

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Göttingen.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;
von *O. Wallach*.

[Achtundachtzigste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 18. August 1907.)

**I. Ueber die Synthese eines mit β -Pinen verwandten
Kohlenwasserstoffs aus Nopinon.**

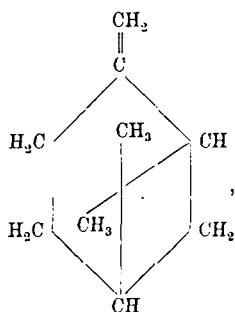
Um ein Verfahren an die Hand zu bekommen, welches es ermöglicht, die Methengruppe CH_2 : in cyklische Kohlenwasserstoffe einzuführen und weiterhin ganz allgemein Kohlenwasserstoffe mit semicyklischer Bindung und längerer Seitenkette synthetisch herzustellen, habe ich zusammenhängende Versuchsreihen angestellt, welche dazu geführt haben, das angestrebte Ziel zu erreichen.

Ueber die Herstellung von Methenverbindungen der einfachsten cyklischen Kohlenwasserstoffe habe ich schon in einer früheren Abhandlung eingehender berichtet¹⁾. Diese Versuche waren aber nur als Vorarbeiten bestimmt, um eine ganze Reihe von Synthesen verwirklichen zu können, über die ich demnächst Mittheilung machen werde. Nachstehend soll eine solche

¹⁾ Diese Annalen **347**, 316.
Annalen der Chemie **357**. Bd.

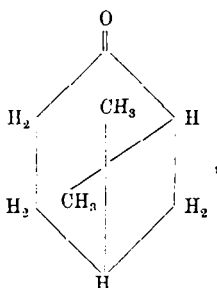
Synthese zur Besprechung kommen, welche ein etwas allgemeineres Interesse beanspruchen darf.

In den verschiedenen Terpentinölsorten ist in wechselnder und stets nur kleiner Menge gewöhnlich ein Terpen, das β -Pinen oder *Nopin*, enthalten, auf dessen Existenz man wohl durch gewisse Reactionen mit Sicherheit schliessen kann, das von anderen stets gleichzeitig vorkommenden Kohlenwasserstoffen (namentlich von dem gewöhnlichen oder α -Pinen) zu trennen aber bislang nicht möglich ist und über dessen physikalische und sonstige Eigenschaften man daher noch nichts Zuverlässiges weiss. Um so wünschenswerther erschien es mir, einen Kohlenwasserstoff, dem man die Formel eines β -Pinen,



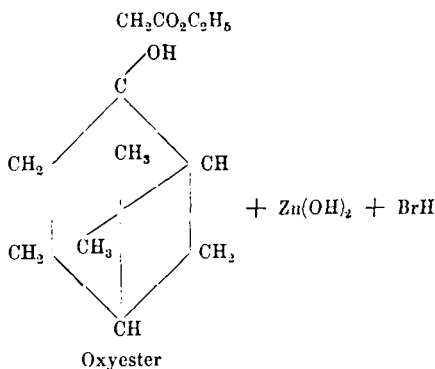
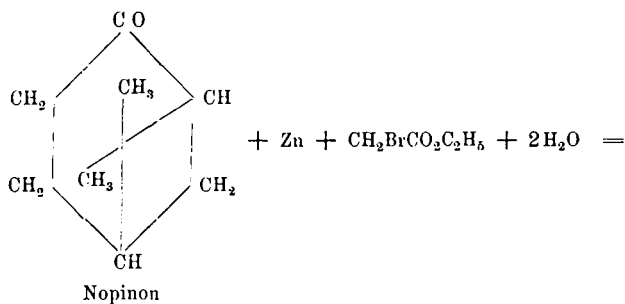
zuzuschreiben hat, und der in optisch verschiedenen Modificationen existenzfähig sein sollte, künstlich aufzubauen, um seine Eigenschaften festlegen zu können.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung wurde das *Nopin*,



gewählt, dessen Reactionsfähigkeit durch die neulich schon mitgetheilten Versuche²⁾ bereits erwiesen war, und in welchem das doppelt gebundene Sauerstoffatom durch die Methengruppe CH_2 : zu ersetzen auf folgendem, in anderen Fällen schon erprobten Wege versucht wurde.

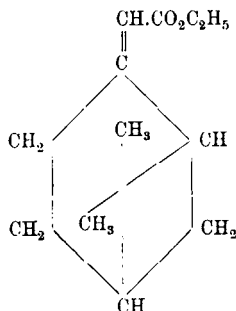
Nopinon wurde mit Bromessigester und Zink in Benzollösung unter den wiederholt von mir beschriebenen Bedingungen in Reaction gesetzt. Die Condensation vollzieht sich in normaler Weise. Auf die Isolirung des im ersten Schritt gemäss der Reaction



sich bildenden Oxyesters wurde verzichtet und nach Entfernung des Benzols dem Ester durch zweistündiges Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf $150-160^\circ$ Wasser entzogen.

²⁾ Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. 1907, 232; diese Annalen **356**, 227, Abhandlung 87.

Wie auf Grund der bei meinen ersterwähnten früheren Arbeiten gesammelten Erfahrungen angenommen werden konnte, tritt das Hydroxyl unter Herstellung einer Aethylenbindung nach der *Seitenkette* hin als H_2O aus und es entsteht ein ungesättigter Ester für den — falls der Vierring des bicyklischen Systems unverändert geblieben ist — nur die Formel



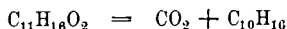
in Betracht kommen kann.

Bei der Verseifung wurde aus diesem Ester die freie Säure als eine syrupöse, unter 13 mm Druck zwischen 190° und 210° destillirende Flüssigkeit gewonnen. Ein Theil der noch einmal im Vacuum fractionirten Säure wurde in das Silbersalz verwandelt.

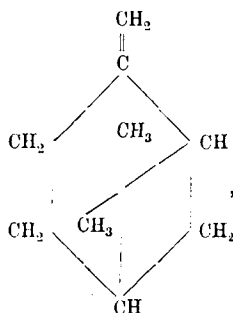
0,1790 g gaben 0,0667 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Ag}$	
Ag	37,60	37,26

Eine grössere Menge der freien Säure wurde der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Dabei spaltet sich Kohlendioxyd ab und gemäss der Gleichung



entsteht ein *Terpen* und zwar, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, ein *bicyklisches Terpen mit einer Methengruppe*, in dem man erwarten konnte, das gesuchte β -Pinen,



unter Händen zu haben.

Der Kohlenwasserstoff wurde zunächst durch Schütteln mit Natronlauge von anhaftender Säure befreit, durch Dampfdestillation gereinigt, getrocknet und schliesslich über metallischem Natrium rectificirt. Die Ausbeute betrug aus je 30 g Nopinon etwa 12 g Kohlenwasserstoff. Fast die ganze Menge ging zwischen 155° und 161° über. Die Hauptmenge destillirte bei 158° .

Die physikalischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs wurden mit Material, das aus verschiedenen Darstellungen stammte, wie folgt ermittelt:

- 1) $d = 0,8630$, $n_D = 1,4699$ bei 20° ,
- 2) $d = 0,8630$, $n_D = 1,4696$ „ 21° .

Daraus folgt:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{16}$	I.	II.
M	45,24	43,53	43,96	43,93

Der Kohlenwasserstoff ist *rechtsdrehend*. Der unverdünnte Kohlenwasserstoff zeigte im 1 dm-Rohre bei 21°

$$\alpha_D = +13^{\circ} 45', \text{ also } [\alpha]_D = +15,93.$$

Für eine ätherische Lösung wurde gefunden:

$$S = 1,1356, L (\text{Aether}) = 7,188, d = 0,737, t = 20^{\circ}, p = 13,64 \text{ pC.}, \\ l = 1 \text{ dm}, \alpha = 1^{\circ} 17', [\alpha]_D = +12,76^{\circ}.$$

0,1480 g gaben 0,4775 CO_2 und 0,1577 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	
C	88,15	87,99
H	11,85	11,93

Der Kohlenwasserstoff bleibt auch bei sehr niedriger Temperatur flüssig und besitzt einen ausgesprochenen *Terpenteruch*. Siedepunkt, Dichte und Molekularrefraction weisen gleichmässig darauf hin, dass er sich von einem *bicyklischen* System mit einer Aethylenbindung ableitet.

Aus dem Verhalten des Terpens bei der Oxydation ist ferner mit Sicherheit der Schluss zu ziehen, dass die Verbindung eine *Methengruppe* enthält.

Der synthetische Kohlenwasserstoff wurde unter den für die Gewinnung der Nopinsäure ausgearbeiteten Bedingungen³⁾ mit Permanganat unter Zusatz von Actznatron bei 0° oxydirt, dann nicht verbrauchter Kohlenwasserstoff abgeblasen, ausgeschiedener Braunstein abfiltrirt und das Filtrat eingeeengt. Es schied sich bei geeigneter Concentration eine sehr reichliche Menge schwer lösliches Natronsalz aus. Während man bei der Oxydation β -Pinen haltigen Terpentinsöls schon mit einer Ausbeute von 5 pC. an schwer löslichem nopinsauren Natrium sehr zufrieden sein muss, lieferte das synthetische Präparat etwa den zehnfachen Betrag an schwer löslichem Salz. Das gewonnene Salz ähnelte sehr dem nopinsauren Natrium aus Terpentinsöl und zeigte insbesondere deutlich die Eigenschaft, durch ein Stäubchen des letzteren zur Krystallisation angeregt zu werden.

Ein directer Vergleich der beiden durch mehrfache Krystallisation gereinigten Salze ergab aber doch eine Verschiedenheit. Das Salz aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff war etwas leichter löslich in Wasser und die Lösung erwies sich als stark *rechtsdrehend*. Dagegen sind wässrige Lösungen von nopinsaurem Natrium aus Terpentinsöl *linksdrehend*.

³⁾ Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. 1907, 234.

Dass die Zusammensetzung des neuen Salzes aber die erwartete war, lehrte eine Analyse des aus dem Natriumsalz dargestellten *Silbersalzes*.

I. 0,2114 g gaben 0,3171 CO₂, 0,1002 H₂O und 0,779 Ag.

II. 0,1014 g „ 0,0376 Ag.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ Ag	Gefunden	
		I.	II.
C	41,23	40,91	—
H	5,19	5,30	—
Ag	37,08	36,85	37,08

Nun wurde aus dem umkrystallisirten und wieder in Wasser gelösten Natriumsalz durch Zusatz der genau für die Bindung des Metalls nöthigen Menge kalter verdünnter Schwefelsäure die organische Säure in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Die nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Säure kam beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser — ganz wie Nopinsäure — erst ölig heraus und wurde durch ein Kryställchen Nopinsäure sofort zur Krystallisation gebracht. Viel besser krystallisirt man die Säure aus heissem Benzol um. Man erhält sie dann in Nadeln, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren nach vorherigem ziemlich starkem Erweichen bei 154—155° schmolzen. In den Mutterlaugen fanden sich niedriger (110—122°) schmelzende Antheile, deren Menge aber nicht ausreichte, um sie für eine genaue Schmelzpunktsbestimmung genügend zu reinigen. Aetherische Lösungen der Säure erwiesen sich *rechtsdrehend*.

Abweichend von Nopinsäure verhält sich die bei 154—155° schmelzende Säure beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Während Nopinsäure nach v. Baeyer⁴⁾ beim Erwärmen mit etwa zwölfprocentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Wasserverlust in Hydrocuminsäure übergeht, geht die neue Säure beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure derselben Concentration zwar in Lösung, scheidet sich aber selbst nach mehrstündigem Erhitzen nach dem Erkalten der Flüssigkeit wieder unverändert aus.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1926.

Als α -Oxysäure charakterisirt sich die bei 154° schmelzende aus dem Kohlenwasserstoff entstandene Säure durch folgendes Verhalten.

Das Natriumsalz wurde genau unter denselben Bedingungen, unter denen man nopinsaures Natrium bequem in Nopinon überführen kann (loc. cit.), mit Uebermangansäure der Oxydation unterworfen. Es resultirte ein schon im Kühlrohre erstarrendes, von Nopinon also verschiedenes Keton $C_9H_{14}O$. Die im Aussehen und Geruch sehr an Camphenylon und Fenchocamphoron erinnernde Verbindung zeigte nach dem Abpressen einen um 60° liegenden (noch nicht scharf bestimmten) Schmelzpunkt. Das Semicarbazon schmolz bei $206-207^{\circ}$.

0,1513 g gaben 0,3411 CO_2 und 0,1226 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}ON_3$	
C	61,46	61,49
H	8,78	9,08

Durch Addition von trockner Chlorwasserstoffsäure an das Terpen entstehen flüssige Producte, die namentlich daraufhin noch näher zu untersuchen sein werden, ob sie bei Salzsäureabspaltung zu dem Ausgangskohlenwasserstoff oder zu einem Isomeren führen. Ueber das Verhalten zu Schwefelsäure ist bis jetzt Folgendes ermittelt.

Mit Hülfe der Bertram-Walbaum'schen Hydratationsmethode lässt sich der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ so gut wie quantitativ in einen *krystallisirten*, bei $62-63^{\circ}$ schmelzenden gesättigten, secundären Alkohol, $C_{10}H_{17}OH$, von kampherartigem Geruch verwandeln, der von $202-204^{\circ}$ siedet.

0,1269 g gaben 0,3621 CO_2 und 0,1341 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{18}O$	
C	77,85	77,82
H	11,77	11,82

Bei der Oxydation mit Chromsäure erhält man aus dem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ sehr leicht ein Keton $C_{10}H_{16}O$, das nach

Kampher, dabei aber auch ein wenig wie Menthon riecht, oberhalb 0° flüssig ist, bei sehr niedriger Temperatur aber erstarrt. Das bei 220—221° schmelzende *Semicarbazon* krystallisirt in verfilzten, in Alkohol ziemlich löslichen Nadeln.

0,1300 g gaben 0,3015 CO₂ und 0,1086 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₈ ON ₃	
C	63,08	63,26
H	9,15	9,34

Das erinnert sehr an das Verhalten der Terpene, welche Ossian Aschan jüngst aus den flüssigen Hydrochloriden aus amerikanischem Rohpinen isolirt hat⁵⁾.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass der aus dem Nopinon synthetisch gewonnene Kohlenwasserstoff im allgemeinen ein Verhalten zeigt, wie man es von einem β -Pinen erwarten durfte. Um so bemerkenswerther ist die aus allen angegebenen Feststellungen sich ergebende überraschende Thatsache, dass der synthetische Kohlenwasserstoff mindestens physikalisch, wahrscheinlich aber sogar chemisch verschieden von dem β -Pinen (Nopinon) ist, welches im Terpentinöl vorkommt und beim Abbau das zur Synthese benutzte Nopinon liefert.

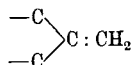
Daraus folgt, dass bei dem Aufbau des künstlichen β -Pinens aus Rechtsnopinon jedenfalls eine Configurationsverschiebung eintritt. Vielleicht eine ähnliche Bindungsverschiebung, wie sie beim Uebergange von Pinen in Camphen anzunehmen ist. Die Reaction würde damit an Interesse mehr gewinnen als verlieren, denn vielleicht gelingt es, durch ihr näheres Studium mehr Licht in die noch immer nicht genügend geklärten Beziehungen zwischen Pinen und Camphen, sowie Isoborneol und Borneol zu bringen.

Schon die Festlegung der Thatsache, dass der neue Methen-kohlenwasserstoff bei der Hydratation so glatt einen *secundären*

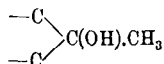
⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2750.

und nicht einen tertiären Alkohol liefert, scheint mir für die Erklärung mancher Erscheinungen von Bedeutung zu sein.

Denn bis jetzt ist man meist in der nun als irrthümlich nachgewiesenen Ansicht befangen gewesen, bei der Hydratation eines Methenkohlenwasserstoffes



müsse immer ein *tertiärer* Alkohol



als beständiges Product herauskommen. Deshalb ist, namentlich von denen, welche die Wagner'sche Camphenformel adoptirt hatten, die tertiäre Natur des Isoborneols — für die sonst gar nichts spricht — vertheidigt worden.

Bei der Untersuchung, welche fortgesetzt wird, habe ich mich der bewährten Hülfe meines Assistenten Dr. Hugo Köhler zu erfreuen gehabt.

H. Ueber die Synthese homologer Verbindungen der Dipentenreihe.

Aus dem Nopinon kann man, wie ich neulich (loc. cit.) zeigte, sehr leicht das *Methylnopinol* (Pinenhydrat) synthetisiren. Dieser tertiäre Alkohol



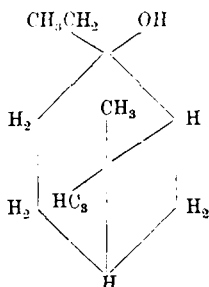
liess sich einerseits glatt in *Terpinhydrat* und in *Dipentendichlorhydrat* überführen, andererseits in *Terpinolen* und in *Terpinen* abwandeln. Wahrscheinlich entsteht unter richtigen Bedingungen dabei auch actives *Limonen* und α -*Pinen*. Diese

Kohlenwasserstoffe konnten aber noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die besprochenen Reactionen lassen sich nun zur Gewinnung von Substanzen ausnützen, welche zu den genannten wichtigen Terpenverbindungen im Verhältniss einfacher Homologie stehen. Das erhellt aus den folgenden Versuchen.

Nopinon wurde mit *Magnesiumjodäthyl* nach Grignard in Umsetzung gebracht und bei der Isolirung des gewonnenen Productes so verfahren, wie es bei der Darstellung des Homopinols erst beschrieben worden ist.

Der erhaltene tertiäre Alkohol, den man *Aethylnopinol* nennen kann,



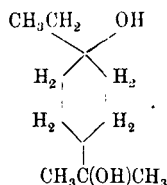
zeigt folgende Eigenschaften.

Siedepunkt nicht ganz constant von 212° bis oberhalb 220° . Aus den höchstsiedenden Antheilen setzten sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr grosse, schön ausgebildete Krystalle ab, die nach dem Abpressen bei $43-45^{\circ}$ schmolzen und zwischen 219° und 223° siedeten. Die Analyse dieser Krystalle ergab:

0,2280 g gaben 0,6535 CO_2 und 0,2405 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	
C	78,49	78,17
H	11,99	11,82

Beim Erwärmen mit Ameisensäure spaltet der Alkohol Wasser ab und es entstehen u. a. höhere *homologe Terpene*, die noch nicht eingehender untersucht sind.

Homologes Terpinhydrat,

Wird das eben beschriebene Aethylnopinol längere Zeit mit fünfprocentiger Schwefelsäure geschüttelt, so geht es allmählich in Lösung, wenn auch langsamer als Homonopinol (Methylnopinol). Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah ähnlich, wie es bei den analogen Versuchen mit Methylnopinol beschrieben worden ist, nur wurden nach der Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit Alkali die nicht gelösten flüchtigen Bestandtheile vor dem Ausziehen der Flüssigkeit mit Essigester durch Wasserdampf abgeblasen.

In den Essigester ging eine krystallinische Substanz, die ziemlich viel heisses Wasser zur Lösung bedarf, aus dieser Lösung dann aber in gut ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen herauskommt. Die Verbindung schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 75—76°.

0,1906 g gaben 0,4503 CO₂ und 0,2024 H₂O.

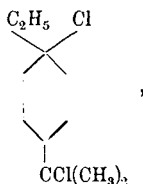
	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ + H ₂ O	
C	64,64	64,43
H	11,84	11,90

Aus der Analyse folgt, dass ein wasserhaltiges Product vorliegt, dass man es also mit einer dem bekannten cis-Terpinhydrat in jeder Beziehung analogen Substanz zu thun hat.

Aus diesem homologen Terpinhydrat erhält man nun durch Umsetzung mit Eisessig-Halogenwasserstoffsäure *sehr glatt* die zugehörigen krystallisirten Bihalogenverbindungen. Dieselben Substanzen entstehen auch (aber gleichzeitig mit flüssigen Beimengungen), wenn man Aethylnopinol mit Eisessig-Halogenwasserstoff behandelt.

Die Verbindungen haben folgende Eigenschaften:

Das *Bihydrochlorid*,



ähnelt im Aussehen und Geruch dem Dipentenbihydrochlorid zum Verwechseln. Es schmilzt bei 63—64°.

0,1064 g gaben 0,1351 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$	
Cl	31,79	31,39

Das *Bibromhydrat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18} \cdot 2\text{HBr}$, schmilzt bei 82—84° unter vorherigem Sintern.

Das *Bijodhydrat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18} \cdot 2\text{HJ}$, bildet sich sehr schnell und besteht aus ziemlich beständigen, bei 63—64° schmelzenden Krystallen.

0,1228 g gaben 0,1422 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{J}_2$	
J	62,53	62,59

Das bei 63—64° schmelzende Bichlorhydrat wurde, um den zugehörigen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ zu gewinnen, mit Anilin in Umsetzung gebracht und dabei so verfahren, wie für Abscheidung von Dipenten aus Dipentenbichlorhydrat neulich beschrieben worden ist⁶⁾. Es wurde ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften erhalten: Siedep. 201—202°.

$d = 0,8545$, $n_D = 1,4802$ bei 18°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$	
M	49,84	49,89

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 603.

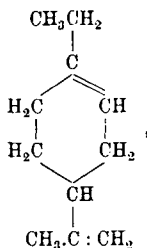
Beim Bromiren in Eisessiglösung unter Abkühlung liefert der Kohlenwasserstoff mit grösster Leichtigkeit ein festes *Tetrabromid*, das nach dem Umkrystallisiren aus Essigester, in dem es ziemlich löslich ist, bei 124—125° schmilzt.

0,0970 g gaben 0,1558 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{18}Br_4$	
Br	68,05	68,35

Mit Amylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung färbt sich der Kohlenwasserstoff sofort blaugrün und liefert ein leicht lösliches, krystallisiertes *Nitrosochlorid*, welches unter Salzsäureabspaltung in ein Oxim übergeht, aus dem sich beim Zerlegen mit Säuren ein nach *Carvon* riechendes Oel abscheidet, welches jedenfalls das höhere Homologe dieses Ketons vorstellt.

Die nähere Untersuchung all dieser Producte steht noch aus. Man darf auf Grund der vorliegenden Beobachtungen aber schon schliessen, dass der beschriebene Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ in der Hauptmenge aus dem *höheren homologen Dipenten*,

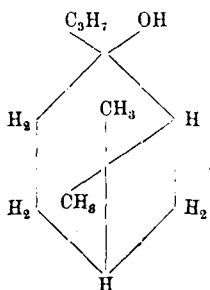


besteht, dem vielleicht etwas von den Isomeren der Terpinolereihe beigemischt ist.

Da nun kaum etwas im Wege stehen wird, die vorstehend beschriebenen Verbindungen auch sonst noch ganz analog wie z. B. *cis*-Terpinhydrat, Dipentendihydrochlorid und Dipenten abzuwandeln, also neue Kohlenwasserstoffe, Terpeneole, Carvone u. s. w. daraus herzustellen, so sieht man, ein wie weites Gebiet für die Forschung sich hier neu eröffnet.

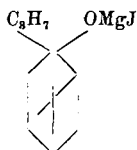
Der Aufbau noch höherer homologer tertiärer Alkohole aus dem Nopinon vollzieht sich, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, allerdings nicht mehr so glatt wie die der Methyl- und Aethylverbindung.

Das *n*-Propylnopinol,

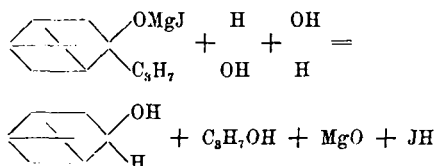


wurde bei der Umsetzung von Nopinon mit *n*-Propyljodid und Magnesium nach Grignard nur in mangelhafter Ausbeute erhalten.

Als sehr störend erwies sich nämlich bei der Darstellung des tertiären Alkohols die gleichzeitige reichliche Entstehung des bei 101° schmelzenden Nopinols, $C_9H_{16}O$, die kaum allein aus der Gegenwart von etwas Feuchtigkeit bei der ersten Reaction erklärt werden kann, sondern die wahrscheinlich auf eine zum Theil anormal verlaufende Zersetzung des Zwischenproductes



zurückzuführen ist, die sich im Sinne der Gleichung:

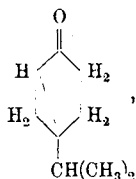


abzuspielen scheint.

Das nach dem üblichen Verfahren isolirte Product der Umsetzung von der Grignard'schen Reaction siedete gar nicht constant in der Hauptmenge von 229—235°. Die Fractionen bis 225° setzten beim Abkühlen viel Nopinol ab. Die Fraction 225—235° lieferte beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure ein *Terpin*, das nach dem Ausziehen mit Essigester nicht zum Erstarren zu bringen war, aber mit Chlorwasserstoff-Eisessig ein gut krystallisirendes *Bichlorhydrat* gab, dessen Untersuchung noch aussteht, in dem man aber mit Sicherheit erwarten darf, die Verbindung $C_{12}H_{20}.2HCl$ unter Händen zu haben.

III. Ueber Synthesen in der Terpinenreihe.

In ganz ähnlicher Weise wie das Nopinon lässt sich das *Sabinaketon*⁷⁾,

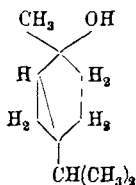


zu Synthesen verwerten.

1. Synthese von Terpinenterpin (1,4-Bioxy-p-terpan) vom Schmelzp. 137°.

Methylmagnesiumjodid wurde in ätherischer Lösung mit Sabinaketon in Umsetzung gebracht. Nach dem üblichen Verfahren gelang es, als Product der Umsetzung den tertiären Alkohol

⁷⁾ Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1465; **35**, 2046.



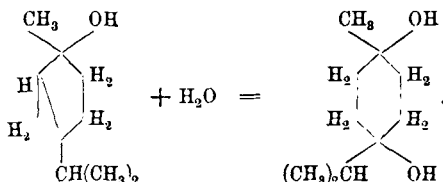
zu isoliren, den man als *Methylsabinaketonol* oder auch als *Sabinenhydrat* bezeichnen kann. Der Alkohol, der von anhaftenden und noch nicht näher untersuchten flüssigen Antheilen durch Absaugen leicht befreit werden kann, siedet unter geringfügiger Wasserabspaltung zwischen 195° und 201° und schmilzt bei $38-39^{\circ}$. Er ist leicht flüchtig und besitzt einen terpineolartigen Geruch. Gegen Permanganat ist er ganz beständig.

0,1496 g gaben 0,4284 CO_2 und 0,1593 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	
C	77,83	78,10
H	11,79	11,94

Mit Eisessig-Bromwasserstoff liefert der Alkohol sehr leicht das bei $58-59^{\circ}$ schmelzende *Terpinendibromhydrat*, indem sich die intracyklische Bindung unter Addition von BrH löst und gleichzeitig OH gegen Br ausgetauscht wird.

Schüttelt man das Sabinenhydrat mit fünfprocentiger Schwefelsäure (auf 1 g Alkohol 500 ccm Säure) so findet Verflüssigung des Alkohols statt, indem sich intermediär wahrscheinlich das *Terpinenol-(1)* (*A⁴-Menthenol-1*) bildet, weiterhin wird Wasser addirt und es entsteht allmählich das *Terpinenterpin*,

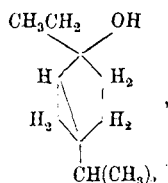


Nach der Neutralisation der Flüssigkeit mit Alkali kann das Terpin vom Schmelzp. 137° durch Extraction mit Essig-

äther leicht gewonnen werden und zeigt alle von mir früher schon angegebenen⁸⁾ Eigenschaften.

2. Synthese von Homoterpinenterpin und homologer Terpinendihydrohalogenide.

Aethylmagnesiumjodid und Sabinaketon wurden in bekannter Weise in ätherischer Lösung in Umsetzung gebracht. Da der entstehende Alkohol gegen Säuren empfindlich ist (vergl. das eben über Sabinenhydrat Mitgetheilte), wurde nach beendeter Reaction die ätherische Lösung nicht in üblicher Weise mit Säure geschüttelt, sondern unmittelbar der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der zuerst übergehende Aether wurde für sich aufgefangen, der dann folgende synthetische Alkohol ausgeäthert und nach dem Trocknen mit Pottasche im Vacuum fractionirt. Die im Vacuum zwischen 106° und 104° siedende Fraction stellt annähernd reines⁹⁾ *Aethylsabinaketol*,



vor.

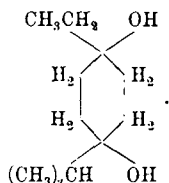
0,1160 g gaben 0,3348 CO₂ und 0,1260 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₂₀ O	
C	78,49	78,72
H	11,99	12,18

Wenn man das Methylsabinaketol mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, entsteht unter Wasseraddition das *homologe Terpinenterpin*,

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 578—579.

⁹⁾ Das Präparat enthält auch etwas ungesättigte Bestandtheile.



Diese Verbindung ähnelt dem Terpinenterpin ganz ausserordentlich, schmilzt aber etwas höher, nämlich bei $141-142^\circ$. Bei langsamem Erhitzen sublimirt sie in schönen schneeweissen Blättchen, bei der Umsetzung mit Eisessig-Bromwasserstoff lieferte sie glatt das bei $88-89^\circ$ schmelzende Bromhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{18} \cdot 2 \text{HBr}$.

Wird Aethylsabinaketol mit Eisessig-Halogenwasserstoffsäuren in Umsetzung gebracht, so entstehen die *höheren Homologen der entsprechenden Terpinenverbindungen* von folgenden Eigenschaften:

Bihydrochlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{18} \cdot 2 \text{HCl}$. Glänzende Tafeln vom Schmelzpunkt $67-68^\circ$.

0,2090 g gaben 0,2684 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$	
Cl	31,78	31,75

Bibromhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{18} \cdot 2 \text{HBr}$, Schmelzp. $88-89^\circ$.

Bijodhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{18} \cdot 2 \text{HJ}$. Krystallisirt aus Methylalkohol in schönen prismatischen Krystallen vom Schmelzp. $89-90^\circ$.

0,2630 g gaben 0,3034 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{J}_2$	
J	62,53	62,36

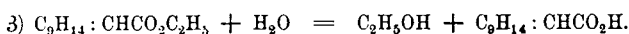
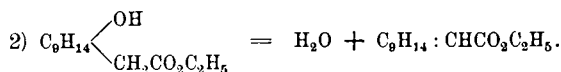
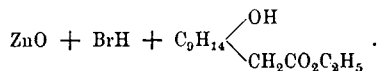
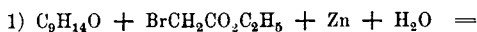
Nach den nunmehrigen Feststellungen kennt man jetzt zwei Gruppen wohl charakterisirter Halogenverbindungen einerseits der *Dipenten*-, andererseits der *Terpinenreihe*, die ich mit den zugehörigen Schmelzpunkten in folgender Tabelle zusammenstelle.

	Dipentenreihe	Terpinenreihe
$C_{10}H_{16}.2HCl$	49—50°	52°
$C_{11}H_{18}.2HCl$	63—64°	67—68°
$C_{10}H_{16}.2HBr$	64°	58—59°
$C_{11}H_{18}.2HBr$	82—84°	88—89°
$C_{10}H_{16}.2HJ$	77° und 78—79°	76°
$C_{11}H_{18}.2HJ$	63—64°	89—90°

3. Ueber die Synthese eines Terpinens.

Sabinaketon, $C_9H_{14}O$, wurde mit Bromessigester und Zink in Benzollösung genau unter denselben Bedingungen umgesetzt, wie es für andere Ringketone beschrieben ist. Aus dem zuerst entstehenden Oxyester wurde Wasser abgespalten, der ungesättigte Ester verseift und die freie ungesättigte Säure isolirt.

In Bruttoformeln ausgedrückt, verläuft die Reaction wie immer in folgenden Phasen:



Die *ungesättigte Säure* $C_9H_{14} : CHCO_2H$ fällt aus dem bei der Verseifung des rohen Esters erhaltenen Salz durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zunächst ölig aus, erstarrt aber nach der Destillation im Vacuum. Ausbeute aus 20 g Keton 15 g Säure.

Nach dem Abpressen auf Thonplatten schmolz die durch Krystallisation schwer zu reinigende Säure bei 47—48°.

Zur Analyse kam das Silbersalz.

0,1453 g gaben 0,0543 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{18}O_2Ag$	
Ag	37,60	37,37

Bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Drucke spaltet die Säure Kohlendioxyd ab und es destillirt ein Kohlenwasserstoff über, der mit Natronlauge gewaschen, mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen über Natrium destillirt wurde.

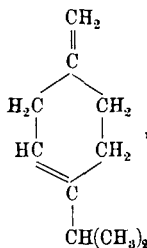
Fast die Gesamtmenge ging zwischen 175° und 179° über, die Hauptmenge zeigte einen Siedepunkt bei 176° . Ferner wurde bestimmt $d = 0,843$, $n_D = 0,4773$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16} \quad [^{-2}$	
M	45,24	45,61

Es liegt also ein Kohlenwasserstoff mit zwei Aethylenbindungen vor.

Dass dieser Kohlenwasserstoff ein Terpinen ist, folgt aus seinem sonstigen Verhalten.

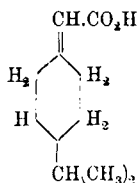
Mit Chlorwasserstoff-Eisessig liefert er in ziemlich guter Ausbeute das bei 52° schmelzende *Terpinendihydrochlorid*. In bekannter Weise mit *salpetriger Säure* in Berührung, entsteht daraus nach einiger Zeit *Terpinennitrosit*, welches durch das bei 154° schmelzende *Nitrolpiperidid* identificirt werden konnte. Der Kohlenwasserstoff soll demnächst in grösserer Menge (bisher standen nur circa 8 g reines Material zur Verfügung) dargestellt und näher studirt werden. Es lässt sich aber schon jetzt mit ziemlicher Sicherheit annehmen, das man es mit dem *β -Terpinen*,



zu thun hat. Während der oben angegebenen Reactionsfolge verschiebt sich die intracyklische Bindung des Sabinaketons zu

einer Aethylenbindung, während die Wasserabspaltung aus dem Oxyester, wie meistens, nach der Seitenkette hin erfolgen dürfte.

Der beschriebenen ungesättigten Säure muss man daher die Formel



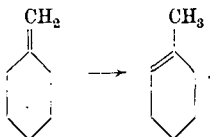
zuschreiben, und annehmen, dass sie durch CO_2 -Verlust β -Terpinen giebt. Denn es hat sich in den jetzt schon recht zahlreichen Beispielen, die ich beigebracht habe, als eine bisher *ausnahmslos* bestätigte Regel herausgestellt, dass die Säuren mit semicyklischer Bindung von obigem Typus bei der Kohlendioxydabspaltung *Methenverbindungen* liefern und dass sich bei diesem Vorgange eine Verlegung der Aethylenbindung in den *Kern* nicht vollzieht. Es sind im Gegentheil sogar schon Beispiele dafür bekannt, dass mit Hülfe der Bromessigestersynthese aus Ketonen aufgebaute ungesättigte Säuren, welche die Aethylenbindung unzweifelhaft im Kern tragen, während der Kohlen-säureabspaltung die Bindung gern nach der Seitenkette hin verschieben ¹⁰⁾.

Auch der Umstand, dass die für den Kohlenwasserstoff gefundene Molekularrefraction den berechneten Werth um 0,37 übersteigt, spricht für des Vorhandensein der semicyklischen Bindung. Es wird natürlich versucht werden, die Zulässigkeit der Annahme noch auf experimentellem Wege weiter zu prüfen. Bis dahin muss die obige Formel als die bei weitem wahrscheinlichste gelten.

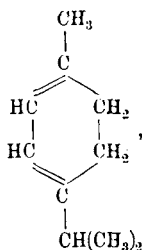
In Berührung mit *Säuren* verlegen nun die Methenverbindungen die Doppelbindungen leicht in den Kern. *Methencyklohexan* z. B. wird — wie ich durch besondere Versuche

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2504; diese Annalen **353**, 286.

festgestellt habe, von denen bei anderer Gelegenheit die Rede sein wird — unter dem Einflusse von Säuren leicht zu Methylcyklohexen invertirt ¹¹⁾:



Daher ist es verständlich und war zu erwarten, das β -Terpinen durch salpetrige Säure in das gewöhnliche Terpinennitrosit sich überführen lässt, welches nach den jetzt vorliegenden Feststellungen sich von dem α -Terpinen,



herleitet.

Bei der Durchführung der Synthesen aus Sabinaketon, welche noch fortgesetzt werden, bin ich in vortrefflicher Weise durch Herrn Dr. Friedrich Boedecker unterstützt worden.

¹¹⁾ Man vergleiche auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2505.