Mittheilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Göttingen.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;

von *O. Wallach*.

(Eingelaufen am 8. Juli 1908.)

[Fünfundneunzigste Abhandlung.]

Ueber die Alkohole der Terpinen-Reihe (Terpinenole).

**I. Ueber die Abbauproducte des Terpinenol-(4) =
- J_1 (= - J_5)-Menthenol-(4).**

(Mitbearbeitet von *Fritz Meister*.)

In einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ wurde nachgewiesen, dass dem im Cardamomenöl und im Majoranaöl vorkommenden, sowie dem durch Hydratation aus Sabinen erhältlichen *activen Terpinenol* unzweifelhaft die Formel

¹⁾ Diese Annal. **356**, 206 (1907).

zukommt. Bei der Oxydation dieses Δ_1 -Terpinenol-(4) = Δ_1 -p-Menthenol-(4) kommt man zu einem bei 114—116° schmelzenden *Trioxyterpan*:

welches folgendes Verhalten zeigt:

1. Beim Erwärmen mit Säuren liefert es (neben Cymol) *Carvenon*. 2. Bei weiterer Oxydation mit Permanganat entsteht daraus eine Säure $C_{10}H_{18}O_6$ von sehr charakteristischem Verhalten. Die Säure trat in zwei Modificationen auf: a) einer *optisch activen*, bei 205—206° schmelzenden, b) einer *optisch inactiven* bei 188—189° schmelzenden. Beide Säuren lassen sich leicht in mit Wasserdämpfen flüchtige *Dilactone* $C_{10}H_{14}O_4$ überführen. Das der *activen* Säure a zugehörige schmilzt bei 63—64°, das der *inactiven* Säure b zugehörige bei 72—73°.

Um die Bildung dieser Verbindungen aus dem *Trioxyterpan* zu erklären, wurde l. c. von der naheliegenden Voraussetzung ausgegangen, dass die Ringsprengung des 1,2,4-*Trioxyterpan*s bei der Oxydation zwischen den beiden bereits am meisten mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffatomen — also zwischen C_1 und C_2 einsetzen würde. Diese Voraussetzung hat sich aber bei dem Fortgang der Untersuchung als unrichtig erwiesen. Wie im Folgenden ganz einwandfrei gezeigt werden wird, setzt vielmehr die Oxydation zwischen C_2 und C_3 ein. Die Ursache für diesen Verlauf der Reaction kann man darin suchen, dass das *Trioxyterpan* zuerst zu einem Dioxyketon oxydirt wird, welches in der alkalischen Flüssigkeit enolisirt und dann in der *Enolform* ganz normal aufoxydirt wird, nach folgendem Schema:

Diese Interpretation lässt sich, wie ich beiläufig bemerken will, auch auf ähnliche Vorgänge übertragen und erklärt, warum *Permanganat* ein Ringsystem manchmal an anderer Stelle aufsprengt wie *Chromsäure*.

1. *Abbau der activen Säure* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (Schmelzpt. 206°)
zu dem Diketon $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Je 5 g der Säure wurden in 100 ccm heissem Wasser gelöst und zu der in einem geräumigen Rundkolben am Rückflusskühler befindlichen Lösung, welche auf $60\text{--}70^\circ$ (Thermometer in der Flüssigkeit) gehalten wurde, eine mit 3 g concentrirter Schwefelsäure versetzte Auflösung von 3 g Kaliumpermanganat in 60 ccm Wasser tropfenweise so zufließen gelassen, dass die Oxydation etwa eine halbe Stunde in Anspruch nahm. Jeder Tropfen des Oxydationsmittels greift die Säure unter Kohlensäureentwicklung an. Falls sich gegen Ende der Operation etwas Braunstein ausscheidet, kann er durch Hinzufügen einiger Tropfen Schwefelsäure leicht in Lösung gebracht werden. Stärkeres Erwärmen wie angegeben, oder die Anwendung von *von vornherein* schwefelsauren Lösungen ist zu vermeiden, weil sonst die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ in das zugehörige *Dilacton* (s. oben) übergeht und dieses sich der Reaction entzieht.

Wenn die Oxydation beendet ist, bringt man die Flüssigkeit am besten in eine Kupferblase und destillirt über freiem Feuer ungefähr die Hälfte des Inhalts unter guter Kühlung über. Aus dem klaren Destillat kann

durch Kochsalz ein Oel ausgesalzen werden, das ausgeäthert wird. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird nach Entfernung des Aethers im Vacuum oder auch unter gewöhnlichem Druck abdestillirt.

Man erhält ein bei gewöhnlichem Druck constant bei 211° siedendes Oel, dessen Zusammensetzung zu $C_8H_{14}O_2$ durch die Analyse festgestellt wurde.

0,1900 g gaben 0,4689 CO ₂ und 0,1676 H ₂ O.		
	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₄ O ₂	
C	67,61	67,31
H	9,86	9,87

Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung wurden wie folgt ermittelt:

$d_{18} = 0,938$, $n_D = 1,4305$ bei 18° .		
	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{14}O_2$	
M	39,30	39,15

Dass die Verbindung ein *Diketon* ist, geht aus ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin hervor. Unter den üblichen Bedingungen setzt sie sich mit diesem Reagens zu einem in den gewöhnlichen Solventien ziemlich schwer löslichen *Dioxim* um, welches nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Aceton in schönen Nadeln vom Schmelzp. 137° erhalten wurde.

1. 0,1082 g gaben 0,2216 CO_2 und 0,0962 H_2O .
2. 0,1424 g „ 20,3 ccm Stickgas bei 14° und 747 mm.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_8H_{14}(NOH)_2$		
C	55,81	55,86	—
H	9,37	9,57	—
N	16,32	—	16,40

Mit essigsaurem Semicarbazid reagirt das *Diketon* sehr schnell. Nach dem Umkrystallisiren aus der zehnfachen Menge Aethylalkohol erhält man das Semicarbazon in Krystallen vom Schmelzp. $201-202^{\circ}$.

Analyse des Semicarbazons.

1. 0,0852 g gaben 0,1844 CO₂ und 0,0656 H₂O.
2. 0,1477 g „ 0,3216 CO₂ „ 0,1170 H₂O.
3. 0,1416 g „ 29,2 ccm Stickgas bei 750 mm und 17°.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₉ H ₁₅ N ₃ O	1.	2.	3.
C	59,59	59,03	59,38	—
H	8,34	8,62	8,86	—
N	23,24	—	—	23,73

Aus diesem Semicarbazon lässt sich durch Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure des Ausgangsketon nicht regenerieren. Beim Kochen mit stärkerer Säure tritt Verharzung ein. Beim trocknen Erhitzen des Semicarbazons treten Dämpfe auf, welche die *Pyrrrol*-Reaction geben.

Das beschriebene Diketon ist nun unzweifelhaft nichts anderes als *ω-Dimethylacetylaceton*

und identisch mit der Verbindung, welche Tiemann und Semmler²⁾ beim Abbau der Thujaketonsäure, Harries³⁾ aus Derivaten des Methylheptonons erhalten haben. Posner⁴⁾ hat das Semicarbazon dieses Ketons von dem angegebenen Schmelzpunkt unter Händen gehabt und — da er nur eine Stickstoffbestimmung von der Verbindung ausführte — als Monosemicarbazon

angesprochen. Thatsächlich liegt in dem Semicarbazon aber eine *Pyrrrolverbindung* vor, deren Entstehung man am einfachsten deuten kann, wenn man annimmt, dass das Diketon in der Enolform in folgendem Sinne reagirt:

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 433.

3) „ „ „ „ „ **35**, 1182.

4) „ „ „ „ „ **34**, 3985.

2. Abbau der inactiven Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$
(Schmelzp. $188-189^\circ$) zu dem Diketon $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Die Oxydation mit Permanganat wurde genau in derselben Weise eingeleitet und hatte denselben Verlauf, wie es eben bezüglich der activen bei 206° schmelzenden Säure beschrieben ist. Es wurde als Endproduct der Reaction dasselbe Diketon erhalten und in Form des bei 137° schmelzenden Dioxims zur Analyse gebracht.

0,1158 g gaben 0,2365 CO_2 und 0,0980 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{NOH})_2$	Gefunden
C	55,81	55,70
H	9,37	9,47

3. Constitution der aus dem Terpinenol(4) erhaltenen Säuren und der zugehörigen Dilactone.

Schon aus dem weiter oben Gesagten ist wohl klar geworden, dass die Oxydation des Δ_1 -Menthenols-(4) [Terpinenol-(4)] mit Permanganat in folgendem Sinne verläuft:

Die erhaltenen zweibasischen Säuren sind also *active* (Schmelzp. 206°) und *inactive* (Schmelzp. 188—189°) $\alpha\alpha'$ -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipinsäure. Diese Säure ist nach zwei Seiten hin eine δ -Oxysäure und kann daher bei der trocknen Destillation und beim Erhitzen mit starken Säuren ein *Dilacton* liefern. Die beiden früher beschriebenen bei 63° (activ) und bei 72° (inactiv) schmelzenden *Dilactone* haben demgemäss die Structur:

aus welcher sich die beobachteten Eigenschaften vollkommen erklären. Eigenthümlich an diesem Dilacton ist sein Aufbau aus zwei heterocyclischen Sechsringen⁵⁾.

II. Ueber die Synthese der $\alpha\alpha'$ -Dioxy- α -methyl, α' -isopropyladipinsäure;

(Mitbearbeitet von *Fritz Meister*).

Um die Richtigkeit der im vorstehenden Abschnitt dargelegten Auffassung von der Constitution der aus dem Terpinenol-4 erhaltenen Oxydationsproducte bestimmt zu erweisen, war es wünschenswerth die $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\alpha\alpha'$ -methylisopropyladipinsäure auf synthetischem Weg aufzubauen. Das hat sich sehr leicht auf folgende Weise erreichen lassen.

⁵⁾ Das Dilacton ist augenscheinlich ein höheres Homologes der Verbindung, welche kürzlich Henry Rondel Le Sueur aus einer Dioxyadipinsäure (aus $\alpha\alpha'$ -Dibromadipinsäure) erhalten hat. Chem. Centralbl. 1907, II, 1969, 1908, I, 2021.

ω -Dimethylacetylaceton kann man, wie erst schon bemerkt wurde, aus verschiedenen, seit längerer Zeit bekannten Verbindungen — aus dem Methylheptenon oder aus den Thujaketosäuren — erhalten. Das Präparat wurde für den vorliegenden Zweck durch Oxydation der β -Thujaketosäure in etwas grösserer Menge dargestellt und dann nach folgendem Schema in die gewünschte Säure abgewandelt.

Das eingeschlagene Verfahren war Folgendes:

5 g scharf bei 211° siedendes ω -Dimethylacetylaceton wurden mit 6,5 g gepulvertem reinem Cyankalium versetzt, und zu dem gut gekühlten Gemisch 10 ccm Salzsäure tropfenweis hinzugegeben. Die Masse wurde einen Tag bei 0° sich selbst überlassen und hatte sich nach dieser Zeit in ein zähflüssiges dunkelgefärbtes Oel verwandelt. Nach weiterem zweitägigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde unter Hinzufügen von noch 10 ccm conc. Salzsäure zwei Stunden an aufsteigendem Kühler im Wasserbad erwärmt und dann mit Wasserdampf abgelassen. War die erwartete Dioxyadipinsäure entstanden, so musste sie unter diesen Bedingungen in das leichtflüchtige Dilacton (s. oben) übergehen. In der That ging das Dampfdestillat trübe über und schied nach Kochsalzzusatz sofort in reichlicher Menge ein krystallinisches Product aus, das aus Aether in grossen, bei $72\text{--}73^\circ$ schmelzenden Krystallen heraus kam, welche sich auch mit dem inactiven Dilacton $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ aus der $\alpha\alpha^1$ -Dioxy- $\alpha\alpha^1$ -methylisopropyladipinsäure identisch er-

wiesen. Das gewonnene, bei $72-73^{\circ}$ schmelzende Product wurde nun durch Behandlung mit kochendem Alkali in Lösung gebracht und aus dem entstandenen Salz die Säure in Freiheit gesetzt. Diese schmolz bei $188-189^{\circ}$ und war also identisch mit der *inactiven* $\alpha\alpha^1$ -Dioxy- $\alpha\alpha^1$ -methylisopropyladipinsäure, wodurch die Richtigkeit der im Vorhergehenden gezogenen Schlussfolgerungen sicher gestellt ist.

III. Ueber Terpinenol-(1) [Δ_3 ($=\Delta_4$)-p-Menthenol-(1)]

und seine Abbauproducte.

(Mitbearbeitet von Fritz Meister.)

Aus einer niedrig siedenden Fraction des Handelsterpineols, welche mir die Firma Schimmel & Co. zur Untersuchung gütigst zur Verfügung gestellt hatte, konnte, wie ich letzthin mittheilte⁶⁾, ein ungesättigter Alkohol $C_{10}H_{17}OH$ isolirt werden, der zwischen $208-210^{\circ}$ siedete und seinem Verhalten nach als Terpinenol anzusprechen war, denn die Verbindung lieferte 1. mit Eisessighalogenwasserstoffsäuren die *Terpinenhalogenide*, 2. bei der Oxydation mit Permanganat ein bei 120° schmelzendes Glycerin $C_{10}H_{17}(OH)_3$, welches bei der weiteren Oxydation die inactive, bei $188-189^{\circ}$ schmelzende Säure, $C_{10}H_{18}O_6$, lieferte, welche, wie aus dem vorhergehenden Kapitel ersichtlich wurde, als inactive $\alpha\alpha^1$ -Dioxy- $\alpha\alpha^1$ -methylisopropyl-adipinsäure zu bezeichnen ist.

⁶⁾ Diese Annal. **356**, 218.

Die Annahme, dass jener Alkohol aus dem Handelsterpineol mit inactivem Terpinenol-(4) identisch sein möchte, hatte sich aber schon derzeit als unzulässig erwiesen und zwar deshalb, weil das aus dem Alkohol gewonnene *Trioxyterpan* $C_{10}H_{17}(OH)_3$ vom Schmelzp. 120° beim Erwärmen mit Säuren nicht *Carvenon*, sondern ein anderes, nach Menthon riechendes Keton gab⁷⁾.

Die vorliegenden Beobachtungen erlauben nunmehr den sicheren Schluss, dass man es in dem fraglichen Alkohol mit nichts anderem als dem zweiten existenzmöglichen⁸⁾, bis dahin aber unbekannten *Terpinenol*-(1) zu thun hat.

Dies Terpinenol muss nämlich, wie aus den nachfolgenden Formelbildern klar ersichtlich ist, bei der Oxydation zunächst ein 1,3,4-*Trioxyterpan* liefern, welches von dem aus Terpinenol-(4) erhältlichen 1,2,4-*Trioxyterpan* verschieden ist. Nach dem weiter oben entwickelten Oxydationsgesetz müssen aber 1,3,4- und 1,2,4-*Trioxyterpan* durch Permanganat in dieselbe Säure $C_{10}H_{18}O_6$, nämlich α^1 -*Dioxy- α^1 -methyl-isopropyl-adipinsäure* übergeführt werden können.

Der Vorgang würde sich für Terpinenol-(1) folgendermaassen darstellen:

⁷⁾ Diese Annal. 356, 219.

⁸⁾ Diese Annal. 350, 171, 356. 207.

Zunächst ist experimentell festgestellt worden, dass die bei 188—189° schmelzende Säure aus dem Terpeneol des Handels nicht nur leicht in das bei 72° schmelzende inactive *Dilacton* $C_{10}H_{10}O_4$ überführbar ist, sondern dass sie auch bei weiterer Oxydation mit Permanganat unter den weiter oben angegebenen Bedingungen *ω-Dimethyl-acetonylacetone* liefert, welches durch die beschriebenen Derivate identificirt werden konnte. An der Identität der bei 188—189° schmelzenden Säuren $C_{10}H_{18}O_6$ verschiedener Provenienz ist also kein Zweifel möglich.

Nun wandte sich die Untersuchung dem bei 120° schmelzenden *Trioxysterpan* zu. Bezüglich der Gewinnung dieser Verbindung ist noch nachzutragen, dass die in üblicher Weise durch Extraction mittelst Chloroform aus den Oxydationslaugen isolirte Substanz im Vacuum zwischen 173—178° überdestillirte und dann zunächst zu einer schwachgelblich gefärbten glasigen Masse erstarrte. Das Product wurde dann in der siebenfachen Menge Chloroform gelöst und der ganz langsamen Krystallisation überlassen. Das feste Glycerin scheidet sich dann (zu etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge) in harten Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Essigester bei 120—121° schmolzen.

0,1754 g gaben 0,4059 CO_2 und 0,1718 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{20}O_3$	
C	63,76	63,11
H	10,71	10,96

Von dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden 1,2,8-*Trioxysterpan* (aus α -Terpeneol) unterscheidet sich das neue Isomere durch seine bedeutend grössere Löslichkeit in Essigester und seine grössere Krystallisationsfähigkeit.

Unterwirft man nun das neue Glycerin der Destillation mit Salzsäure, so entsteht, wie schon bemerkt wurde, neben viel Cymol, ein menthonartig riechendes Keton.

Dies Keton liefert ein durch *grosse Schwerlöslichkeit* ausgezeichnetes *Semicarbazon* vom Schmelzp. 224—226°. Dies *Semicarbazon* ist wegen seiner Schwerlöslichkeit zwar sehr schlecht umzukrystallisiren, aber dafür durch Auskochen mit Alkohol von leichter löslichen Verunreinigungen zu befreien.

Aus dem *Semicarbazon* wurde durch Erwärmen mit Schwefelsäure das Keton regenerirt und von folgenden Eigenschaften erhalten.

Siedepunkt 235—237°, $d_{19} = 0,9375$, $n_D = 1,4875$ bei 19°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}O \mid C_{16}H_{15}OH \mid _2$	
M	45,82 46,76	46,67

0,1291 g gaben 0,3736 CO₂ und 0,1230 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}O$	
C	78,88	78,92
H	10,60	10,66

Das Keton besitzt starken Menthon-Geruch. Das man es mit einem *Menthenon* zu thun hat, beweist das Verhalten des Ketons bei der Reduction, die in ätherischer Lösung mit Natrium durchgeführt wurde. Dabei entsteht reichlich ein *Pinakon* und ein gesättigter Alkohol von Mentholgeruch, der durch Oxydation mit Chromsäure in ein *gesättigtes Keton* übergeführt wurde.

Das *Semicarbazon* dieses Ketons schmolz bei 210—212°, das *Oxim* bei 77—79°. Letzterer Schmelzpunkt stimmt mit dem für *i-Menthon* angegebenen (78—80°)⁹⁾, genügend überein. Bezüglich des Schmelzpunkts des *Semicarbazons vom i-Menthon* liegen keine zuverlässigen Angaben vor. Daher wurde *i-Menthon* auf einem kürzlich von mir vorgezeichneten Wege synthetisch bereitet.

⁹⁾ Klages, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3793.

D. h. es wurde aus 1,4-Methylhexanon der Kohlenwasserstoff

mit Hilfe des Bromisobutteresters aufgebaut¹⁰⁾, dieser semicyklische Kohlenwasserstoff dann zu dem *i*-Menthen

invertirt, daraus durch das Nitrosochlorid hindurch *i*-Menthenon

bereitet, letzteres zu *i*-Menthol reducirt und dieses endlich zu *i*-Menthon oxydirt. Das *Semicarbazon* des auf diesem Wege gewonnenen *i*-Menthons schmolz gleichfalls bei 210—212° und gab mit dem oben erwähnten keine Schmelzpunktsdepression.

Es spricht danach alles dafür, dass das aus dem 1,3,4-Trioxysterpan entstandene Keton thatsächlich ein Menthenon und zwar Δ_1 -Menthenon vorstellt, das seine Entstehung bei der Dehydration des Glycerins folgendem Vorgang verdankt:

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2504.

	Siedepunkt	d	n _D	M
Carvenon	232—233°	0,927	1,4822	46,76
Carvotanacetone	228—229°	0,934	1,4822	46,41
Neues Δ^1 -Menthenon	235—237°	0,937	1,4875	46,67
Δ^4 -Menthenon	213—214°	0,918	1,4720	46,37
Menthenon Callenbachs	217—219°	—	—	—

Die neue, als Δ^1 -Menthenon angesprochene Verbindung schliesst sich also in den Eigenschaften einigermaßen dem Carvenon an, mit dem sie im Bau auch die grösste Aehnlichkeit hat, aber das schon längere Zeit bekannte Δ^4 -Menthenon (aus Menthennitroschlorid herstellbar) fällt namentlich in Bezug auf den Siedepunkt ganz aus der Reihe heraus¹⁵⁾. Was diesen Siedepunkt betrifft, so hat ihn Kremers zu 206—208° angegeben. Ich habe den Siedepunkt dieses Menthenons früher nur unter 12 mm Druck und zwar zu 95—97° bestimmt¹⁶⁾. Von sonstigen Constanten gab ich l. c. an $d_{20} = 0,919$, $n_D = 1,4733$ bei 20°. Um einen directen Vergleich zu ermöglichen, ist die Verbindung jetzt nochmals aus käuflichem Menthen durch das Nitroschlorid $\rightarrow$ Oxim hindurch dargestellt und gefunden:

Siedepunkt der durch Zerlegung des Oxims durch Schwefelsäure gewonnenen, durch das Semicarbazone gereinigten Verbindung: 213°, $d_{21} = 0,918$, $n_D = 1,4720$ bei 21°.

Unter Berücksichtigung, dass die Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, ist die Uebereinstimmung mit dem früheren Befund eine gute.

¹⁵⁾ Auf diese Anomalie hat soeben auch Auwers hingewiesen. [Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 1801].

¹⁶⁾ Diese Annal. **305**, 272.

Das Präparat erwies sich als schwach activ. Das *Semicarbazon* schmolz bei 142° .

Das Δ^4 -*Menthenon* zeichnet sich übrigens, wie ich auch schon früher fand¹⁷⁾ und was jetzt wieder bestätigt wurde, dadurch aus, dass es in Eisessiglösung mit Brom ein leicht erstarrendes, bei 36° schmelzendes *Dibromid*, $C_{10}H_{16}Br_2O$, liefert.

0,0980 g gaben 0,1171 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}Br_2O$	
Br	50,85	51,26 .

Bei der Reduction geht das Menthenon leicht in Menthol über, das aber nicht vollständig erstarrt. Es enthält offenbar ein Gemenge stereoisomerer Menthole. Dass sich unter diesen i-Menthol befindet, geht daraus hervor, dass nach der Oxydation des Präparats zu *Menthon* und Ueberführung des letzteren in das *Semicarbazon*, für die schwer löslichsten Antheile der Schmelzpt. 212° beobachtet wurde (s. oben). Daneben fanden sich aber überwiegend leichter lösliche, niedriger schmelzende vor. Es wird daher nöthig sein, diese Verhältnisse einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Wenn man nach einer Ursache sucht, worauf der auffallend niedrige Siedepunkt des Δ^4 -Menthenons zurückzuführen sein dürfte, so ist es eigentlich nur die bei symmetrischem Bau des Moleküls ausgezeichnete Stellung des Isopropyl an einem Kohlenstoffatom, welches auf einer Seite eine Aethylenbindung, auf der anderen Carbonyl trägt, welcher man die Beeinflussung des Siedepunkts zuschreiben kann. Dass gerade dieses Menthenon weiter dadurch ausgezeichnet ist, dass es ein leicht entstehendes Condensationsproduct mit *zwei* Molekülen

¹⁷⁾ Nach d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1893, 230.

Benzaldehyd liefert, habe ich auch bereits vor Jahren gezeigt¹⁸⁾.

Man wird darauf achten müssen, ob analog gebaute Verbindungen entsprechende Anomalien aufweisen.

Nach den vorstehend mitgetheilten Untersuchungen sind nunmehr die beiden theoretisch aus dem Terpinenterpin ableitbaren Terpinenole¹⁹⁾, das Δ^1 - und Δ^4 -*p*-Menthonol, bekannt und man ist in der Lage, sie auf Grund der von mir angegebenen Reactionen mit aller Schärfe selbst in Gemengen nachzuweisen. So wird sich jetzt leicht feststellen lassen, ob die durch Umsetzung von Terpinendihalogeniden mit Kali entstehenden oder durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus Terpinenterpin sich bildenden Producte²⁰⁾ einheitlich sind, oder ob sie Gemenge von Terpinenol-(1) und Terpinenol-(4) vorstellen.

Nachstehend seien die charakteristischen Merkmale, welche diese beiden Alkohole $C_{10}H_{17}OH$ wesentlich von den seit langer Zeit bekannten Terpeneolen unterscheiden, noch einmal zusammengefasst:

¹⁸⁾ Diese Annal. **305**, 273.

¹⁹⁾ Vergl. diese Annal. **356**, 206.

²⁰⁾ „ „ „ **356**, 216 und 217.

Terpinenol (4)[= *1*¹-Menthenol (4)] *Terpinenol* (1)[= *1*³-Menthenol (1)]

1) Gibt mit Halogen-
wasserstoff
Terpinenhalogenide

Ebenso.

2)

Oxydationsproducte 1,2,4-Trioxysterpan
Schmelzpunkt 114—116° 1,3,4-Trioxysterpan
Schmelzpunkt 120—121° *αα*¹-Dioxy-*αα*¹-methyl-isopropyl-adipinsäure

Schmelzp. 205—206° (activ); Schmelzp. 188—189° (inactiv)

Flüchtiges Dilacton C₁₀H₁₄O₄. Schmelzp. 63—64° (activ),
Schmelzp. 72—73° (inactiv).

3) Das 1,2,4-Trioxysterpan
gibt mit Säuren: *Carve-*
non, Semicarbazon gut
löslich in Alkohol, Schmelz-
punkt 202°.

Das 1,3,4-Trioxysterpan
gibt mit Säuren: *Menthe-*
non, Semicarbazon fast un-
löslich in Alkohol, Schmelz-
punkt 224—226°.

IV. Ueber den synthetischen Aufbau der beiden tertiären Alkohole der Terpinenreihe, das Terpinenol-(4) [= β -Menthenol-(4) und Terpinenol-(1) = [β -Menthenol-(1)].

1. Synthese von Terpinenol-(4).

Dass es gelungen ist, aus dem *Sabinaketon*, $C_9H_{14}O$, durch das *Sabinenhydrat* hindurch diesen Alkohol zu gewinnen, ist schon in der Abhandlung 93²¹⁾ kurz besprochen. Die Synthese verläuft in den Phasen:

Hier soll noch bezüglich der optischen Eigenschaften der erhaltenen Substanzen einiges nachgetragen werden. Das krystallisirte, bei 38—39° schmelzende, durch Umsetzung von Sabinaketon mit Magnesiumjodmethyl gewonnene *Sabinenhydrat*²²⁾ erwies sich als ziemlich stark *rechts* drehend:

$$\begin{aligned}
 S &= 1,8611, \quad L(\text{Aether}) = 7,8473, \quad d = 0,761, \quad t = 15^{\circ}, \quad p = 19,17\%, \quad l = 1\text{-dm}, \\
 \alpha &= +7^{\circ}50', \\
 [\alpha]_D &= +53,67^{\circ}
 \end{aligned}$$

Auch das durch Schütteln mit Schwefelsäure daraus gewonnene *Terpinenol-(4)* war *rechts* drehend:

$$\begin{aligned}
 S &= 1,8778, \quad L(\text{Aether}) = 8,0986, \quad d = 0,751, \quad t = 15^{\circ}, \quad p = 18,82\%, \quad l = 1\text{-dm}, \\
 \alpha &= +1^{\circ}30', \\
 [\alpha]_D &= +10,53^{\circ}.
 \end{aligned}$$

Der *synthetische* Alkohol ist also *identisch* mit dem im

²¹⁾ Diese Annal. **360**, 94.

²²⁾ Diese Annal. **357**, 65.

Cardamomenöl und *Majoranoöl* natürlich vorkommenden²³⁾, wenn auch vielleicht mit etwas inactivem Material vermischt.

2. Synthese von Terpinenol-(1).

(Mitbearbeitet von *Richard Heyer*.)

Der Synthese dient auch als Ausgangsmaterial das *Sabinaketon*. Dies wird nach dem neulich²⁴⁾ angegebenen Verfahren in das krystallisirte Monochlorhydrat verwandelt, aus diesem durch Salzsäure-Entziehung $\Delta^3(=\Delta^4)$ -*Isopropylhexenon* bereitet und letzteres mit Magnesiumjodmethyl in Umsetzung gebracht. Man hat hier also folgende Reactionsphasen:

Das zur Reaction dienende *Isopropylhexenon* war aus dem durch mehrfache Krystallisation gereinigten, bei 169—170° schmelzenden *Semicarbazon* mit Hülfe von Oxalsäure regenerirt und zeigte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt 95—96° unter 12 mm Druck		
$d_{22}=0,944$, $n_D=1,4817$ bei 22°		
M	Berechnet für $C_9H_{14}O$	Gefunden
	41,20	41,65

Terpinenol-(1).

Das durch Umsetzung von Magnesiumjodmethyl mit Δ^3 -Isopropylhexenon in ätherischer Lösung gewonnene Product wurde (ohne anzusäuern) mit Wasser zersetzt

²³⁾ Diese Annal. **350**, 168, 169; **356**, 206.

²⁴⁾ Diese Annal. **359**, 275.

und mit Wasserdampf abgeblasen. Nach Entfernung des Aethers wurde das Terpinenol als eine sehr angenehm nach Terpeneol riechende Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften gewonnen:

Siedepunkt 92—97° bei 14 mm Druck		
$d_{24} = 0,9210$, $n_D = 1,4778$ bei 24°		
Berechnet für $C_{10}H_{17}OH$		
M	47,16	Gefunden 47,31 .
0,1511 g gaben 0,4269 CO_2 und 0,1553 H_2O .		
Berechnet für $C_{10}H_{18}O$		
C	77,85	Gefunden 77,06
H	11,77	Gefunden 11,51 .

Bei dem Versuch, den Siedepunkt des Alkohols unter gewöhnlichem Druck zu bestimmen, wurde die Erfahrung gemacht, dass dabei erhebliche Zersetzung unter Wasserabspaltung eintritt. Wenn damit empfindliche Verluste an kostbarem Material entstanden waren, so war doch andererseits die Beobachtung von Werth, dass der Alkohol bei gewöhnlichem Druck etwas unterhalb 215° zu sieden scheint, namentlich aber die, dass der durch Wasserabspaltung entstandene *Kohlenwasserstoff* nichts anderes war als *Phellandren*, dessen Anwesenheit sich schon durch den charakteristischen Geruch bemerkbar machte, namentlich aber durch die sofortige Bildung von *Phellandrennitrit* bei der Einwirkung von N_2O_3 . Man kann zweifelhaft sein, ob das angewandte Terpinenol(-1) nicht schon Phellandrenhydrat

von vornherein enthalten, oder ob das Terpinenol-(1) vor der Wasserabspaltung eine partielle Bindungsverschiebung erlitten hat. Die Frage mag vorläufig offen bleiben, wenn es mir auch wahrscheinlicher zu sein scheint, dass das sehr labile Δ^4 -Isopropylhexenon sich schon während des Verlaufs der Grignard-Reaction zum Theil zu Δ^2 (= Δ^5)-Isopropylhexenon isomerisirt hat, welches dann natürlich zu Phellandrenhydrat führen muss.²⁵⁾

Worauf es hier wesentlich ankam, war nachzuweisen, ob der synthetische Alkohol überhaupt *Terpinenol*-(1) enthielt, und dass das zutrifft, geht aus folgendem Versuch hervor.

Der Alkohol wurde unter den bekannten Bedingungen mit Permanganat zum Glycerin oxydirt. Das in der üblichen Weise isolirte Product bildete nach der Destillation im Vacuum eine Masse von glasiger Consistenz, welche auch aus einer Chloroformlösung keine Krystalle absetzte. Als aber das Product zur Zerstörung etwaiger die Krystallisation hemmender Fremdkörper noch einmal bei Gegenwart von etwas Kali mit wenig Permanganat behandelt worden war, resultirte ein aus Chloroform in harten, dicken Krystallen anschliessendes Präparat, welches bei 120—121° schmolz und gemischt mit Krystallen von *1,3,4-Trioxyterpan* (s. oben) keine Schmelzpunktsdepression aufwies.

Bei der Zerlegung mit Salzsäure lieferte das bei 120—121° schmelzende Oxydationsproduct neben Cymol ein Keton, das ein sehr schwer lösliches Semicarbazon gab, dessen Schmelzpunkt einige Grade oberhalb dem des Carvenonsemicarbazons lag. Zu einer weitergehenden Reinigung reichte die Menge des vorhandenen Materials nicht aus, doch darf nach den gemachten Beobachtungen als sicher gelten, dass der synthetische Alkohol reichlich Terpinenol-(1) enthielt.

²⁵⁾ Vergl. diese Annal. **359**, 285.

V. Weitere Synthesen in der Terpinen-Gruppe.

In einer früheren Mittheilung²⁶⁾ sind Versuche beschrieben, welche zeigen, wie man vom Sabinaketon ausgehend zum 1,4-Terpin und dessen höheren Homologen, sowie zu den entsprechenden Dihalogeniden gelangen kann. Die dort angegebene Versuchsanordnung erlaubt natürlich mannigfache Variationen. Von den auf dem betretenen Wege erhältlichen Körpern scheinen mir einiges Interesse noch die durch ihren symmetrischen Bau ausgezeichneten Di-isopropyl-Derivate zu besitzen, welche dem Typus:

angehören und wo $X = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ sein kann.

Um diese zu gewinnen, wurde unter den bekannten Bedingungen Sabinaketon mit Isopropylmagnesiumjodid in Umsetzung gebracht, das Reactionsproduct (ohne Anwendung von Säure) durch Eiswasser zerlegt und im Dampfstrom destillirt.

Der in das Destillat gehende neu gewonnene tertiäre Alkohol stellte ein unter 14 mm zwischen 102—107° siedendes dickes Oel von terpineol-artigem Geruch vor. Dieser Alkohol nahm beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure nur sehr langsam Wasser auf²⁷⁾, unter Bildung des Terpins:

²⁶⁾ Diese Annal. **357**, 64.

²⁷⁾ Man vergleiche Annal. **360**, 95.

Das Terpin bildete nach der Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 139° schmelzende Tafeln.

Sehr leicht setzt sich der einwerthige tertiäre Alkohol mit Halogenwasserstoffsäuren in Eisessiglösung um.

Das *Bichlorhydrat*

ist selbst in warmem Methylalkohol nicht ganz leicht löslich und schmilzt bei 111—112°.

0,1756 g gaben 0,2115 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$	Gefunden
Cl	29,91	29,78

Das entsprechende *Bibromid* $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ schmilzt bei 120—121°.