

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

#### Sabinaketon.

Dieses Keton wurde aus 28 g sabinensaurem Natrium<sup>17)</sup> nach der Vorschrift von Wallach<sup>18)</sup> 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. Nelson<sup>1)</sup> und von Wallach<sup>2)</sup> 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  $C_{10}H_{16}O_2$ <sup>3)</sup> sind von Nelson zwei Formeln (II und III) zur Diskussion gestellt worden, von denen Thoms und Dobke<sup>4)</sup> 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  $\gamma$ -Terpinens (IV), das den Verbindungen II und III konstitutionell sehr nahe steht<sup>5)</sup>, 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 „ $\alpha$ -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

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

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

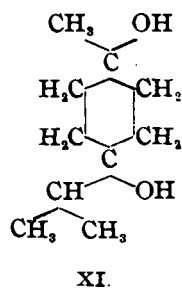
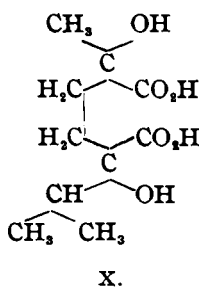
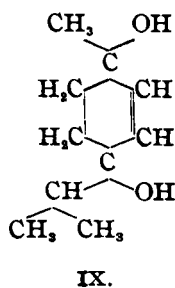
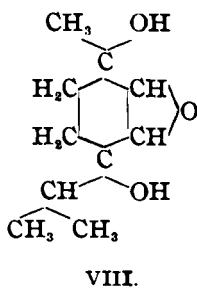
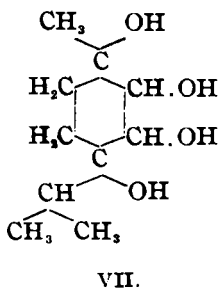
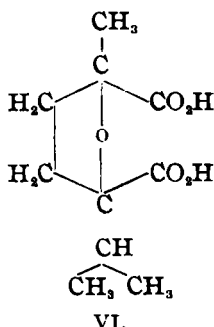
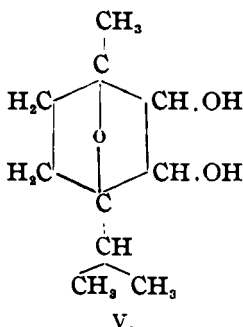
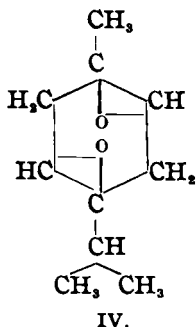
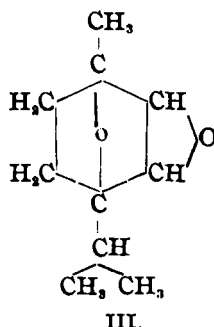
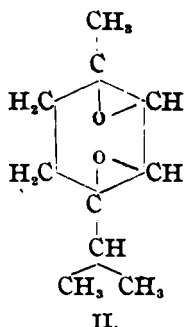
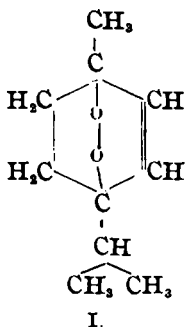
<sup>2)</sup> Wallach, A. 392, 59 [1912]; vergl. a. W. Presting, Dissertat. Leipzig 1930, 38.

<sup>3)</sup> 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.

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

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

Formel VII zukommen muß, sowie endlich in geringer Menge ein  $\beta$ -Glykol  $C_{10}H_{18}O_3$ . Die nächstliegende Annahme, daß diese drei Verbindungen aufeinanderfolgende Stufen ein und desselben Prozesses sind, trifft nun anscheinend nicht zu, denn das  $\alpha$ -Glykol läßt sich mit verd. Schwefelsäure nicht weiter hydratisieren, das  $\beta$ -Glykol gibt beim Erwärmen mit verd. Säure Thymol, der Erythrit schließlich ein Keton und ein Phenol (?)  $C_{10}H_{16}O_2$ . Die Formel des  $\beta$ -Glykols ist von Nelson nicht erörtert worden. Es könnte entweder ein Stereoisomeres von V. sein oder aber die Formel VIII besitzen.



Es ist uns nun gelungen, eine Verbindung, der höchstwahrscheinlich die Formel VIII zukommt, auf folgendem Wege zu gewinnen: Läßt man nämlich in der schon mehrfach von uns beschriebenen Weise wasserstoffhaltiges Palladium auf Ascaridol einwirken, so erfolgt in heftiger

Reaktion offenbar Disproportionierung. Als eines der Reaktionsprodukte erhält man ein ungesättigtes Glykol, *p*-Menthen-(2)-diol-(1.4), dessen Konstitution (IX) sich daraus ergibt, daß es durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure (X), durch Hydrierung in *cis-p*-Menthandiol-(1.4) (XI) verwandelt wird. Dieses ungesättigte Glykol läßt sich mit Benzopersäure glatt oxydieren und liefert in guter Ausbeute eine Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , die sich sehr leicht von ihrem Krystall-Wasser befreien läßt und dann bei  $102^\circ$  schmilzt. Die Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen durchaus den Angaben von Nelson für sein  $\beta$ -Glykol, so daß die Identität der beiden Verbindungen nicht unwahrscheinlich ist. Ein direkter Vergleich war uns noch nicht möglich, da es schwer ist, Nelsons Glykol auf dem von ihm angegebenen Wege in nennenswerter Menge zu bereiten.

Die Bildung des ungesättigten Glykols  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  ist ein neuer Beweis für die von Wallach aufgestellte Formel des Ascaridols, dessen Doppelbindung bisher nur durch Brom-Addition nachgewiesen war. Wir haben versucht, Ascaridol mit Benzopersäure zu titrieren, jedoch verläuft die Reaktion äußerst träge, wie bei vielen Verbindungen, die Sauerstoff in Nachbarschaft zur doppelten Bindung enthalten. Da es nicht leicht sein dürfte, die Funktion der verschiedenen Sauerstoff-Atome in den Abwandlungsprodukten des Ascaridols auf rein analytischem Wege mit aller Sicherheit festzulegen, empfiehlt es sich, die durch die leichte Zugänglichkeit des Glykols  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  gegebenen synthetischen Möglichkeiten auszunutzen. Mit solchen Versuchen sind wir zur Zeit beschäftigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir erherbietigst für die Unterstützung, die sie uns für diese Arbeit gewährt hat.

### Beschreibung der Versuche.

#### *p*-Menthen-(2)-diol-(1.4) (IX).

Zur Darstellung dieser Verbindung durch Disproportionierung von Ascaridol setzt man 10 g frisch destilliertes Ascaridol zu einer Suspension von 4 g mit Wasserstoff gesättigtem Palladium in Methanol. Nach Beendigung der heftigen, von starker Erwärmung begleiteten Reaktion trennt man vom Katalysator, destilliert das Methanol ab und fraktioniert die Rückstände mehrerer derartiger Operationen im Vakuum. Der Vorlauf besteht aus unverändertem Ascaridol, die höheren Fraktionen erstarren teilweise oder ganz unter Ausscheidung des ungesättigten Glykols. Nach dem Umkrystallisieren aus der 10-fachen Menge eines heißen Gemisches aus 1 Tl. Chloroform und 10 Tln. Petroläther bildet es schön ausgebildete Rhomboeder vom Schmp.  $78-79^\circ$ . Es ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, spielend löslich.

4.788 mg Sbst.: 12.420 mg  $\text{CO}_2$ , 4.59 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.879 mg Sbst.: 12.650 mg  $\text{CO}_2$ , 4.68 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.74, 70.71, H 10.73, 10.73.

Zur Darstellung des Glykols geht man vorteilhaft so vor, daß man nach beendeter Disproportionierung das Reaktionsgemisch mit Wasserstoff noch bis zur Aufnahme von knapp 1 Mol. Wasserstoff schüttelt. Aus 2-mal 30 g Ascaridol erhielten wir so bei der Vakuum-Fraktionierung nach einem

kleinen Vorlauf eine Hauptfraktion vom Sdp.<sub>15</sub> ca. 135–140°, die nach wenigen Minuten fast völlig erstarrte; Ausbeute nach dem Abpressen auf Ton 32 g.

Eine Lösung der Substanz in Chloroform (3 g in 10 ccm) erwies sich als optisch-inaktiv. 0.2980 g wurden in 50 ccm Chloroform bei 0° mit der 261 ccm 0.1-n. Thiosulfat entsprechenden Menge Benzopersäure oxydiert. Verbrauch nach 4 Stdn. 90%, nach 20 Stdn. 100.5% der für 1 Doppelbindung ber. Menge. *p*-Menthendiol absorbiert in der 20-fachen Menge CCl<sub>4</sub> in Kältemischung glatt 1 Mol. Brom ohne Entwicklung von HBr. Das Dibromid wurde nicht krystallinisch erhalten.

Bei der Hydrierung von 4.3 g *p*-Menthendiol mit 3 g Palladiumschwarz in 20 ccm Methanol wurden 980 ccm H<sub>2</sub> (20°, 755 mm) aufgenommen (statt 600 ccm). Das ölige Reaktionsprodukt roch stark nach Menthanol, das offenbar durch weitere Hydrierung entstanden war, und schied langsam *cis*-1.4-Terpin vom Schmp. 117° (nach Umkrystallisieren aus Petroläther) ab.

Oxydation des *p*-Menthendiols: 8.6 g des Mentendiols wurden mit einer Mischung aus 16.5 g KMnO<sub>4</sub> (= 3 At. O), 7.0 g KOH, 200 g Wasser und 200 g Eis 1.5 Stdn. kräftig gerührt. Der Braunstein wurde von der nun farblosen Flüssigkeit abfiltriert, die Lösung im CO<sub>2</sub>-Strom eingedampft und der Rückstand mehrere Stunden im Soxhlet-Apparat mit absol. Alkohol extrahiert. Das nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibende braune Öl wurde in 15 ccm Wasser gelöst. Beim Schütteln mit Essigester gingen 4.5 g neutrale Oxydationsprodukte in diesen über. Die wäßrige Lösung wurde nunmehr mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und schließlich erschöpfend mit Essigester extrahiert. Aus der ätherischen Lösung, die nach niederen Fettsäuren roch, schieden sich ca. 2 g Säure vom Schmp. 203° ab. Aus dem Essigester wurden noch etwa 0.7 g der gleichen Säure gewonnen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester bildete sie Nadeln vom Schmp. 204–205° (208–209°, korr.).

Es liegt offenbar die  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure (X) vor, die nach Henry und Paget<sup>6)</sup> den Schmp. 205–206° besitzt.

4.695 mg Subst.: 8.775 mg CO<sub>2</sub>, 3.33 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 51.25, H 7.75. Gef. C 50.97, H 7.94.

Um möglicherweise ein Zwischenprodukt der Oxydation zu fassen, wurden 8.6 g *p*-Menthendiol mit 5.2 g KMnO<sub>4</sub>, 2.5 g KOH und je 70 g Wasser und Eis in der gleichen Weise umgesetzt. Hierbei blieb die Hälfte des Ausgangsmaterials unverändert, der Rest bestand wiederum aus der obigen Säure.

### 2.3-Oxido-*p*-menthandiol-(1.4) (VIII).

Zu einer aus 60 g Benzoylperoxyd bereiteten Lösung von Benzopersäure in 300 ccm Chloroform (ca. 0.25 Mol. Benzopersäure enthaltend) wurden allmählich unter Kühlung 8 g (0.047 Mol.) *p*-Menthendiol in 30 g Chloroform zugesetzt. Am folgenden Tage wurde die Chloroform-Lösung 2-mal mit 10-proz., 2-mal mit 20-proz. Natronlauge (je 80–100 ccm) ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Chloroform befreit. Der Rückstand erstarrte völlig. Beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther (1:4) erhielt man fast würfelförmige Rhomboeder vom Schmp. 100–101° und Krystalle, die unscharf bei 87–90°

<sup>6)</sup> Henry, Paget, Journ. chem. Soc. London **119**, 1721 [1921], **123**, 1878 [1923].

schmolzen. Die erste Verbindung zeigte nach 3-maligem Umkrystallisieren den Schmp. 102°.

4.600 mg Subst.: 10.870 mg CO<sub>2</sub>, 3.95 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 64.47, H 9.75. Gef. C 64.45, H 9.61.

Aus Wasser krystallisiert diese Substanz in meist sphärisch gruppierten Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O, die unscharf gegen 75° schmelzen und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 63° im Vakuum das Wasser leicht wieder abgeben.

4.860 mg Subst.: 10.470 mg CO<sub>2</sub>, 4.20 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 58.78, H 9.87. Gef. C 58.75, H 9.67.

Das gleiche Hydrat krystallisierte auch aus, als das rohe Oxydationsprodukt in der 10-fachen Menge 0.3-proz. Schwefelsäure bei 30–40° gelöst und die Lösung über Schwefelsäure im Vakuum eingedunstet wurde.

#### Dioxyd des γ-Terpinens (IV)<sub>2</sub>

Man erhält diese Verbindung, wenn man 24 g (0.178 Mol.) γ-Terpinen vom Sdp.<sub>17</sub> 72.6° bei 0° in 600 ccm Benzopersäure-Lösung (enthaltend 0.357 Mol. Benzopersäure) einträgt. Nach 2-tägigem Aufbewahren wurde mit konz. Natronlauge gewaschen und nach dem Trocknen das Chloroform abdestilliert. Nach 5-maligem Fraktionieren erhält man 13 g farbloses, dickes Öl vom Sdp.<sub>6</sub> 105–107°,  $d_4^{18.5} = 1.0295$ ,  $n_D^{19} = 1.468$ ,  $n_{\beta-\alpha} = 0.00817$ ;  $M_D$  gef. 45.4, ber. 45.08.

Wie die Elementaranalyse zeigt, ist die Verbindung nicht absolut rein, sie enthält noch Spuren von unverändertem Kohlenwasserstoff.

4.160 mg Subst.: 11.035 mg CO<sub>2</sub>, 3.795 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.37, H 9.59. Gef. C 72.35, H 10.21.

Das Umlagerungsprodukt des Ascaridols zeigt nach Schimmel & Co. Sdp.<sub>4-5</sub> 98.5–99.5°,  $d_4^{15} = 1.0266$ ,  $n_D^{20} = 1.4655$ . Wir fanden sehr ähnliche Werte: Sdp.<sub>4</sub> 98–99°,  $d_4^{18.7} = 1.0239$ ,  $n_D^{17} = 1.4653$ .  $M_D$  gef. 45.3 bis 45.4.

Berlin, 7. Februar 1931; Wissenschaftl.-chem. Laborat. Prof. Rosenheim, Berlin N.

### 130. Erich Garthe und Kurt Hess: Zur Kenntnis von Molekulargewichts-Bestimmungen in Eisessig (II. Mittel.<sup>1)</sup>).

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem]

(Eingegangen am 2. Februar 1931.)

In der vorangegangenen Mitteilung wurde nachgewiesen, daß sich die Acetate einiger natürlicher Kohlenhydrate (Amylose aus Kartoffelstärke, Cellulose und Inulin) bei Gefrierpunkts-Bestimmungen ihrer Eisessig-Lösungen insofern anomal verhalten, als geringe Mengen von Wasser im Eisessig unwahrscheinlich große Gefrierpunkts-Depressionen<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> I. Mittel.: K. Hess, B. 68, 518 [1930]; zugleich 39. Mittel. über Cellulose; 38. Mittel. B. 64, 408 [1931].

<sup>2)</sup> Cross u. Bevan, Cellulose, London 1918, S. 48. — K. Hess, W. Weltzien u. E. Meßmer, A. 435, 54 [1923]; K. Hess u. G. Schultze, A. 448, 99 [1926], 455, 81 [1927]; K. Hess, Chemie der Cellulose, S. 408 u. 433.