Ueber das ätherische Oel der Buccoblätter und über den Bau der Bestandtheile desselben;

von

I. Kondakow und N. Bachtschiew.

(II. Abhandlung.)

(Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Jurjew.)

Vor einigen Jahren arbeitete N. Bialobrczeski in unserem Laboratorium mit dem ätherischen Buccoblätteröl und wies nach, wie aus seiner ausführlichen Abhandlung, die in der Pharmaceut. Zeitschrift f. Russl. XXXV Nr. 22—28 erschien, wie auch aus der Mittheilung von Kondakow ersichtlich ist, dass es nicht, wie es die früheren Untersucher, Brandes, Spica, Flückiger und Schimoyana angeben, nur aus zwei, sondern zum mindesten aus drei Körpern bestehe, wobei der eine von ihnen sauerstofffrei, die beiden anderen sauerstoffhaltig sind.

Weiter wurden durch diese Untersuchungen, welche hauptsächlich auf die Trennung der einzelnen Bestandtheile des genannten Oeles gerichtet waren, festgestellt, dass der sauerstofffreie Bestandtheil des Eleoptens aus einem hydroaromatischen Kohlenwasserstoff besteht, der sauerstoffhaltige ein Keton ist, welches stark an eines der Menthone erinnert und nicht ein Isomeres des Borneols ist, wie es Flückiger¹⁾ annimmt. Das Stearopten dieses Oeles ist ein Oxyaldehyd.

Da N. Bialobrczeski in seiner Arbeit weder die Erklärung des Baues dieser Oelbestandtheile, noch die Feststellung aller Wechselbeziehungen derselben untersuchte, so blieb diese Seite der Frage ganz unberührt.

Die weiteren von uns zur Ausfüllung dieser wesentlichen Lücken ausgeführten Untersuchungen führten uns auch zur endgültigen Entscheidung dieser Fragen, bis auf einige Einzelheiten, welche noch eine weitere Ausarbeitung benöthigen.

¹⁾ Arch. Pharm. 206, 183; 218, 224.

Unser Untersuchungsmaterial, das ätherische Oel, wurde von Schimmel & Co. oder von Haensel (Pirna) verschrieben.

Seinen Eigenschaften und seinen Bestandtheilen, besonders dem Gehalte an Diosphenol nach, unterscheidet sich, wie aus den beigegebenen Daten ersichtlich, das Oel der erstgenannten Firma sehr vom Oel der Firma Haensel.

	Schimmel & Co.	Haensel	
	Barosma betulina	Barosma betulina	Barosma serratifolia
Spec. Gewicht	0,9573 (20,6°)	0,9593 (20°)	0,9322 (20°)
Drehungsvermögen	— 48'	— 31,57°	— 12,60°
Brechungsvermögen	—	1,4799	1,4811

Das ätherische Oel von Schimmel & Co. aus Barosma betulina ist reicher an Diosphenol, wie aus den Berichten dieser Firma ersichtlich, als das Oel aus Barosma serratifol. So ist es auch erklärlich, dass aus dem ersteren Oele sogar bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle des Stearoptens ausgeschieden werden.

Das Oel von Haensel, auch aus Barosma betulina, ist im Vergleich zu dem von Schimmel & Co. so arm an Diosphenol, dass es nur durch Ausfrieren abgeschieden werden kann und dabei noch in sehr kleiner Menge; aus dem Oel von B. serratifol. werden gar keine Diosphenolkrystalle abgeschieden, auch nicht bei — 20°.

Wie solche Verschiedenheit an Diosphenolgehalt der Fabrikate dieser beiden Firmen zu erklären ist, lässt sich schwer sagen. Aller Wahrscheinlichkeit nach hängt sie davon ab, dass das Ausgangsmaterial, welches diesen beiden Firmen zur Gewinnung der Oele dient, unter verschiedenen klimatischen Bedingungen wächst, oder von ihren Culturverschiedenheiten, oder aber, dass nicht ein und dieselbe Varietät der Bar. betul. den beiden Firmen zur Oeldarstellung dient.

Die besten Oele enthalten nach unseren Ergebnissen annähernd 10% Kohlenwasserstoff, 60% Keton, 20% Diosphenol, 5% Harze und 5% andere Beimengungen.

Weiter wurde von uns constatirt, dass, je höher das

specifische Gewicht und je geringer das Brechungsvermögen, um so grösser der Diosphenolgehalt war.

Aus der Gesamtheit der in unserem Laboratorium von Bialobrczeski und uns ausgeführten Untersuchungen hat sich endgültig ergeben, dass das ätherische Oel der Buccoblätter aus Kohlenwasserstoff, Keton und Diosphenol besteht.

Untersuchung des Kohlenwasserstoffs.

Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Oel zuerst von Bialobrczeski nach früher beschriebenem Verfahren abgeschieden und erhielt hauptsächlich auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalyse und der Dampfdichtebestimmung die empirische Formel $C_{10}H_{18}$.

Bei der sorgfältigen Controlle dieser Ergebnisse wurde gefunden, dass der Kohlenwasserstoff die Formel $C_{10}H_{16}$ hat. Die Ursache dieses Untersuchungsfehlers beruht darauf, dass der von Bialobrczeski abgetrennte Kohlenwasserstoff nicht genügend rein war und wahrscheinlich Spuren des Ketons enthielt.

Der von uns ganz rein isolirte Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von angenehmem Citronengeruch.

Bei 759 Mm. siedet er bei 175° — 176° ; bei 15 Mm. bei 66° — 67° .

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d \frac{19^{\circ}}{19^{\circ}} = 0,8545.$$

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens wurde gefunden:

$$\alpha_D = + 64^{\circ}. \quad [\alpha]_{D19} = + 74^{\circ} 53'.$$

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D 1,47174.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet für $C_{10}H_{16}$ ∓ 2 :	Gefunden:
Nach Traube 44,69	44,54
Nach Traube u. Brühl 44,34	

Die Elementaranalyse ergab Folgendes:

0,2500 Grm. der Subst. gaben 0,812 Grm. CO_2 u. 0,2620 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:
C = 88,23	88,56
H = 11,76	11,64.

Aus den eben beschriebenen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs war nicht schwer zu folgern, dass er zu der Gruppe der Terpenkohlenwasserstoffe gehört, deren Siedepunkt bei 170° — 180° liegt.

Von diesen Kohlenwasserstoffen kommen am häufigsten in den ätherischen Oelen das Limonen, Dipenten, seltener das Silvestren und Carvestren, noch seltener das Phellandren und Terpinen vor. Da der soeben angeführte Kohlenwasserstoff keine Blaufärbung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, d. h. nicht die Reaction von Wallach¹⁾ [Baeyer²⁾] giebt, so kann es nicht Silvestren, auch nicht Carvestren sein; da sein Siedepunkt höher liegt als beim Phellandren und da weiter unser Kohlenwasserstoff durch Beständigkeit sich von diesem Kohlenwasserstoff unterscheidet, so kann er auch nicht Phellandren sein, und endlich kommt er nicht durch seinen Siedepunkt und nicht durch sein Drehungsvermögen dem Terpinen nahe, so dass er augenscheinlich dem Limonen am ähnlichsten ist.

Zur weiteren Charakteristik und zur Bestätigung unserer Folgerung wurde sein Verhalten zu Brom untersucht, da die Tetrabromide der Limonene und des Dipentens so charakteristisch sind, dass man hoffen konnte, sogar mit kleinen Mengen des Kohlenwasserstoffs ihn zu charakterisiren. Die Bromirung des Kohlenwasserstoffs wurde von uns unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, entweder nach Wallach³⁾, oder nach Baeyer-Villiger⁴⁾, oder Power-Kleber oder nach anderen Modificationen dieser Methoden. Das erhaltene krystallinische Bromprodukt schmilzt anfangs bei 103° — 112° . Durch wiederholtes Bearbeiten mit Alkohol und Aether wurden zwei Bromprodukte isolirt. Eins derselben (die leichter löslichen Krystalle) schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther bei 104° . Diese Krystalle haben absolut keinen Geruch und die Form, welche nach der Beschreibung von Kunze⁵⁾ für das Tetra-

¹⁾ Ann. Chem. 239, 230.

²⁾ Ber. 27, 3490.

³⁾ Ann. Chem. 239, 3; 264, 14.

⁴⁾ Ber. 27, 448.

⁵⁾ Zeitschr. f. Krystallographie 10, 2.

bromid des Limonens so charakteristisch ist; sie lösen sich in Aether, Alkohol und Chloroform. Die Bestimmung des Drehungsvermögens dieses Tetrabromids in Chloroformlösung gab Folgendes.

$$\begin{array}{lll} S = 0,2265. & d = 1,5133. & l(\text{CHCl}_3) \text{ 13,7425.} \\ t = 9^\circ. & p^0 = 1,6214. & \\ \alpha_D = + 1,48. & [\alpha]_D = + 73,31^\circ. & \end{array}$$

Nach Wallach und Conrady¹⁾ hat das Tetrabromid aus dem Rechts-Limonen in Chloroformlösung das Molekulardrehungsvermögen $[\alpha]_D = + 73,27^\circ$.

Aus dem Anteil des Tetrabromids, welcher sich schwerer in den oben angeführten Lösungsmitteln löst, wurde eine geringe Menge Krystalle erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther bei 119° schmolzen.

Diese Krystalle lösen sich gut in Chloroform, viel schwerer in Alkohol und in Aether und haben die Form von Prismen. Endlich wurden noch Krystalle erhalten, die bei 108° — 113° schmelzen, sie stellen augenscheinlich ein Gemenge beider Arten oben angeführter Krystalle vor.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens der erhaltenen Krystalle in Chloroformlösung ergab:

$$\begin{array}{lll} s = 0,196. & l(\text{CHCl}_3) = 16,1215. & p = 1,216. \quad d = 1,4972. \\ \alpha_D = + 1^\circ 8'. & [\alpha]_D = + 53^\circ 5'. & \end{array}$$

Also stellen die in Alkohol und Aether schwerer löslichen Tetrabromidkrystalle, wie der höhere Schmelzpunkt und das spezifische Drehungsvermögen zeigt, ein Gemisch von Krystallen des Dipententetrabromids mit dem rechten Limonentetrabromid, mit vorherrschend letzterem Tetrabromid, vor.

Durch diese Ergebnisse ist ganz klargelegt, dass die Kohlenwasserstoffe, welche wir aus dem ätherischen Buccoblätteröl rein isolirten, aus einem Gemenge von Rechts-Limonen und Dipenten bestehen.

Dadurch wird auch sein geringeres Drehungsvermögen im Vergleich zum Rechts-Limonen und die Bildung zweier Arten von Krystallen des Tetrabromids u. a. erklärt.

Da bei unseren Arbeiten keine Umwandlungsbedingungen für das Limonen in Dipenten vorhanden waren, so ist es

¹⁾ Ann. Chem. 252, 141.

zweifellos, dass in dem Oele sich ein Gemenge dieser Kohlenwasserstoffe befindet.

Das Keton-Menthon.

Der andere Bestandtheil des Elaeoptens enthält Sauerstoff und wurde von Flückiger für ein Isomeres des Borneols gehalten, nach der Untersuchung von Bialobrczeski ist es ein Keton.

Die Ketonnatur dieses Körpers wurde von ihm damals auf Grund der erhaltenen Ergebnisse dargethan, im besonderen auf Grund der Fähigkeit desselben, Hydrazone und Oxime zu bilden, ebenso auch, ähnlich einigen Ketonen der Fett- und hydroaromatischen Reihe, mit Brom zu reagiren, dann aus seinem Unvermögen, in Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium zu treten. Auf Grund aller dieser Daten wurde die Folgerung ausgesprochen, dass das Keton dem Menthon ähnlich ist; dieses wird durch die gegenwärtige Untersuchung voll bestätigt.

Das reine Keton, welches keine Kohlenwasserstoffe und kein Diosphenol enthält, hat bei 760 Mm. den Siedepunkt $208,5^{\circ}$ — $209,5^{\circ}$ und stellt eine ganz farblose, an der Luft unveränderliche Flüssigkeit vor, mit einem angenehmen Pfeffermünzgeruch.

Analyse des Ketons:

1. 0,3743 Grm. Subst. gaben 1,0598 Grm. CO_2 u. 0,38375 Grm. H_2O .
2. 0,2675 Grm. Subst. gaben 0,763 Grm. CO_2 u. 0,278 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:

Gefunden:

	1.	2.
C = 77,92	77,52	77,79
H = 11,68	11,39	11,52.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d \frac{19^{\circ}}{19^{\circ}} = 0,9004.$$

Das Drehungsvermögen war:

$$\alpha_D = -14^{\circ} 58'. \quad [\alpha]_D = -16^{\circ} 6'.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$n_D = 1,45359.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$:

Gefunden:

Nach Brühl 46,34

46,28

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den von Bialobrczeski erhaltenen Ergebnissen zeigt, dass auch das von ihm erhaltene Keton nicht genügend gereinigt war und eine Beimengung von Kohlenwasserstoff enthielt, davon hängt auch das verhältnissmässig geringe Drehungsvermögen und dann der niedrigere Siedepunkt ab. Directe Versuche bestätigten dieses. So hatte die Fraction des Ketons von der Siedetemperatur 206° — 208° , welche Kohlenwasserstoff enthielt, ein geringeres Drehungsvermögen: $\alpha_D = -6^{\circ}35'$. Die an Kohlenwasserstoffen noch reichere Fraction mit der Siedetemperatur 202° — 206° hat ein noch kleineres Drehungsvermögen: $\alpha_D = -3^{\circ}25'$. Endlich hat die Fraction, welche den Kohlenwasserstoffen am nächst entsteht, mit der Siedetemperatur 190° — 202° , das Drehungsvermögen $\alpha_D = +16^{\circ}55'$.

Andererseits hat die Fraction von höherer Siedetemperatur $209,5^{\circ}$ — 210° , welche die Diosphenolreaction giebt, ein grösseres Drehungsvermögen, als die Ketonfraction: $\alpha_D = -16^{\circ}2'$, $[\alpha]_D = -18^{\circ}02'$. Da aber das Diosphenol selbst gar kein Drehungsvermögen besitzt, so liegt nahe, dass das Drehungsvermögen des absolut reinen Ketons noch grösser sein und sich dem Drehungsvermögen des links-Menthons aus dem Pfeffermünzöl nähern wird, obgleich es uns trotz aller Versuche nicht gelang, ein solches zu erhalten. Zur endgültigen Reinigung des Ketons von den Beimengungen versuchten wir, es in das Oxim oder Semicarbazon überzuführen; da aber bei der Regeneration das Keton aus diesen Verbindungen so wie so nicht unverändert zurückerhalten wird, so eignen sich diese Verbindungen nicht für den Zweck, sie eignen sich nur zur Erkennung des Menthons selbst. Das Oxim erwies sich wie bei Bialobrczeski als Flüssigkeit, was auch auf Grund der Untersuchungen von Beckmann¹⁾ zu erwarten war; er bewies, dass je grösser im links-Menthon die Beimengungen vom rechtsdrehenden Isomeren ist, um so mehr sich die Krystallisationsfähigkeit des links-Menthonoxims verringert und sich ganz verliert bei bestimmten Mengen derselben.

Nachdem es uns nicht gelungen war, ein festes Oxim aus unserem Menthon zu erhalten, obgleich es ein grosses

¹⁾ Ann. Chem. 250, 262; das. 289, 362; dies. Journ. [2] 55, 17.

Drehungsvermögen besass, so stiegen bei uns Zweifel auf, ob dieses Keton wirklich ein Menthon ist.

Um diese Zweifel zu beseitigen, wurden die Reduktionsprodukte des Ketons studirt.

Die Reduktion wurde von uns in Methylalkohollösung mit Natrium ausgeführt. Nach der ersten Reduction erstarrte das erhaltene Menthol¹⁾ bei der Destillation mit Wasserdämpfen nicht im Kühler, es siedete bei 9 Mm. zwischen 92° und 98°.

Das destillierte Reactionsprodukt krystallisirte bei der Abkühlung auf 0°.

Das Unvermögen des Menthols zu krystallisiren durch Beimengung des noch nicht reducirten Ketons erklärend, wurde eine zweite Reduktion ausgeführt. Bei der Destillation dieses nach der zweiten Reduktion erhaltenen Produktes mit Wasserdämpfen krystallisirte es schon im Kühlrohre.

Nach der Destillation bei 11 Mm. siedet es bei 98,5°—100° und erstarrt fast ganz zu einer krystallinische Masse.

Die Krystalle schmelzen nach dem Austrocknen zwischen Thonplatten bei 38,5° und haben die Form dünner Nadelchen vom Geruch des natürlichen Menthols, sie lösen sich in allen organischen Lösungsmitteln.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens in Alkohollösung gab Folgendes:

$$s = 1,136. \quad d = 0,7988. \quad l(\text{C}_2\text{N}_6\text{O}) \ 12,875. \quad p = 8,11. \\ \alpha_D = + 1^\circ 50'. \quad [\alpha]_D = 28,33^\circ.$$

Da die Krystalle beim Aufbewahren feucht wurden, so wurden sie wiederholt mit Aether bearbeitet und zwischen Thonplatten aufbewahrt und sodann das Drehungsvermögen von Neuem bestimmt.

$$s = 0,7078. \quad d = 0,797. \quad l(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) \ 10,388. \quad p = 6,411. \\ \alpha_D = + 1^\circ 40'. \quad [\alpha]_D = + 32^\circ 37'.$$

Der von den Thonplatten aufgesogene flüssige Theil wurde mit Aether ausgezogen und zur Reinigung von dem etwa beigemengten Menthon nach dem Verfahren von Beckmann²⁾ mit Hydroxylamin bearbeitet. Nach dieser Bearbeitung

¹⁾ Ausser Menthol wurde dabei noch ein Pinakon erhalten.

²⁾ Dies. Journ. [2] 55, 17.

wurde ein festes Menthol erhalten, welches bei $38,5^{\circ}$ — 39° schmolz.

Analyse:

0,1470 Grm. Subst. gaben 0,4189 Grm. CO_2 und 0,1582 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$:	Gefunden:
--	-----------

C = 77,92	77,82
-----------	-------

H = 11,69	11,76.
-----------	--------

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab Folgendes:

$$d_{\frac{32^{\circ}}{32^{\circ}}} = 0,9006.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens gab:

$$n_D = 1,45869 \text{ bei } 32^{\circ}.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$:	Gefunden:
--	-----------

Nach Conrady's Zahlen	47,55	47,33.
-----------------------	-------	--------

Zur weiteren Charakterisirung dieses Menthols wurde das Benzoat dargestellt; es hatte den Schmelzp. 82° .

Beim Bearbeiten des Menthols mit Phosphorsäureanhydrid nach Walther¹⁾ wurde das Menthon erhalten, welches folgende Eigenschaften besass. Es siedete bei 785 Mm. über Natrium bei $166,5^{\circ}$ — $168,5^{\circ}$.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d_{\frac{19^{\circ}}{19^{\circ}}} = 0,8112.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens gab:

$$n_D = 1,45109.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ f:	Gefunden:
---	-----------

Nach Conrady's Zahlen	45,65	45,67.
-----------------------	-------	--------

Die Bestimmung des Brechungsvermögens gab:

$S = 0,3.$ $p = 4,57.$ $l(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) 6,569.$ $d = 0,7906 (21,6^{\circ}).$

$\alpha_D = -1^{\circ} 30'.$ $[\alpha]_D = -13^{\circ} 46'.$

Bei der Reduktion unseres Menthons wurde, wie erwähnt, ausser festem Menthol noch ein schwer krystallisirbarer Theil mit folgenden Eigenschaften erhalten. Er siedete bei 18 Mm. bei $106,5^{\circ}$ — 109° .

¹⁾ Ann. Chim. 32, 288.

Das spec. Gew. war:

$$d \frac{21,6^\circ}{21,6^\circ} = 0,9041.$$

Das Drehungsvermögen:

$$\alpha_D = + 23^\circ 58'. \quad [\alpha]_D = + 26^\circ 30'.$$

Das Brechungsvermögen:

$$n_D = 1,461793.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 47,55	47,42.

Auf solche Weise wurde bei der Reduktion des Ketons mit bedeutendem Linksdrehungsvermögen Rechtsmenthol erhalten, welches bis jetzt, wie es scheint, noch niemals erhalten wurde und welches sich scharf von Beckmann's¹⁾ Isomenthol unterscheidet, besonders durch sein Drehungsvermögen, da wie aus den Untersuchungen von Beckmann und Anderen bekannt ist, bei der Reduktion beider Menthone nur das rechts-Isomere erhalten wird.

Weiter unterscheidet sich noch unser Menthol durch seinen Schmelzpunkt vom natürlichen Menthol um 3° , das ist übrigens nicht verwunderlich, da Beckmann Menthole vom Schmelzp. 24° — 41° erhalten hat.

Endlich gab das Menthol beim Abspalten von Wasser links-Menthen mit bedeutend kleinerem Drehungsvermögen als bei Berkenheim²⁾, Masson und Reychler³⁾; in allen seinen übrigen Eigenschaften ist es mit den Menthenen, die von anderen Forschern erhalten wurden, identisch.

Diosphenol.

Dieses „Stearopten“ wurde recht eingehend von Flückiger, Spica, Schimoyama und Bialobrczeski untersucht, nichts desto weniger ist sein Bau und seine Beziehung zu den anderen oben beschriebenen Bestandtheilen bis jetzt nicht aufgeklärt, ungeachtet dessen, dass dieser Bestandtheil des Oels sehr leicht abgetrennt und von Elaeopten gereinigt werden kann.

¹⁾ Ann. Chem. 250, 240.

²⁾ Ber. 25, 686.

³⁾ Das. 29, 1843

Die Abscheidungsverfahren wurden von Flückiger angegeben und in der Folge von Bialobrczeski um ein Bedeutendes verbessert. Das Diosphenol stellt einen aussergewöhnlich gut krystallisirenden Körper vor. Seine Krystallform wurde von A. Cathrein¹⁾ untersucht. Durch die Untersuchungen von Flückiger, besonders aber von Spica, Schimoyama und Bialobrczeski wurde festgestellt, dass dieser Körper die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ oder $C_{10}H_{16}O_2$ hat, kein Drehungsvermögen besitzt und dass das eine Sauerstoffatom in Form eines Hydroxyls, welches als Phenol funktioniert, das andere in Form einer Aldehydgruppe gebunden ist. Diese Voraussetzung, welche Schimoyama machte, wurde, wie darauf von einem²⁾ von uns in der vorhergegangenen Mittheilung hingewiesen worden ist, experimentell von Bialobrczeski durch die Darstellung des Oxims und Hydrazons, welche für carbonylhaltige Verbindungen so charakteristisch sind, bewiesen.

Ausserdem wurden zur Aufklärung des Baues des Diosphenols von den oben angeführten Forschern Versuche mit den Reduktions- und Oxydationsprodukten des Diosphenols gemacht, bestimmte Resultate wurden aber von ihnen, wie wir weiter unten sehen werden, nicht erhalten.

Das von uns erhaltene Diosphenol hat den Schmelzp. 82° und besitzt in alkoholischer Lösung kein Drehungsvermögen.

Die Analyse des Diosphenols gab Werthe, die denen der Analysen von Spica, Schimogama und Bialobrczecki entsprechen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts des Diosphenols nach Raoult im Beckmann'schen Apparat in Benzollösung gab Folgendes.

1. Benzol 24,024 Grm., Subst. 0,0375 Grm., Gefrierpunktserniedrigung $0,066^{\circ}$.
2. Benzol 24,024 Grm., Subst. 0,465 Grm., Gefrierpunktserniedrigung $0,148^{\circ}$.
3. Benzol 24,024 Grm., Subst. 0,0755 Grm., Gefrierpunktserniedrigung $0,0966^{\circ}$.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$:	Gefunden:		
M = 170,0	1.	2.	3.
Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	119	164	162,2
M = 168,0			

¹⁾ Zeitschr. f. Krystallographie u. Mineralogie (Groth) 6, 194.

²⁾ Dies. Journ. [2] 54, 436.

Reduktion des Diosphenols.

Zur Aufklärung des Baues des Diosphenols und seiner Beziehung zu den andern Terpenderivaten war es sehr wichtig, es in die sauerstofffreie Verbindung überzuführen.

Zu diesem Zweck wurde eine vollständige Reduktion ausgeführt durch Jodwasserstoff in Gegenwart von rothem Phosphor. Es wurden 5,0 Grm. Diosphenol mit 10,0 Grm. bei -20° gesättigter Jodwasserstoffsäure und 1,0 Grm. rothem Phosphor in eingeschmolzenem Rohre 15 Stunden lang bei 210° erwärmt. Als Reactionsprodukt ergab sich ein Grenzkohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften. Dieser Kohlenwasserstoff stellt eine bewegliche Flüssigkeit mit Naphtageruch vor, er reagirt weder mit Brom, noch mit Kaliumpermanganat, noch mit Schwefelsäure, bei der Destillation über metallischem Natrium bei 762 Mm. siedet er bei 165° — 168° .

Die Bestimmung des spec. Gew. gab Folgendes:

$$d \frac{21,6^{\circ}}{21,6^{\circ}} = 0,7916.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens gab:

$$n_D = 1,43539.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 46,03	46,00.

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab:

1. $p = 0,087$; $t = 19,4^{\circ}$; $B = 755$; $v = 16,4$; $h = 16,3$.
2. $p = 0,052$; $t = 18,4^{\circ}$; $B = 755$; $v = 9,57$; $h = 15,7$.

Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:
$D = 4,83$	4,52 4,62.

Der Vergleich unseres Kohlenwasserstoffs mit den Kohlenwasserstoffen, welche von anderen Forschern bei der Reduktion verschiedener Terpenderivate erhalten wurden, zeigt die Aehnlichkeit desselben mit den sogenannten Menthanen oder Hexahydrocymolen. Derartige Kohlenwasserstoffe wurden von Berthelot¹⁾, Berkenheim²⁾, Walther³⁾, Tollotschko⁴⁾,

¹⁾ Bull. 1869, I, 102.

²⁾ Russ. Journ. d. Chem. 1892, 185.

³⁾ Ann. Chim. 32, 288.

⁴⁾ Russ. Journ. d. Chem. 28, 900.

Junger-Klages¹⁾, Mongolfier²⁾, Armstrong³⁾, Schukarew⁴⁾, Wallach⁵⁾, Kondakow⁶⁾ und anderen durch Reduktion des Menthols und seiner Derivate, des Chlorwasserstoffpinens, des Terpinens und seiner Haloidanhydride, von Knoevenagel⁷⁾ durch die Reduktion des symmetrischen Menthols, von Wallach⁸⁾ aus dem Fenchylalkohol und Fenchon erhalten.

Einige dieser Hexahydrocymole stellen Derivate des Paracymols, andere des Meta- vielleicht auch sogar des Orthocymols vor, sie werden entweder aus den eigentlichen Derivaten des Para- und Metamenthans oder aus Verbindungen mit der Diagonalbindung erhalten, wobei augenscheinlich dieselbe aufgelöst wird. Da aber bei allen diesen Verbindungen Hexahydrocymole erhalten werden, mit welchen auch unser Kohlenwasserstoff ähnlich ist, so stellt auch er eines der Hexahydrocymole vor, ob Para-, Meta- oder Ortho- ist noch durch weitere Untersuchungen zu entscheiden. So wurde also bei diesen Reduktionsversuchen gefunden, dass dabei eine Hydrogenisation sowohl der Hydroxyl- als auch der Aldehydgruppe vor sich ging.

Da unser Kohlenwasserstoff durch seine Eigenschaften dem Hexahydroparacymol näher steht, als den beiden anderen Isomeren, so sind wir geneigt, bis zur endgültigen Entscheidung dieser Frage ihn für ein Paramenthan anzusehen.

Reduktion des Diosphenols in Alkohollösung mit metallischem Natrium.

Die weiteren Reduktionsversuche des Diosphenols wurden unter solchen Bedingungen ausgeführt, dass die Aldehydgruppe in die Alkoholgruppe umgewandelt wurde. In dieser Richtung waren schon Versuche von Schimoyama und Bialobrczeski gemacht worden. Der erste von ihnen reducirte das Diosphenol mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aetznatron oder metallischem Natrium in wässriger Aetherlösung, Bialobrczeski reducirte es mit metallischem

¹⁾ Ber. 29, 317. ²⁾ Das. 12, 2155. ³⁾ Das. 12, 1759.

⁴⁾ Russ. Journ. d. Chem. 1890, 296.

⁵⁾ Jahresber. Chem. 1889, 760.

⁶⁾ Ann. Chem. 268, 159. ⁷⁾ Das. 297, 173.

⁸⁾ Ann. Chem. 268, 320; 284, 324.

Natrium in wässriger Aetherlösung; bestimmte Resultate wurden aber von ihnen nicht erhalten. Sie haben thatsächlich bei ihren Untersuchungen in sehr geringer Menge einen Körper vom Schmelzp. 159° erhalten, ihn aber nicht näher untersucht. Die Reduktion des Diosphenols wurde von uns in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium bis zum völligem Verschwinden der Diosphenolreaction mit Eisenchlorid ausgeführt.

Das Reduktionsprodukt wurde nach Wasserzusatz und dem Abdestilliren des Alkohols der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei ein Theil der Substanz in das Destillat überging, der andere Theil als Oelschicht, die nicht mit Wasserdämpfen überdestillirte, zurückblieb.

Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Produkt roch stark nach Menthol, während der Rückstand fast geruchlos war.

Das mit den Wasserdämpfen flüchtige Produkt destillirt bei 12 Mm. zwischen 98° — 100° ganz über, bei 763 Mm. destillirt es bei 215° — 216° . Die Substanz stellt einen ganz farblosen, dicklichen, wenig beweglichen Körper von Mentholgeruch vor. Beim Abkühlen bis auf -10° erstarrt er zu einer glasigen Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerfließt. Der Körper löst sich in allen organischen Lösungsmitteln gut auf, sehr wenig aber in Wasser. In Chloroformlösung reagirt er nicht mit Brom, entfärbt nicht Kaliumpermanganat und besitzt kein Drehungsvermögen.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d_{\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}} = 0,9052.$$

Das Brechungsvermögen betrug:

$$n_D = 1,464456.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{18}(OH)$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 47,51	47,59.

Aus 100,0 Grm. Diosphenol wurden 27,0 Grm. der Substanz gewonnen. Auf Grund der oben angeführten Eigenschaften folgerten wir, dass wir es mit Menthol zu thun hatten. Zur Prüfung dieser Annahme führten wir dieses Menthol in das

Jodid über, nach dem von Kondakow und Lutschinin¹⁾ angegeben Verfahren.

Das erhaltene Jodid stellt eine klare Flüssigkeit dar, die sich beim Stehen färbt, der Geruch ist mit dem Geruch des Menthyljodids identisch.

Das Jodid siedet bei 17 Mm. bei 126,5° und hat kein Drehungsvermögen.

Das spec. Gew. betrug:

$$d \frac{26,2^{\circ}}{26,2^{\circ}} = 1,3470.$$

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D = 1,519163.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{18}J$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 59,10	58,94.

Umwandlung des Jodids in das Menthen.

Das Methen wurde aus dem Menthyljodid durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erhalten. Aus 15,0 Grm. Jodid wurden 7,0 Grm. Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 168°—169° gewonnen.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d \frac{19,8^{\circ}}{19,8^{\circ}} = 0,8158.$$

Die Brechungsbestimmung gab:

$$n_D = 1,45909.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$ ‡:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 45,64	45,73.

Das Drehungsvermögen war:

$$\alpha_D = -30'. \quad [\alpha]_D = -37'.$$

Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Reduktionsprodukt des Diosphenols.

Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Reduktionsprodukt des Diosphenols wurde mit Aether extrahirt, dann zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt und nach dem Abdestilliren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 60, 257.

des Aethers im Exsiccator über Holzkohle aufbewahrt. Beim Stehen begann die Flüssigkeit zu krystallisiren und nach Verlauf kürzerer oder längerer Zeit krystallisirte fast alles. Als die Krystallisation aufzuhören schien, wurde die ganze Masse auf Thonplatten gebracht und so der krystallinische Theil vom flüssigen getrennt. Zur vollständigen Reinigung der Krystalle von der Flüssigkeit wurden sie mit Petroläther bearbeitet, welcher den flüssigen Antheil viel leichter löst und den krystallinischen fast ungelöst zurücklässt. Die Krystalle wurden darauf aus heissem Petroläther umkrystallisirt und in Form ganz farbloser, seideglänzender, prismatischer Nadelchen erhalten.

Die reinen Krystalle schmelzen bei 92° und erstarren bei 80° ; beim nochmaligen Schmelzen verändert sich der Schmelzpunkt nicht. Die Krystalle sind geruchlos und haben einen kühlenden scharfen Geschmack, sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln, schwer aber im Petroläther, Ligroin und im Wasser. Der Körper ist optisch inactiv.

Analyse:

0,1643 Grm. Substanz gaben 0,418 Grm. CO_2 und 0,1715 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$:

Gefunden:

C = 69,76

69,89

H = 11,63

11,58.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach Raoult in Beckmann's Apparat gab Folgendes:

1. 21,809 Grm. Benzol, 0,0365 Grm. Substanz, Gefrierpunkts-
erniedrigung $0,055^{\circ}$.

2. 26,469 Grm. Benzol, 0,0345 Grm. Substanz, Gefrierpunkts-
erniedrigung $0,044^{\circ}$.

3. 26,469 Grm. Benzol, 0,0405 Grm. Substanz, Gefrierpunkts-
erniedrigung $0,043^{\circ}$.

4. 21,809 Grm. Benzol, 0,0845 Grm. Substanz, Gefrierpunkts-
erniedrigung $0,0800^{\circ}$.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$:

Gefunden:

M = 172

1.	2.	3.	4.
152,1	150	177,8	242,73.

Aus 100,0 Grm. Diosphenol wurden 30,0 Grm. der krystallinischen Substanz erhalten.

Nach der oben angeführten Molekularformel musste die Substanz ein Glycol sein und zwei Hydroxyle enthalten. Thatsächlich entwickeln die Krystalle in wasserfreier Aetherlösung mit metallischem Natrium Wasserstoff, sie reagiren mit Phos-

phorpentachlorid und Chlorwasserstoff, mit Carbanil bilden sie ein Urethan. Um die chemische Natur dieser Substanz zu bestimmen, wurde sie in das Bromid durch Erwärmen mit bei -20° gesättigter Bromwasserstoffsäure in eingeschmolzenen Röhren auf dem Wasserbade umgewandelt. Wir glaubten, dabei ein festes Bromid zu erhalten, bekamen aber ein flüssiges, das schwerer als Wasser war und einen Geruch wie die meisten Bromverbindungen hatte.

Die Brombestimmung in diesem Bromid gab Folgendes:

0,227 Grm. der Substanz gaben 0,2333 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{18}Br_2$:	Gefunden:
Br = 53,69	43,7 %.

Berechnet für $C_{10}H_{17}Br$:
Br = 36,5.

Die Brombestimmung zeigt, dass ein Dibromid, welches dem krystallinischen Körper mit zwei Hydroxylgruppen entspricht, wahrscheinlich seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht erhalten wird.

Zur Gewinnung der Dijodidverbindung versuchten wir die Substanz mit Jodwasserstoff anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° und 150° zu erhalten, wir bekamen aber eine Jodverbindung, welche nicht dem Glycol selbst, sondern seinem Reduktionsprodukte entsprach und keine constante Siedetemperatur besass. So siedete dieses Jodid bei 11 Mm. bei 112° — 135° , d. h. es stellte scheinbar eine gemischte Verbindung dar, welche zum grössten Theil aus Menthyljodid mit einer Beimengung einer Dijodverbindung bestand. Dieses gemischte Jodid wurde nochmals mit Jodwasserstoff bei 185° bearbeitet, weil wir dabei ein Monojodid zu erhalten hofften. Wir erhielten aber dabei einen Kohlenwasserstoff von Petroleumgeruch und mit der Siedetemperatur 165° — 168° bei 759 Mm. Dieser Körper reagirt nicht mit Brom, nicht mit Kaliumpermanganat, auch nicht mit Schwefelsäure.

Das specifische Gewicht betrug:

$$d_{\frac{21,6^{\circ}}{21,6^{\circ}}} = 0,7916. \quad d_{\frac{21,6^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0,7899.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens gab:

$$n_D = 1,435394.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 46,03	46,18.

Hier war also eine vollständige Reduktion der Dioxyverbindung zu Hexahydroparacymol vor sich gegangen, d. h. es wurde derselbe Kohlenwasserstoff wie bei dem Diosphenol selbst erhalten.

Nachdem wir solche Ergebnisse bekommen hatten, hielten wir es für nöthig, die Versuche der Darstellung des Jodids zu wiederholen und zwar so, dass die Reduktion eine möglichst geringe sei und sich nur auf die Reduktion einer Hydroxylgruppe der erhaltenen krystallinischen Substanz beschränke. Dieses zu erreichen, gelang nur beim Erwärmen des Glycols mit Jodwasserstoffsäure von oben angeführter Stärke bei einer Temperatur von 100° im Verlauf von 6 Stunden.

Das so gewonnene Jodid siedete bei 9 Mm. bei 112° — 114° und bei 11 Mm. bei 114° — 115° . Das Jodid stellt eine farblose Flüssigkeit mit dem Geruch nach Menthyljodid dar und ist optisch inactiv.

Das specifische Gewicht betrug:

$$d \frac{20,6^{\circ}}{20,6^{\circ}} = 1,3590.$$

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D = 1,520771.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{19}J$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 59,35	59,35.

Der Vergleich der Eigenschaften des Jodids zeigt eine zweifellose völlige Uebereinstimmung mit dem Menthyljodid verschiedener Herkunft, welches von Bouchardat-Lafont, Berkenheim, Oppenheim, Kondakow-Lutschinin und Anderen untersucht wurde, und dass Menthyljodid nach den Untersuchungen von Kondakow-Lutschinin¹⁾ ein tertiäres Menthyljodid ist, wie auch seine Umwandlung durch feuchtes Silberoxyd ein tertiäres Menthol ergibt.

Die Entstehung eines solchen Jodids beim Bearbeiten des von mir beschriebenen krystallinischen Körpers mit Jodwasser-

¹⁾ Ber. 28, 168; Dies. Journ. [2] 60, 257.

stoff stellt ohne Zweifel eine intermediäre Phase der vollständigen Reduktion zu Hexahydrocymol vor und giebt einen Anhalt bezüglich des Ortes, wo sich eine der Hydroxylgruppen in dem beschriebenen krystallinischen Körper befindet. Da bei der Bildung des Menthyljodids aus dem Glycol ausser der Reduktion noch eine Isomerisation vor sich geht, so wäre eigentlich ein richtiger Schluss auf den Ort, wo sich die Hydroxylgruppe befindet, schwierig zu machen, wenn sich nicht bei der Reduktion des Diosphenols selbst Menthol gebildet hätte, wie wir oben beschrieben haben. Trotz aller Gewissheit dieser Facta war es dennoch nöthig, andere gewichtige Ergebnisse zu gewinnen, welche wir weiter beschreiben.

Das flüssige Reduktionsprodukt des Diosphenols.

Bei der Reduktion des Diosphenols wird ausser der oben beschriebenen krystallinischen Substanz eine flüssige erhalten, welche in den Thonplatten geblieben war. Der aus denselben extrahirte Körper zeigte vor der Destillation keine Neigung zu krystallisiren, sogar auch nicht nach längerem Stehen. Dieser Körper geht bei 13 Mm. bei $141,5^{\circ}$ — 145° und bei 16 Mm. bei 146° — 149° über; er stellt eine ganz farblose kaum bewegliche geruchlose Flüssigkeit von demselben kühlenden scharfen Geschmack dar, wie die oben beschriebenen Krystalle. Die Substanz löst sich leicht in all denselben Lösungsmittel wie die beschriebenen Krystalle.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

$$d_{21,6^{\circ}}^{21,6^{\circ}} = 0,9950.$$

Das Brechungsvermögen betrug:

$$n_D = 1,47877.$$

Die Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{18}(OH)_2$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 49,07	49,00.

Nach all dem Angeführten kann man kaum bezweifeln, dass der flüssige Körper ebenso zusammengesetzt ist, wie das krystallinische Glycol.

Wenn die Unfähigkeit zu krystallisiren der Substanz eigen ist, so kann das davon abhängen, dass wir es mit einem

Stereoisomeren des krystallinischen Glycols oder mit einem chemischem Isomeren zu thun haben, was weniger wahrscheinlich ist. Da wir in der flüssigen Substanz Beimengungen für möglich hielten, liessen wir einstweilen diese Substanz ununtersucht. Von der flüssigen Substanz wurden etwa 40% erhalten.

Die Gesamtheit aller oben angeführten Thatsachen, welche sich auf die Reduktion des Diosphenols beziehen, zeigen genügend klar und bestimmt, welche Produkte dabei erhalten werden und wo sich in ihm die Hydroxyl- und Aldehydgruppe befinden, und wie sie sich zu den reducirenden Substanzen verhalten.

Bevor wir aber auf Grund dieser Thatsachen Schlüsse auf den Bau des Diosphenols ziehen, wollen wir noch eine Reihe Ergebnisse anführen, welche genau die Stellung der Hydroxylgruppe im Diosphenol bestimmen. Diese Ergebnisse wurden von uns bei der Untersuchung der Produkte, welche sich beim Bearbeiten des Diosphenols mit Phosphorsäureanhydrid bilden, erhalten.

Von dem Verhalten des Phosphorsäureanhydrids, ebenso anderer Wasser abspaltenden Agentien, wie Schwefelsäure, Zinkchlorid, schwefelsaures Kupfer, zu den hydroxylhaltigen Verbindungen sowohl in der Fett- als auch in der aromatischen Reihe ist bekannt, dass letztere unter Einwirkung derselben Wasser verlieren. So verhalten sich fast alle Alkohole der Fettreihe und einige der hydroaromatischen Reihe, wie das Menthol (Walther), Borneol (P_2O_5), Isoborneol ($ZnCl_2$, H_2SO_4), (Bertram und Walbaum), Isofenchylalkohol (Bertram und Helle) und andere.

Die Phenole verhalten sich aber zu solchen wasserabspaltenden Agentien anders, nämlich sie spalten die Seitenkette ab¹⁾; so z. B. das Thymol (Engelhardt-Latschinow²⁾, Southworth³⁾, Städel-Kolbe⁴⁾; so giebt Metakresol und Propylen, das Carvacrol (Kekulé⁵⁾) giebt Orthokresol und

¹⁾ Brühl, Ber. 24, 3374, nennt es trockne Oxydation.

²⁾ Bull. [3] 13, 259.

³⁾ Ann. Chem. 168, 267.

⁴⁾ Ann. Chem. 259, 209; Ber. 18, 3443.

⁵⁾ Ber. 7, 1006.

Propylen. Die hydroaromatischen Verbindungen mit der Diagonalbindung, welche Carbonylgruppen enthalten, wie der Campher, unterliegen unter Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids und Zinkchlorids recht complicirten Umwandlungen, wie es aus den Untersuchungen von Armstrong und Miller¹⁾, Fittig, Köbrich, Jilke²⁾, Rammier³⁾, Mongolfier⁴⁾, Reuter⁵⁾ und vieler anderer bekannt ist.⁶⁾

Die hydroaromatischen Verbindungen ohne Diagonalbindung, welche die Carbonylgruppe enthalten und welche ausserdem noch in der Seitenkette und in dem Ringe Doppelbindungen haben, wie das Carvon (Lustig⁷⁾ PHO_3), gruppiren sich in Phenole um.

Ungeachtet dessen, dass diese interessante Reaction wenig studirt ist, tritt besonders in einigen Fällen die Gesetzmässigkeit hervor, dass der Sauerstoff der Hydroxyl- oder Carbonylgruppe nicht seine Lage verändert, sondern nur im äussersten Falle aus der Carbonylgruppe in die Hydroxylgruppe übergeht.

Diese Thatsachen und auch andere, die wir augenblicklich besitzen, über welche wir aber noch nicht zu berichten brauchen, berücksichtigend, führten wir folgende Versuche aus.

Ein Gemenge von 5,0 Grm. Diosphenol und 3,0 Grm. Phosphorsäureanhydrid wurde auf dem Wasserbade erwärmt, es färbte sich braun und schied ein mit rusender Flamme brennendes Gas aus (Propylen). Als die Ausscheidung des Gases aufhörte, wurde das Gemenge mit Wasserdämpfen in einen Kolben destillirt. Das Destillat ging in Form von Oeltropfen über und roch nach Phenolen. Zur Reinigung und Abtrennung der Phenole von anderen möglichen Beimengungen wurde das Destillat mit Aetznatron (20procent.) bearbeitet, wobei die Oeltropfen verschwanden. Die alkalische Lösung wurde darauf mit Aether gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; die ausgeschiedenen Substanzen wurden mit

¹⁾ Ber. 16, 2259.

²⁾ Ann. Chem. 145, 129.

³⁾ Bull. 12, 383.

⁴⁾ Ann. Chim. (5) 14, 87.

⁵⁾ Ber. 16, 694.

⁶⁾ Siehe darüber Ausführliches in der Abhandlung von Kondakow, Journ. d. russ. chem. u. phys. Ges. 1889, 760.

⁷⁾ Ber. 19, 12.

Aether extrahirt. Die Substanz war flüssig und hatte den scharfen Geruch nach Kresolen; von Eisenchlorid wurde sie blauviolett gefärbt. Beim Bearbeiten des vorausgesetzten m-Kresols nach Werner¹⁾ (Klages²⁾ benutzte dieselbe Methode) mit Brom wurden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Krystalle von gelblicher Farbe mit dem Schmelzp. 81° — 82° , d. h. Tribrommetakresol erhalten.

Auf solche Weise wurde zweifellos dargethan, dass das Hydroxyl im Diosphenol sich zum Methyl in der Metastellung befindet, was auch mit den oben angeführten Thatsachen übereinstimmt. Da wir dieses interessante Verhalten der wasserabspaltenden Agentien wie Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure, Zinkchlorid und anderer zu den verschiedenen aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen, welche Sauerstoff enthalten, berührten, so theilen wir mit, dass dieses Verhalten gegenwärtig in unserem Laboratorium systematisch studirt wird; wir glauben, dass diese Reaction ein grosses theoretisches Interesse hat. Sie schliesst sich unserer Meinung nach sehr nahe der Reihe von Reactionen an, welche bei den Synthesen unter Einwirkung der Haloidsalze des Aluminiums und anderer ähnlicher beobachtet werden.

Bei der allbekannten Synthese von Friedel und Crafts geht unter Einwirkung der Haloidsalze des Aluminiums bekanntlich eine Wanderung der Atomgruppen aus einem Molekül in das andere vor sich. Die sich umlagernden Gruppen scheiden sich aus dem einem Molekül in Form von Haloidanhydriden der Fett- oder aromatischen Reihe aus und lagern sich an die anderer Moleküle an. Die Beziehung verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche Seitenketten enthalten, zur Schwefelsäure sind, wie Jakobsen zeigte, ganz analog dem Verhalten zu den Haloidsalzen des Aluminiums, d. h. man beobachtet ganz dieselben Umlagerungen wie die oben beschriebene, nur werden hier die sich abspaltenden Gruppen in Form von Alkylschwefelsäure abgeschieden.

Solche Umlagerung findet auch in der Fettreihe durch Einwirkung von Zinkchlorid statt, worauf seiner Zeit Kondakow³⁾ aufmerksam gemacht hat.

¹⁾ Bull. 46, 376. ²⁾ Ber. 29, 2568.

³⁾ Russ. Journ. Chem. 1889, 640.

In allen diesen und ähnlichen Fällen wird die Abspaltung und Ausscheidung von Aethylenkohlenwasserstoffen nicht beobachtet, man beobachtet nur eine Umlagerung mit Bereicherung der Seitenketten eines Moleküls und unter gleichzeitiger Verringerung der anderen.

Etwas Aehnliches geht auch augenscheinlich bei der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids vor sich mit dem Unterschiede, dass die sich abspaltenden Seitenketten in Form von Aethylenkohlenwasserstoff abscheiden, aber nicht in Form der Ester der Phosphorsäure.

Dieser Unterschied wird wahrscheinlich durch die Unfähigkeit oder geringere Beständigkeit der Ester der Phosphorsäure, die sich bilden müssten, bedingt, bei der Umlagerung aber unter Einwirkung der Haloidsalze des Aluminiums oder Zinkchlorids bilden sich beständige Ester der Haloidwasserstoffsäuren und durch Schwefelsäure Alkyl-Schwefelsäuren.

Solche Grundannahmen dienen uns zur Richtschnur bei unseren Untersuchungen des Verhaltens der wasserabspaltenden Agentien wie Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorid, Schwefelsäure zu den aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen, welche Sauerstoff als Hydroxyle oder Carbonyl enthalten; wir werden versuchen, die intermediären Phasen solcher Umlagerungen aufzufinden.

Auf Grund der Untersuchung des Verhaltens des Diosphenols bei der Reduktion und zum Phosphorsäureanhydrid kommen wir zu folgenden Schlüssen. Das Diosphenol ist seinem Verhalten zur Jodwasserstoffsäure nach ein Derivat des Hexahydrocymols, in welchem sich die Hydroxyl- und Aldehydgruppe befinden.

Das in ihm enthaltene Hydroxyl hat in Beziehung auf die Methylgruppe die Metastellung und in Beziehung zu der Isopropylgruppe die Orthostellung, was durch die Bildung des Metakresols beim Bearbeiten des Diosphenols mit Phosphorsäureanhydrid und durch die Bildung von Menthol bei der Reduktion desselben mit metallischem Natrium in Alkohol-lösung, ebenso auch durch die Bildung von Menthyljodid beim Bearbeiten des Diosphenols mit Jodwasserstoffsäure bewiesen wird.

Dabei befindet sich im gebildeten Menthol aus dem Diosphenol das Hydroxyl in Metastellung, weil Metakresol gebildet wird, das Jodid aber aus dem Diosphenol ist ein Derivat des Paramenthols, da hierbei eine Isomerisation vor sich geht (Kondakow und Lutschinin).

Weiter zeigen die Reduktionsversuche beim Diosphenol, dass dabei die Aldehydgruppe entweder theilweise (durch Natrium in Alkohol) oder ganz (HJ) zur Methylgruppe reducirt wird.

Für das Erstere bleibt noch die Frage offen, durch welche Zwischenstufen die Aldehydgruppe des Diosphenols zur Methylgruppe bei der Behandlung mit metallischem Natrium in der Alkohollösung reducirt wird.

Es ist möglich, dass hier das Diosphenol zuerst ein Glycol bildet, darauf unter Bildung der Aethylenbindung Wasser abspaltet, diese wird wie eine Doppelbindung zu Dihydrocarveol und weiter zu Menthol reducirt.

Ueber die Lagerung der Aldehydgruppe des Diosphenols im Paramenthan ist nur die eine Vorstellung möglich, dass jene sich in der Isopropylgruppe befindet.

Auf diese Weise kann man den Bau des Diosphenols als festgestellt betrachten und durch folgende Structurformel ausdrücken:

Wenn seine Molekularformel zwei Atome Wasserstoff weniger enthält, so wird sie entweder die Aethylenbindung Δ_3 oder die Diagonalbindung haben.

Sein Reduktionsprodukt, das Glycol, wird folgenden Bau haben:

Die Constitution dieses Glycols wird ausser durch die oben angeführten experimentellen Daten noch durch seine physikalischen Eigenschaften, welche denen der folgenden Glycole sehr ähnlich sind, unterstützt und welche ihrem Baue nach unserem Glycole nahestehen.

I. Menthenglycol von Tollotschko, Siedep. $129,5^\circ$ — $131,5^\circ$ bei 13,5 Mm. Schmelzp. $76,5^\circ$ — 77° . Journal der russ. phys. u. chem. Gesell. 32, 39.

II. Barbier, Siedep. 144° — 145° bei 10 Mm. Schmelzp. 81° — $81,5^\circ$. Compt. rend. 122, 795.

III. Baeyer, aus dem Dihydrocarveol, Schmelzp. $110,5^\circ$ bis 112° . Ber. 28, 1590.

Baeyer's¹⁾ -Methylisopropylchinit,
die Eigenschaften unbekannt.

Terpin mit dem
Schmelzp. 102° — 106° .

¹⁾ Ber. 26, 232.

Bezüglich der beiden letzten Glycole muss man annehmen, dass sie sich zu einem dritten Terpin der alten Terpinstructurformel isomerisiren werden.

Eine solche Annahme besitzt alle Wahrscheinlichkeit nach den von Kondakow und von Kondakow-Lutschinin festgestellten Isomerisationen in der Mentholreihe und nach den von ihnen ausgesprochenen Verallgemeinerungen. Dann auch auf Grund der Untersuchung von Baeyer¹⁾ über die Hydratation des Methylsters des Terpeneols mit dem Schmelzp. 350,

welches anstatt des erwarteten Menthols

das tertiäre Menthol gab

¹⁾ Ber. 26, 2558.

endlich auch auf Grund der Isomerisation des Dihydrocarvons in Carvenon durch das Chlor- und Bromwasserstoffdihydrocarvon. Zum Beweis dieser Annahmen werden bei uns Isomerisationsversuche des Terpins und Methylisopropylchinitis in das tertiäre Terpin unternommen.

Ausser den oben beschriebenen Ergebnissen über den Bau des Diosphenols stehen nur die Ergebnisse über die Oxydation derselben, mit verschiedenen Oxydationsmitteln unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, zur Verfügung.

Zur Controlle der Untersuchung von Shimoyama¹⁾ und Bialobrzieski über die Oxydation des Diosphenols mit alkoholischer Kalilauge wurde dieselbe wiederholt und constatirt, dass dabei sowohl eine Oxydation, als auch eine Reduktion des Diosphenols zum Menthol vorsichgeht. Weiter wurde von uns das Diosphenol mit feuchtem Silberoxyd in Gegenwart von Ammoniak und ohne dieses oxydirt. Dabei wurde von uns eine Säure erhalten, die nicht krystallisirte und den Geruch nach Oxysäuren hatte.

Bei der Oxydation des Diosphenols mit schwachen Kaliumpermanganatlösungen wurden ausser flüchtigen Säuren noch zwei nicht flüchtige erhalten, eine war flüssig, syrupartig, die andere krystallinisch vom Schmelzp. 104°.

Bei der Oxydation des Diosphenols mit Chromsäure oder dem Beckmann'schen Gemisch wurden ausser flüchtigen Säuren zwei nicht flüchtige erhalten, eine feste mit dem Schmelzpunkt 45°, die andere flüssig. Obgleich die Oxydationsprodukte des Diosphenols, gewonnen durch verschiedene Oxydationsmittel, von uns bis jetzt noch nicht untersucht sind, so glauben wir nicht fehlzugreifen, wenn wir sagen, dass wir bei den Untersuchungen derselben ähnliche Resultate erhalten werden, wie die bei der Oxydation von Menthol, Menthon, Menthen und auch theilweise beim Pulegon, d. h. fast dieselben Ergebnisse wie bei den Untersuchungen von Oppenheim²⁾, Morga³⁾, Arto⁴⁾, Beckmann⁵⁾, Semmler⁶⁾, Manasse-Rupe⁷⁾, Tollotschko⁸⁾ und anderen.

¹⁾ Arch. Pharm. 1888, S. 403. ²⁾ Compt. rend. 1863, S. 363.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 1881, S. 77. ⁴⁾ Ann. Chim. (6) 7, 440,

⁵⁾ Ann. Chem. 289, 367. ⁶⁾ Ber. 25, 3515; 26, 774.

⁷⁾ Ber. 27, 1818. ⁸⁾ Journ. russ. chem. Ges. 29, 39.

Nach der Gesamtheit des oben Ausgeführten halten wir für bewiesen, dass das Buccoblätteröl aus folgenden drei Körpern besteht.

Ein Blick auf diese Structurformeln zeigt ihren einfachen Zusammenhang.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Die Einzelheiten dieser Arbeit finden sich in der Dissertation von N. Bachtshiew: „Ueber die Bestandtheile des ätherischen Buccoblätteröls“²⁾, Jurjew 1900.

Jurjew, 25. Aug. 1900.

¹⁾ Wenn keine Diagonalbindung vorhanden ist.

²⁾ Der Druck dieser Mittheilung verspätete sich aus dem Grunde, weil sie zur Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Aachen geschickt worden war.