kasansky¹⁰⁾ ähnliche Beobachtungen am Thujen und Thujan gemacht. Auf Grund der mitgeteilten Tatsachen, die wir in sehr zahlreichen Versuchen und mit großen Material-Mengen sichergestellt haben, mußten die Angaben von Tschugajew und Fomin wenig glaubwürdig erscheinen. Wir waren deshalb sehr erstaunt, als wir bei der Wiederholung der Versuche dieser Autoren feststellten, daß bei Verwendung von Platinschwarz als Katalysator die Hydrierung tatsächlich einen anderen Verlauf nimmt. Die Reaktion bleibt nach der Aufnahme von ungefähr 2 Atomen Wasserstoff stehen und liefert einen Kohlenwasserstoff, dessen Hauptmenge gegen Benzopersäure gesättigt ist und in den physikalischen Eigenschaften dem Thujan entspricht. Es ist daher wohl kaum zu bezweifeln, daß tatsächlich Thujan vorliegt, wie schon Tschugajew und Fomin angenommen haben. Die Reaktion verläuft also in diesem Falle mit Platin und Palladium in völlig verschiedenen Bahnen¹¹⁾. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese Unterschiede auf der besonderen Aktivität des Palladiums als Dehydrierungs-Katalysator beruhen. Denn wir haben ganz ähnliche Abweichungen auch bei anderen Kohlenwasserstoffen beobachtet, worüber wir in Kürze berichten werden. Jedenfalls scheint es auf Grund der jetzt vorliegenden Erfahrungen geboten, dem Palladium als Hydrierungs-Katalysator, wenigstens bei teilweise hydrierten Verbindungen, zu mißtrauen. In methodischer Hinsicht ist dies sehr bedauerlich, weil Palladium wegen seiner weitaus geringeren Neigung zur Vergiftung in manchen Fällen große Vorzüge vor Platin besitzt,

⁶⁾ A. 408, 167, 174, 176 [1915].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 166, 472; Bull. Soc. chim. France [4] 18, 601 [1913].

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 172, 686 [1921]. ⁹⁾ B. 62, 2205 [1929].

¹⁰⁾ B. 60, 1096 [1927]; vergl. auch Zelinsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 770 [1904].

¹¹⁾ vergl. auch v. Braun, Werner, B. 62, 1057 [1929].

wie erst kürzlich die interessante Mitteilung von Bergmann und Michalis¹²⁾ über die Hydrierung des Cystins gezeigt hat. Wir sind weiterhin damit beschäftigt, den Reaktions-Mechanismus bei der Hydrierung des Sabinens aufzuklären.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Unterstützung, die sie uns für diese Arbeit gewährt hat, unseren ehrerbietigen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Sabinen.

Das zu den Versuchen benötigte Sabinen wurde durch wiederholte Destillation der Kohlenwasserstoff-Fraktion des Sadebaum-Öls (Schimmel & Co.) gewonnen. Menge und Eigenschaften der einzelnen Fraktionen nach 3-maliger Destillation sind aus dem folgenden Schema zu entnehmen:

Frakt.	Sdp. ₁₈	$d_4^{18.4}$	n_D^{17}	$[\alpha]_D$	Gew. g
1	54—55 ⁰	—	1.4625	+50 ⁰	7
2	55—55.4 ⁰	0.845	1.4642	63 ⁰	18
3	55.4—56.2 ⁰	—	1.4655	71 ⁰	22
4	56.2—57.0 ⁰	—	1.4668	80 ⁰	13
5	57.0 ⁰	—	1.4670	84 ⁰	19
6	57.0—57.5 ⁰	—	1.4670	87 ⁰	13
7	57.5—58.0 ⁰	0.841	1.4672	87 ⁰	43
8	58.0—59.0 ⁰	0.841	1.4682	88 ⁰	53
9	59.0—59.6 ⁰	—	1.4696	86 ⁰	10
10	59.6—60.3 ⁰	—	1.4705	83 ⁰	17
11	60.3—62.0 ⁰	—	1.4703	76 ⁰	16
12	62.0—65.0 ⁰	—	—	—	10
					244 g

Die Fraktionen 5—9 können als einigermaßen einheitlich betrachtet werden. Die höchste, in der Literatur¹³⁾ angegebene Drehung ist $[\alpha] = +80.2^0$. Wir haben Werte bis zu $+92^0$ beobachtet. Die Benzopersäure-Methode läßt sich zur Gehalts-Bestimmung des Sabinens nicht anwenden. Man findet stets weit über 100% des für 1 Doppelbindung berechneten Wertes (bis zu 170%). Es ist wahrscheinlich, daß das konjugierte System von Doppelbindung und Dreiring gegen Benzopersäure nicht beständig ist; auch mit der Möglichkeit einer Bildung von Sabinaketon ist zu rechnen.

1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopenten (IX).

Je 30 g Sabinen wurden mit 2.5 g Palladiumschwarz in Äther bis zur Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff geschüttelt. Gelegentlich mußte wegen eintretender Erwärmung gekühlt werden. Da Sabinen und Tetrahydro-sabinen nach rechts drehen, Dihydro-sabinen aber nach links, so zeigt das erhaltene Rohprodukt bald Rechts-, bald Linksdrehung (Sdp._{14.5} 48—52⁰; $d_4^{15} = 0.808$; $n_D^{15} = 1.448$; $\alpha_{D100} = \pm 2.0^0$). Von diesem Produkt

¹²⁾ B. 63, 987 [1930]; vergl. auch Lieben, v. Papházy, Biochem. Ztschr. 225, 234 [1930].

¹³⁾ Wallach, A. 350, 163 [1906].

wurden je 150–200 g aufgesammelt und sorgfältig fraktioniert. Das niedrig siedende Dihydro-sabinen reichert sich in der 1. Fraktion an; die höher siedenden Anteile enthalten Sabinen sowie Tetrahydro-sabinen:

Frakt.	Sdp. ₁₅	$n_D^{17.6}$	α_{D100}	Gewicht g
1	46.2–47°	1.447	– 2.0°	80
2	47.0–47.5°	1.446	+ 0.6°	22
3	47.5–48.0°	1.446	+ 2.3°	17
4	48.0–48.5°	1.446	+ 4.0°	6
5	48.5–50°	1.445	+ 5.6°	9
6	50–51°	1.445	+ 7.1°	6
7	51–52°	1.445	+ 8.5°	6
8	52–53°	1.448	+ 10.5°	10
				156 g

Das reine Dihydro-sabinen (Frakt. 1) zeigt Sdp._{757.5} 156–156.6° und $d_4^{15} = 0.811$.

Die Benzopersäure-Titration ergab für Frakt. 1 100%, für Frakt. 8 113% an C₁₀H₁₈ mit 1 Doppelbindung.

3.060 mg Subst.: 9.730 mg CO₂, 3.660 mg H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.87, H 13.13.

Gef. „ 86.72, „ 13.38.

Daß Dihydro-sabinen keinesfalls mit einem der Menthene identisch sein kann, geht mit aller Deutlichkeit aus den nachfolgenden Konstanten hervor:

	Sdp. ₇₈₀	d_4^{18}	n_D^{18}
<i>p</i> -Menthen-(1) (Vavon ¹⁴)	175°	0.825	1.456
<i>p</i> -Menthen-(3) (Richter, unveröff.)	170°	0.813	1.451

Dihydro-sabinen reagiert mit Chromylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff sofort unter Bildung eines braunen Niederschlages.

1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan (X).

Durch Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz geht Sabinen in einen gesättigten Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₀ über, der sich bei mehrfacher Fraktionierung als anscheinend einheitlich erwies. An einem Quantum von 90 g wurden folgende Eigenschaften festgestellt: Sdp.₇₅₈ 161.4–161.9°; Sdp._{14.5} 49.5–49.8°; $d_4^{15} = 0.7929$; $n_D^{16.5} = 1.4344$; $\alpha_{D100} = +7°$.

Bei Versuchen mit kleineren Mengen haben wir gelegentlich etwas höhere Werte für Dichte, Brechung und Drehung beobachtet; doch beruhen diese Abweichungen vermutlich auf mangelnder Reinheit der Präparate.

3.310 mg Subst.: 10.400 mg CO₂, 4.340 mg H₂O.

C₁₀H₂₀. Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. „ 85.69, „ 14.67.

Zum besseren Vergleich führen wir nachfolgend die Konstanten des Dimethyl-isopropyl-cyclopentans von Kasansky und des *p*-Menthans¹⁴) an:

¹⁴) Durch Hydrierung von Limonen mit Platin in Äther oder Eisessig dargestellt (Vavon, Compt. rend. Acad. Sciences 149, 999, 192, 1675). Vavon's Siedepunkte sind nach freundlicher Privatmitteilung unkorrigiert. Die zahlreichen, sonst in der Literatur vorhandenen Werte für *p*-Menthan scheiden für den Vergleich aus, da sie entweder an ersichtlich unreinen Präparaten ermittelt sind oder aber an so kleinen Mengen (10 g und weniger), daß man sich über die Einheitlichkeit des Präparates kein Urteil bilden kann. Wir werden über die Konstanten des *p*-Menthans später Genaueres mitteilen.

	Sdp.	d_4^{20} vac	n_D^{20}
Dimethyl-isopropyl-cyclopentan (Kasansky)	159—160.5 ⁰	0.7871	1.4332
„ (Richter)	161—162 ⁰	0.7890	1.4330
<i>p</i> -Menthan (Vavon)	169 ⁰	0.7986	—
„ (Richter, unveröffentl.)	171—172 ⁰	0.7990	1.4385

Zur Umrechnung von Dichte und Brechung auf gleiche Temperatur benutzen wir die von uns am *p*-Menthan ermittelten Koeffizienten $dD/dt = 0.0378$ und $dn/dt = 0.034$. Die Übereinstimmung mit den Werten von Kasansky ist, wie ersichtlich, sehr befriedigend, während die unter sich gut stimmenden Zahlen für *p*-Menthan sich erheblich davon entfernen.

Im Gegensatz zum Dihydro-sabinen ist Dimethyl-isopropyl-cyclopentan gegen Chromylchlorid in CCl_4 recht beständig. Versetzt man z. B. 0.3 g in 10 ccm CCl_4 bei 0° mit 1 g Chromylchlorid in 15 ccm CCl_4 , so bleibt die tiefrote Farbe der Lösung längere Zeit bestehen. Erst ganz allmählich bildet sich dann (analog wie beim *p*-Menthan) ein schokoladenbrauner Niederschlag einer Additionsverbindung $C_{10}H_{20} + 2CrO_2Cl_2$, der gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist.

0.2875 g Subst.: 0.0996 g Cr_2O_3 . — Ber. Cr 23.11. Gef. Cr 23.7.

Mit Tetranitro-methan gibt Dimethyl-isopropyl-cyclopentan nur eine ganz schwache gelbe Färbung.

Thujan (III).

Zu seiner Darstellung wurden je 20—30 g Sabinen in 60 ccm Äther in Gegenwart von ca. 2.5 g Platinschwarz (nach Willstätter) bis zum Aufhören der Absorption geschüttelt. Hierbei wurden meist 110% der für 2 Atome berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. 130 g eines solchen Präparats (Sdp.₇₅₅ 158—159°; $d_4^{19} = 0.8108$; $n_D^{17.4} = 1.4397$; $\alpha_{D100} = +11^0$) wurden durch 6-malige Destillation in folgende Fraktionen aufgeteilt:

Frakt.	Sdp. ₁₈	d_4^{18}	n_D^{18}	α_{D100}	Gewicht
1	50.4—50.7 ⁰	0.815	1.4409	+12° 40'	36 g
2	50.7—50.9 ⁰				34 g
3	50.9—51.8 ⁰				7 g
4	51.8—52.0 ⁰	0.805	1.4381	+ 7° 50'	15 g
					92 g

Frakt. 1. 5.190 mg Subst.: 16.500 mg CO_2 , 6.08 mg H_2O . — 3.906 mg Subst.: 12.425 mg CO_2 , 4.58 mg H_2O . — 3.419 mg Subst.: 10.890 mg CO_2 , 3.98 mg H_2O .

Frakt. 4. 4.677 mg Subst.: 14.830 mg CO_2 , 5.65 mg H_2O . — 4.954 mg Subst.: 15.700 mg CO_2 , 6.02 mg H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.87, H 13.13.

Frakt. 1. Gef. „ 86.70, 86.76, 86.87, „ 13.11, 13.12, 13.03.

Frakt. 4. Gef. „ 86.48, 86.43, „ 13.52, 13.60.

$C_{10}H_{20}$. Ber. „ 85.62, „ 14.38.

Es ergibt sich demnach übereinstimmend mit der etwas zu großen Wasserstoff-Absorption aus den physikalischen Konstanten und der Elementaranalyse, daß sich in den Nachläufen (Frakt. 4) geringe Mengen einer wasserstoff-reicheren Verbindung angesammelt haben. Bei der Titration mit Benzopersäure verhielten sich jedoch die 1. und die 4. Fraktion vollkommen

gleich; der Benzopersäure-Verbrauch entsprach einem Gehalt von rund 20% an einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ mit 1 bzw. 10% $C_{10}H_{16}$ mit 2 Doppelbindungen. Über die Natur dieser Beimengung läßt sich vorläufig nichts Sicheres aussagen. Aus den mitgeteilten Daten geht jedenfalls mit Sicherheit hervor, daß die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bei der Platin-Hydrierung sich in ihren Eigenschaften scharf von dem Dihydro-sabinen unterscheidet, das mit Palladium entsteht. Die physikalischen Eigenschaften der Hauptfraktion nähern sich denen des Thujans soweit, wie man dies bei diesem so schwer charakterisierbaren Kohlenwasserstoff überhaupt erwarten kann.

Zum Vergleich haben wir Thujan aus dem Hydrazon, des β -Thujons nach Kishner¹⁵⁾ dargestellt. Sdp.₇₅₆ 157.2–157.7°; Sdp.₁₅ 46.2–46.8°, $d_4^{16} = 0.820$, $n_D^{16} = 1.442$, $[\alpha]_D = +48^\circ$. Die Übereinstimmung mit den Daten von Kishner ist gut.

3.235 mg Sbst.: 10.325 mg CO₂, 3.835 mg H₂O. — 2.685 mg Sbst.: 8.580 mg CO₂, 3.175 mg H₂O.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.87, H 13.13.
Gef. „ 87.05, 87.15, „ 13.26, 13.23.

Die so dargestellten Präparate enthalten noch etwa 10% ungesättigte Bestandteile (berechnet als $C_{10}H_{18}$ mit $1\frac{1}{2}$), wie sich aus dem Verhalten gegen Benzopersäure und Palladiumwasserstoff ergibt; ein weiterer Angriff des Thujans durch diese Agenzien findet nicht statt. Gegen Chromylchlorid in CCl₄ ist Thujan nur kurze Zeit beständig.

Auch β -Thujon wird weder von Benzopersäure, noch von Palladiumwasserstoff angegriffen.

Caron.

Als Ausgangsmaterial diente Dihydro-carvon-hydrochlorid (aus l-Dihydro-carvon) von folgenden Eigenschaften: Sdp.₆₋₇ 108–110°, $d_4^{20} = 1.037$, $n_D^{19} = 1.480$, $\alpha_{D100} = -12^\circ$. 60 g wurden mit 22 g KOH und 100 ccm Methanol 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, mit Dampf destilliert und fraktioniert. Das so erhaltene Rohprodukt zeigt Sdp.₁₃ 99–101°, $d_4^{17} = 0.949$, $n_D^{20} = 1.477$, $\alpha_{D100} = +110^\circ$. Ähnliche Eigenschaften haben Semmler und Feldstein¹⁵⁾ angegeben. Nach der Benzopersäure-Titration enthält dieses Präparat indessen rund 25% einfach ungesättigtes Keton, der Vorlauf sogar 30%. Vermutlich handelt es sich um Dihydro-carvon, das durch Destillation nicht entfernt werden kann. Wir haben das Caron durch 2-malige Behandlung mit überschüssiger Benzopersäure zu reinigen versucht und dadurch schließlich ein Präparat von folgenden Eigenschaften gewonnen: Sdp.₁₃ 98°, $d_4^{17} = 0.955$, $n_D^{16} = 1.478$, $[\alpha]_D = +134^\circ$. Der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen ist nach der Titration mit Benzopersäure auf 7% zurückgegangen. Dieses Caron wird weder durch Benzopersäure, noch durch Palladiumwasserstoff nennenswert verändert. Iyer und Simonsen¹⁶⁾ ist die Aufspaltung des Dreirings mit Platinkolloid in Eisessig unter 2 Atm. Überdruck gelungen. Daß der entsprechende Kohlenwasserstoff Caran

¹⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 1199 [1910], 43, 586 [1911]; vergl. a. Semmler, Feldstein, B. 47, 388 [1914].

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2049. — Nach freundlicher Privat-Mitteilung von Simonsen dürfte die Ringspaltung in diesem Fall auf den Salzsäure-Gehalt der Platin-Lösung zurückzuführen sein.

durch Platin und Wasserstoff unter Atmosphärendruck nicht angegriffen wird, haben schon Semmler und Feldstein beobachtet.

Sabinaketon.

Dieses Keton wurde aus 28 g sabinensaurem Natrium¹⁷⁾ nach der Vorschrift von Wallach¹⁸⁾ durch Oxydation mit Permanganat gewonnen. Ausbeute an reinem Produkt 10 g. Sdp. 217.5–219°, $n_D^{20} = 1.4668$, $n_D^{100} = -24^{\circ} 30'$.

Gegen Benzopersäure sowie gegen Palladiumwasserstoff erwies sich diese Verbindung als völlig resistent. Die Menge der in ihr enthaltenen ungesättigten Bestandteile übersteigt keinesfalls 5%.

Berlin, den 20. Januar 1931; Laborat. d. Hofmann-Hauses u. Wissenschaftl.-chem. Laborat. Prof. Rosenheim.

129. Friedrich Richter und Willi Presting: Zur Kenntnis des Ascaridols (I. Mittel.).

(Eingegangen am 9. Februar 1931.)

Während die Konstitution des Ascaridols durch die Arbeiten von E. K. Nelson¹⁾ und von Wallach²⁾ im Sinne der Formel I entschieden sein dürfte, herrscht über die Natur seiner unmittelbaren Umwandlungsprodukte noch keine volle Klarheit. Für das beim Erhitzen von Ascaridol entstehende Isomere $C_{10}H_{16}O_2$ ³⁾ sind von Nelson zwei Formeln (II und III) zur Diskussion gestellt worden, von denen Thoms und Dobke⁴⁾ auf Grund einiger kürzlich mitgeteilter Aufspaltungs-Reaktionen Formel III bevorzugen.

Nelson glaubte das Isomere für eine einheitliche Verbindung halten zu dürfen, weil es sich durch fraktionierte Destillation nicht zerlegen ließ. Ein untrügliches Argument ist dies jedenfalls nicht. Denn das Dioxyd des γ -Terpinens (IV), das den Verbindungen II und III konstitutionell sehr nahe steht⁵⁾, besitzt nach unseren Beobachtungen fast den gleichen Siedepunkt, ließe sich also durch Destillation kaum abtrennen. Gegen die behauptete Einheitlichkeit spricht in mancher Hinsicht die Natur der Produkte, die das Isomere bei der Hydratisierung mit sehr verd. Schwefelsäure liefert. Nelson erhielt nämlich als Hauptprodukt 1.4-Oxido-*p*-menthandiol-(2.3) (von ihm als „ α -Glykol“ bezeichnet), dessen Konstitution (V) sich aus der Oxydation zu Ascaridinsäure (VI) ergibt. Außerdem erhält man einen Erythrit $C_{10}H_{20}O_4$, dem auf Grund des oxydativen Abbaus

¹⁷⁾ Wir sind für die Überlassung dieses Präparates Hrn. Prof. Wienhaus zu großem Dank verpflichtet. ¹⁸⁾ A. 359, 266 [1908].

¹⁾ Nelson, Journ. Amer. chem. Soc. 33, 1404 [1911], 35, 84 [1913].

²⁾ Wallach, A. 392, 59 [1912]; vergl. a. W. Presting, Dissertat. Leipzig 1930, 38.

³⁾ Die Entdecker (Schimmel & Co., Ber. April 1908, 112) haben freilich von dieser Verbindung nur ausgesagt, daß sie „mitunter“ die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ aufweise.

⁴⁾ Thoms u. Dobke, Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 1930, 128.

⁵⁾ vergl. a. Elson, Gibson u. Simonsen, Journ. chem. Soc. London 1929, 2732, a. Richter u. Wolff, B. 63, 1720 Anm. 19 [1930].