Chromsäure erfolgt und daß dabei Carvenon und nicht das zugehörige Keton mit semicyclischer Bindung erhalten wird.

Im Vergleich zum Verhalten des oben besprochenen Glykols verdient es noch Erwähnung, daß auch *i-Bihydro-pinolhydrat* durch Erwärmen mit Oxalsäure zerlegt wurde. Dabei entstand gleichfalls ein Gemenge, in dem aber ein cineolartig riechendes gesättigtes Oxyd vorherrscht, über dessen Natur noch keine volle Sicherheit gewonnen wurde. Daneben entstand ein ungesättigter Alkohol, der sich mit *Dihydrocarveol* identifizieren ließ. Daß sich 2,8-Menthandiol durch Säuren in ähnlicher Weise spalten läßt, ist schon früher von Rupe¹⁾ nachgewiesen.

II. Synthese einiger Terpeneole und Terpene.

(Mitbearbeitet von *Hans Berthold*.)

Durch die Untersuchungen über das Verhalten der gewöhnlichen, seit lange bekannten Terpeneole und Terpene ist die Chemie der alicyclischen Verbindungen besonders gefördert worden. Daher hat ein Studium auch der niederen und höheren Homologen dieser ungesättigten tertiären Alkohole und gesättigten Glykole Interesse, zu deren Kenntnis das Folgende einen Beitrag geben soll.

1. Synthesen, ausgehend vom Δ^1 -Tetrahydro-p-acetyltoluol.

Das Δ^1 -Tetrahydro-p-acetyltoluol $\text{CH}_3\text{--}\langle\text{C}_6\text{H}_8\rangle\text{--COCH}_3$ läßt sich bekanntlich durch Oxydation des β -Terpineols

leicht gewinnen.²⁾ Als Zwischenprodukt tritt dabei das gesättigte *Oxyketon* $\text{CH}_3\text{--}\langle\text{C}_6\text{H}_8\text{OH}\rangle\text{--COCH}_3$, auf. Durch

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1723 (1905).

²⁾ Diese Annalen **324**, 89 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2151 (1902).

Hydratation sollte man aus dem ungesättigten Keton das Oxyketon nach dem früher von mir ausgebildeten Verfahren¹⁾ zurückbilden können. Das ist auch möglich, die Reaktion verläuft aber langsam und unvollständig, wohl deshalb, weil die Tendenz des Oxyketons, bei Gegenwart von Säure Wasser abzuspalten sehr groß ist und sich das Gleichgewicht wesentlich nach dieser Seite hin einstellt.

Man mußte einige Gramme Δ^1 -Tetrahydro-p-acetyltoluol mit 4prozentiger Schwefelsäure während 6—8 Wochen schütteln, um den größten Teil in Lösung zu bringen. Dann wurde die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht, unangegriffenes Keton durch Wasserdampf entfernt und der Rückstand mit Essigester ausgezogen. Das nach Entfernung des Essigesters hinterbleibende Produkt wurde mit Semicarbazidlösung versetzt. Es wurde ein *Semicarbazon* vom Schmelzp. 197—198° erhalten.

0,2098 g gaben 0,4320 CO₂ und 0,1704 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₂ N ₃	Gef.
C	56,29	56,16
H	8,98	9,09

Es lag also das gesuchte Oxyketon vor.

Dibromid des Tetrahydro-p-acetyltoluols,

15 g des ungesättigten Ketons wurden in 90 ccm Eisessig gelöst, unter Abkühlung 17,3 g Brom eingetragen und die Flüssigkeit dann in Eiswasser gegossen. Es fällt ein zum Teil erstarrendes Öl, das von den Krystallen abgepreßt wurde. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol 61°.

0,2121 g gaben 0,2675 AgBr.

	Ber. für C ₉ H ₁₄ OBr ₂	Gef.
Br	53,65	53,67

¹⁾ Diese Annalen 360, 82 ff. (1908).

Beim Schütteln des Bromids mit wäßrigem Kali findet kein glatter Austausch von Brom gegen OH statt, vielmehr entstehen bromhaltige Produkte.

Beim Kochen des Dibromids in Eisessiglösung entsteht zwar p-Acetyltoluol, aber in sehr schlechter Ausbeute, da starke Verharzung eintritt.

Bei der Reduktion des Δ^1 -Tetrahydro-p-acetyltoluols mit naszierendem Wasserstoff entsteht das schon früher beschriebene¹⁾ niedere Homologe des Terpeneols

Beim Schütteln dieses Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich das *Glykol*:

Schmelzp. 94—95°.

0,2202 g gaben 0,5499 CO₂ und 0,2290 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₈ O ₂	Gef.
C	68,29	68,11
H	11,46	11,48

Mit Palladiumwasserstoff gelingt es, den ungesättigten Alkohol in den gesättigten

Oxy(8)-methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexan, überzuführen. Siedepunkt 203—205°, $d_{17} = 0,9110$, $n_D = 1,46405$.

	Ber. für C ₉ H ₁₇ OH	Gef.
M	42,95	43,01

Der Reduktionsprozeß verläuft langsam.

Synthese von α -Terpineol aus Δ^1 -Tetrahydro-p-acetyltoluol (Überführung von β -Terpineol in α -Terpineol),

¹⁾ Diese Annalen 324, 93 (1902).

Aus β -Terpineol gewonnenes Δ^1 -Tetrahydro-p-acetyltoluol (s. o.) wurde in bekannter Weise mit Magnesiumjodmethyl in Umsetzung gebracht, die Reaktionsmasse vorsichtig durch Eiswasser zersetzt und dann mit einem Dampfstrom behandelt. Das übergehende Öl wurde fraktioniert. Die bei 218° übergehenden Anteile erstarrten bei Berührung mit einem α -Terpineolkrystall und lieferten beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure *cis*-Terpin. Es war also bei der Reaktion α -Terpineol entstanden.

Synthese von Homo- α -terpineol,

Dies *Homo- α -terpineol* erhält man bei entsprechender Umsetzung von Δ^1 -Tetrahydro-p-acetyltoluol mit Magnesiumjodäthyl. Die Verbindung zeigt folgende Eigenschaften:

Siedep.: 235 bis 237° , $d_{20} = 0,9390$, $n_D = 1,4850$.

Ber. für $C_{11}H_{19}OH$ ⌈ Gef.

M	51,76	51,28
---	-------	-------

I. $0,2337$ g gaben $0,6682$ CO_2 und $0,2534$ H_2O .

II. $0,2017$ g „ $0,5764$ CO_2 „ $0,2184$ H_2O .

Ber. für $C_{11}H_{19}OH$ Gef.

C	78,50	77,97	77,94
---	-------	-------	-------

H	11,99	12,13	12,12
---	-------	-------	-------

Das durch Bromierung in Eisessiglösung dargestellte *Dibromid* $C_{11}H_{19}Br_2OH$ ist ölig. Mit Natriummethylatlösung erwärmt¹⁾, liefert es ein homologes *Pinol*, das aber (analog wie *Pinol* in *Cymol*) sehr leicht in das höhere homo-

loge *Cymol* (p-Methylbutylbenzol),

(s. unten) übergeht und daher nicht ganz rein herstellbar war, dessen Anwesenheit aber durch Bildung einer Ferri-cyanwasserstoffverbindung sichergestellt wurde.

Bei der Behandlung mit Permanganat erhält man

¹⁾ Vgl. diese Annalen 277, 113 (1893).

aus dem Homo- α -terpineol ein Glycerol $C_{11}H_{19}(OH)_3$, das eine zähe Flüssigkeit vorstellt und schwer zu reinigen war. Siedep. $140-150^\circ$ unter 5 mm.

0,2259 g gaben 0,5460 CO_2 und 0,1905 H_2O .

	Ber. für $C_{11}H_{22}O_3$	Gef.
C	65,29	65,92
H	10,97	9,44

Die durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Terpeneol gewonnene Verbindung krystallisiert aus Wasser *wasserfrei* und schmilzt bei $65-67^\circ$.

0,2172 g gaben 0,5645 CO_2 und 0,2308 H_2O .

	Ber. für $C_{11}H_{22}O_2$	Gef.
C	70,90	70,88
H	11,91	11,89

Die Verbindung wurde durch Reduktion des ungesättigten Alkohols mit Palladiumwasserstoff dargestellt.

Siedep. $106-108^\circ$ unter 15 mm, 223 bis 225° unter 760 mm, $d_{19} = 0,9115$, $n_D = 1,4683$.

	Ber. für $C_{11}H_{21}OH$	Gef.
M	52,15	51,88

0,2208 g gaben 0,6307 CO_2 und 0,2594 H_2O .

	Ber. für $C_{11}H_{22}O$	Gef.
C	77,56	77,90
H	13,03	13,15

Das *Phenylurethan* wurde nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol mit dem unscharfen Schmelzpt. 115 bis 120° erhalten, war wohl also ein Gemenge.

2. Synthesen, ausgehend von Nopinon.

Schon bei anderer Gelegenheit¹⁾ ist mitgeteilt, daß man vom Nopinon durch Methylnopinol hindurch zu α -Ter-

¹⁾ Diese *Annalen* **360**, 88 (1908).

pineol gelangen kann und analog zu homologem α -Terpineol, gemäß dem Vorgang¹⁾:

Der letztere Alkohol enthält die Äthylgruppe in 1 und ist isomer mit dem vorstehend beschriebenen, bei dem Äthyl in der Seitenkette steht.

Von dem aus Äthylpinol erhaltenen Terpeneol war bisher nur der Siedep. 226—227° bestimmt. Jetzt wurde auch ermittelt $d_{18} = 0,943$, $n_D = 1,4841$. Schmelzpunkt des Phenylurethans 92—94°.

Ferner wurde daraus das zugehörige *Terpin*,

clohexan gewonnen. Dies Glykol entsteht in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung des Terpeneols, reichlicher durch Schütteln des ungesättigten Alkohols mit 5prozentiger Schwefelsäure. Die Hydratation erfolgt langsam, es ist 4—5tägiges Schütteln nötig. Das Terpin krystallisiert mit Wasser und schmilzt bei 75—76°. Viel bequemer kommt man zu demselben Glykol auf dem früher angegebenen Wege²⁾, nämlich durch direkte Hydratation von Äthylpinol.

III. Darstellung homologer Benzolkohlenwasserstoffe aus α -Terpineolen (Menthenolen).

(Mitbearbeitet von *Hans Berthold*.)

Als ein sehr bequemes Verfahren zum Abbau ungesättigter hexacyclischer Ringverbindungen zu *Benzolkohlenwasserstoffen* hat es sich erwiesen, die einfach ungesättigten Alkohole (die Terpeneole) in Eisessiglösung mit 1 Mol. Brom zu versetzen, die Lösung bis zum Aufhören der gewöhnlich sehr schnell einsetzenden Brom-

¹⁾ Diese Annalen **360**, 91 (1908).

²⁾ Diese Annalen **357**, 60 (1907).