

Diese Beispiele liessen sich noch durch zahlreiche andere vermehren.

Wir wollen aber nicht weiter darauf eingehen, da umfassende Versuche im Gange sind, um die von uns gefundene Reaction weiter auszubauen.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;

von *O. Wallach*.

[Vierundfünfzigste Abhandlung.]

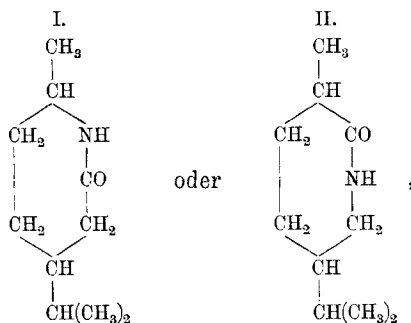
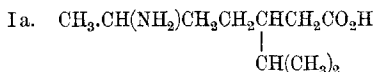
Ueber das Isoxim aus Tetrahydrocarvon.

(Mitarbeitet von *L. Fresenius*.)

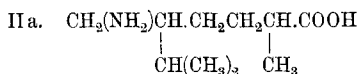
Bei der Isomerisation des Tetrahydrocarvoxims mit Schwefelsäure entsteht eine bei 104° schmelzende Verbindung, welche sich, wie ich neulich schon mittheilte¹⁾, leicht zu einer Amidosäure aufspalten lässt, die bei 201—202° schmilzt.

Was die Constitution dieser beiden Verbindungen anbelangt, so sind, wie loc. cit. bereits erörtert wurde, zwei Formeln möglich, nämlich:

¹⁾ Diese Annalen **312**, 203.

für das *Isoxim*und dementsprechend für die *Amidosäure*

oder

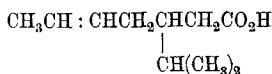


Die Versuche haben nun unzweideutig erwiesen, dass dem *Isoxim* die Formel I und also der bei 201—202° schmelzenden *Amidosäure* die Formel Ia zukommt, dass sie also eine β -Isopropyl- ε -amidoheptylsäure ist. Der Weg, auf dem diese Feststellung erreicht wurde, ist folgender: Wenn man die Amidosäure mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht eine Oxyssäure, welche durch Wasserverlust zum Theil in eine ungesättigte Säure (Decylensäure), zum Theil in ein Lacton übergeht. Oxydirt man nun die Oxyssäure, so bekommt man eine Ketonssäure von gleichem Kohlenstoffgehalt. Diese Ketonssäure ist identisch mit der von v. Baeyer²⁾ bei der Aufspaltung von Tetrahydrocarvon erhaltenen. Bei weiterer Oxydation wurde aus der Ketonssäure eine Isopropylglutarsäure gewonnen.

Derartige Abbauprodukte kann aber nur eine Säure von der Formel Ia, nicht eine solche von der Formel IIa liefern und damit ist die Constitution der vorliegenden Verbindungen

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 27 und **32**, 3626.

festgestellt. In entsprechender Weise wurde auch die Lage der Aethylenbindung in der Decylensäure ermittelt. Ihr kommt die Formel



zu.

Chlorhydrat des Tetrahydrocarvonisoxims.

Eine trockne, ätherische Lösung des bei 104° schmelzenden Isoxims wird durch Salzsäuregas gefällt. Die weisse, krystallinische Verbindung hat die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO} \cdot \text{HCl}$.

0,2680 g gaben 0,1856 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NOCl}$	
Cl	17,24	17,12

Die Verbindung wird durch Wasser sofort in die Componenten zerlegt.

Ester der Amidosäure.

Die durch Spaltung des Isoxims aus Tetrahydrocarvon entstehende Amidosäure lässt sich esterificiren. Die Ester zeigen aber eine grosse Neigung, durch Alkoholabspaltung sich in das Isoxim zurückzuverwandeln. Dieser Process wird durch die Gegenwart überschüssiger Salzsäure befördert. Daher wurde auch nur wenig Ester erhalten, wenn eine alkoholische Lösung des Chlorhydrats der Amidosäure mit Salzsäuregas gesättigt und längere Zeit sich selbst überlassen wurde. Als Hauptproduct entstand dabei Isoxim. Ziemlich gute Resultate wurden bei Einhalten der folgenden Bedingungen erzielt.

In 30 ccm absoluten Alkohol wurde sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis 3 pC. Salzsäure aufgenommen waren, dann 10 g des krystallisirten Chlorhydrats der Amidosäure eingetragen und fünf Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde dann nach dem Abkühlen in einem Scheidetrichter mit Eisstückchen versetzt, mit Soda-

lösung neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug mit Pottasche getrocknet und im Vacuum fractionirt.

Der *Amidosäureäthylester* ging (in einer Ausbeute von 70—75 pC) bei 149° unter 20 mm Druck über und stellt eine wasserhelle, ganz geruchlose Flüssigkeit vor.

0,0774 g gaben 0,1900 CO₂ und 0,0794 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₂₂ NO ₂	Gefunden
C	66,89	66,95
H	11,73	11,50

Der in entsprechender Weise dargestellte *Amidosäuremethylester* wurde in analoger Weise dargestellt, aber nur in mangelhafter Ausbeute erhalten. Er ähnelt dem Aethylester und siedet zwischen 133° und 134° bei 18 mm Druck.

0,1086 g gaben 0,2612 CO₂ und 0,1134 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	Gefunden
C	65,58	65,59
H	11,54	11,70

Der Amidosäureäthylester wurde unter guter Kühlung in essigsaurer verdünnter Lösung mit einem Mol. Natriumnitrit in Umsetzung gebracht.

Nach ungefähr halbstündigem Stehen in der Kälte begann sich die Flüssigkeit zu trüben und nach etwa zehn Minuten hatte sich eine reichliche Menge eines gelben Oels von angenehmem Geruch abgeschieden. Das abgehobene und mittelst Pottasche getrocknete Product konnte durch fractionirte Destillation im Vacuum in zwei Theile zerlegt werden.

Die *erste Fraction* ging dann zwischen 108° und 111° bei 13 mm Druck über und bestand wesentlich aus dem angenehm riechenden *Aethylester der Decylensäure*.

0,1152 g gaben 0,3062 CO₂ und 0,1146 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₇ O ₂ C ₂ H ₅	Gefunden
C	72,65	72,49
H	11,21	11,21

Die *zweite Fraction* siedete in der Hauptmenge bei demselben Druck zwischen 152° und 155° , besass nur schwachen Geruch und bestand aus dem Aethylester der *Oxydecylsäure*.

0,1380 g gaben 0,3394 CO_2 und 0,1368 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$	
C	66,60	67,05
H	11,21	11,11

Der Amidosäureester war durch die salpetrige Säure also augenscheinlich erst in den Oxysäureester übergegangen, der zum Theil durch Wasserabspaltung dann den Ester der ungesättigten Säure lieferte.

Betain aus der Amidodecylsäure.

Da die vorliegende ϵ -Amidosäure so leicht in ein inneres Anhydrid übergeht, war vorauszusetzen, dass sie auch zur Betainbildung befähigt sein würde.

10 g Amidsäureäthylester wurden allmählich mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Die Einwirkung ist sehr heftig und muss daher vorsichtig eingeleitet werden. Schliesslich wurde die Masse noch drei Stunden im Wasserbade erwärmt, dann das überschüssige Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und die abgeschiedene Base nochmals mit Jodmethyl behandelt. Es resultirte nun ein gelbgefärbtes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Product. Ein Theil wurde durch Lösen in absolutem Alkohol und Fälen mit Aether gereinigt. Die so gewonnene Substanz erwies sich bei der Analyse als das erwartete quaternäre Jodid.

0,1640 g gaben 0,0998 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$	
J	32,9	32,5

Ein Theil des Jodids wurde durch Schütteln mit Chlorsilber in das — sehr hygroskopische — Chlorid und dieses in das Platinsalz übergeführt.

0,1452 g gaben 0,2070 CO₂ und 0,0934 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ O ₄ Cl ₆ Pt	
C	38,95	38,88
H	6,99	7,21

Ein anderer Theil des Jodids wurde in Wasser gelöst und mit frisch gefällttem, gut ausgewaschenem Silberoxyd durchgeschüttelt, filtrirt und die Flüssigkeit eingedampft. Es hinterblieb ein gelblich gefärbter Syrup, der im Vacuumexsiccator zu einer harten, hygroskopischen Masse erstarrte. Auch das Chlorhydrat dieser Base war hygroskopisch und nicht zur Krystallisation zu bringen. Daher wurde es in das Platinsalz übergeführt und dieses zur Analyse gebracht.

I. 0,1901 g gaben 0,2526 CO₂ und 0,1138 H₂O.

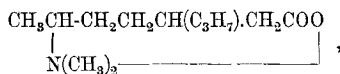
II. 0,2748 g „ 0,3654 CO₂ „ 0,1610 H₂O.

III. 0,1372 g „ 0,0304 Pt.

IV. 0,1530 g „ 0,0340 Pt.

	Berechnet für	Gefunden			
	[C ₁₀ H ₁₉ O ₂ N(CH ₃) ₃ Cl] ₂ PtCl ₄	I.	II.	III.	IV.
C	35,94	36,10	36,24	—	—
H	6,51	6,56	6,71	—	—
Pt	22,44	—	—	22,16	22,22

Augenscheinlich hat sich also das erwartete Betaïn,



gebildet, das aber nicht so gut charakterisirt ist, wie die entsprechende Verbindung der Amidodecylsäure aus Menthon³⁾.

Umsetzung der Amidosäure mit salpetriger Säure.

Je 20 g des Chlorhydrats der Amidosäure wurden in wenig Wasser gelöst und in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von 7 g Natriumnitrit versetzt. Es beginnt sogleich Abspaltung von Stickstoff und ein Oel scheidet sich aus. Schliesslich wurde zur Beendigung der Reaction noch eine halbe Stunde am Rück-

³⁾ Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1902, 103.

flusskühler erwärmt und dann die entstandenen flüchtigen Producte mit Dampf übergetrieben und zwar wurde so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte.

Im Destillate fanden sich zwei Verbindungen: ein *Lacton* und eine *ungesättigte Säure*. Im Destillationsrückstande dagegen blieb eine *Oxysäure*.

Oxysäure und Ketosäure.

Der Destillationsrückstand wurde ausgeäthert. Nach Entfernung des Aethers hinterblieb eine gefärbte, dickflüssige Masse, die sich nicht in analysenreinen Zustand bringen liess, deren Natur aber durch das Verhalten bei der Oxydation klar wurde.

3 g des Rohproductes wurden in Eisessig gelöst und mit 1,5 g Chromtrioxyd, gleichfalls in Essigsäure aufgelöst, kurze Zeit erwärmt. Die grüne, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde ausgeäthert, der Aether verjagt und der essigsäure Rückstand mehrere Stunden mit Semicarbazidlösung durchgeschüttelt. Die entstandene teigartige Masse wurde durch Waschen mit Aether von öligen Verunreinigungen getrennt und das zurückbleibende, nunmehr farblose Semicarbazon zuerst aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

- I. 0,1656 g gaben 0,3328 CO_2 und 0,1260 H_2O .
 II. 0,2130 g „ 0,4224 CO_2 „ 0,1600 H_2O .
 III. 0,2409 g „ 37,5 ccm Stickgas bei 17° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	54,26	54,81	54,09	—
H	8,70	8,53	8,42	—
N	17,3	—	—	17,6

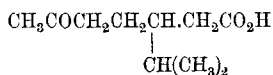
Bei mehrfachem Umkrystallisiren aus reinem Methylalkohol gelang es, das Semicarbazon in zwei Antheile zu zerlegen, deren einer bei 137 — 138° , deren anderer bei 151 — 152° schmolz.

Es liegt jedenfalls das Semicarbazon einer Ketonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ vor und diese Säure ist identisch mit derjenigen, welche von v. Baeyer auf zwei verschiedenen Wegen aus Tetra-

hydrocarvon gewonnen worden ist, nämlich durch Einwirkung von Amylnitrit einerseits⁴⁾ und durch Oxydation mit Caro'schem Reagens andererseits⁵⁾. Für das Semicarbazon wurde von v. Baeyer der Schmelzpunkt einmal zu 152—153°, dann zu 145—152° beobachtet, was darauf hindeutet, dass auch ein Gemisch vorlag. v. Baeyer hat dann durch Verseifen des Semicarbazons mit Kalilauge die freie Ketonsäure vom Schmelzpunkt 38° (bezw. 40°) isoliren können.

Aus dem eben beschriebenen Keton konnte auf demselben Wege eine Säure vom Schmelzp. 37—38° gewonnen werden.

Wenn es damit schon einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewonnen hatte, dass unsere Ketonsäure die 5-Iso-propylheptan-2-onsäure



vorstellt, so wird diese Annahme durch den weiteren Abbau der Oxyssäure bestätigt.

10 g der Oxyssäure wurden, zwecks weitergehender Oxydation, mit einer Auflösung von 20 g Kaliumbichromat in 300 ccm Wasser und 30 g concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht, das Oxydationsproduct sehr häufig mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt, die flüchtigen Säuren durch Abdampfen mit Wasser entfernt und schliesslich der Rückstand im Eikolben unter vermindertem Druck fractionirt. Die höchst siedenden Antheile des Destillates erstarrten und schmolzen nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Benzol bei 97—99°.

Das Silbersalz aus diesem Antheil kam zur Analyse:

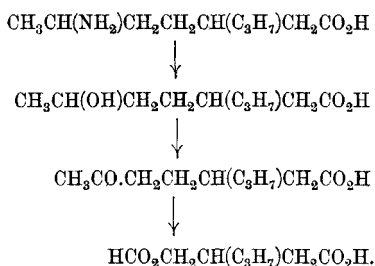
0,2490 g gaben 0,2296 CO₂ und 0,0764 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₂ O ₄ Ag ₂	
C	24,74	25,15
H	3,12	3,43

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 31 (1896).

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3629 (1899).

Es stimmt das mit der Annahme, dass die vorliegende zweibasische Säure $C_8H_{14}O_2$ symmetrische Isopropylglutarsäure ist, deren Schmelzpunkt zu 100° angegeben wird und die bei der erst angenommenen Constitution der Ketosäure auch als weiteres Oxydationsproduct entstehen muss. Die Amidosäure wäre also danach in folgender Weise abgebaut:



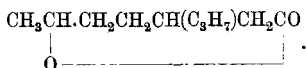
Lacton, $C_{10}H_{18}O_2$.

Das saure Destillat von der Umsetzung der Amidosäure mit salpetriger Säure wurde mit Soda neutralisirt, mit Aether ausgezogen, der ätherische Auszug nochmals mit Sodalösung durchgeschüttelt, dann mit Calciumchlorid getrocknet, der Aether entfernt und im Vacuum destillirt. Es wurde ein zwischen 152° und 154° unter 20 mm Druck siedendes Oel erhalten.

0,1986 g gaben 0,5134 CO_2 und 0,1856 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{18}O_2$	
C	70,59	70,51
H	10,59	10,48

Das Oel liess sich durch Natronlauge zu einer Oxysäure verseifen, die ein sehr lösliches Silbersalz gab. Die Verbindung ist also ein Lacton und muss identisch sein mit dem schon von v. Baeyer aus Tetrahydrocarvon mit Persulfat erhaltenen Lacton⁶⁾



⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3629 (1899).

Decylensäure, $C_{10}H_{18}O_2$.

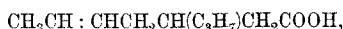
Die Gewinnung der Decylensäure, welche — neben Lacton — in überwiegender Menge in den erwähnten sauren Destillaten zu finden ist, ist einfach und die Säure ist neulich⁷⁾ auch schon näher beschrieben worden.

Bei der Aboxydation, erst mit Permanganat dann mit Chromsäure, wurde aus der Säure dieselbe Bicarbonsäure mit acht Kohlenstoffatomen erhalten, wie aus der Oxysäure. Auch in diesem Falle wurde das Silbersalz zur Analyse gebracht.

0,1756 g gaben 0,1574 CO_2 und 0,0522 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{12}O_4Ag_2$	
C	24,74	24,50
H	3,12	3,30

Daraus darf man schliessen, dass eine $\delta\epsilon$ -ungesättigte Säure $C_8H_{14}O_2$ der Formel



wenigstens der Hauptmenge nach, vorlag.

Um die Säure näher zu charakterisiren wurde sie in bekannter Weise durch das Chlorid hindurch in das *Amid* verwandelt. Diese Verbindung, welche aus Lösungsmitteln sich gern als Oel abscheidet, wurde durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt und schmolz dann bei 63—64°.

0,1320 g gaben 0,3432 CO_2 und 0,1342 H_2O .

0,1108 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 19,5° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{19}NO$	
C	70,91	70,91
H	11,34	11,39
N	8,30	8,60

Nitril, $C_9H_{17}CN$.

Diese dem Menthonitril isomere Verbindung, die sich auch direct aus Tetrahydrocarvoxim gewinnen lässt⁸⁾, entsteht aus

⁷⁾ Diese Annalen **312**, 204.

⁸⁾ Diese Annalen **277**, 159.

dem Amid durch Wasserentziehung mit Phosphorpentoxyd und siedet zwischen 99° und 100° unter 12 mm Druck.

0,2324 g gaben 0,6752 CO_2 und 0,2306 H_2O .

0,0900 g „ 7,9 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$	
C	79,36	79,24
H	11,35	11,12
N	9,28	9,93

Durch Reduction in alkoholischer Lösung mit Natrium wurde das Nitril in eine bei $89\text{--}90^{\circ}$ unter 12 mm Druck siedende Base übergeführt. Durch Umsetzung mit salpetriger Säure entsteht aus dieser ein Alkohol, welcher einen scharfen, unangenehmen Geruch besitzt, der gar nicht an den des Menthocitronellols erinnert⁹⁾.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;

von *O. Wallach*.

[Fünfundfünfzigste Abhandlung.]

Ueber Verbindungen der Thujonreihe¹⁾.

Vor einigen Jahren habe ich nachgewiesen, dass das Thujon, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein isomeres Keton, das Isothujon, verwandelt wird, welches seinerseits durch Reduction in ein mit Menthon und Tetrahydrocarvon isomeres Keton, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, — das Thujamenthon — überführbar ist. Zuletzt habe ich eine kurze vorläufige

⁹⁾ Diese Annalen **296**, 129.

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Annalen **272**, 109; **275**, 164; **277**, 159; **279**, 384; **286**, 91, 101; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 33, 1958; **30**, 423.