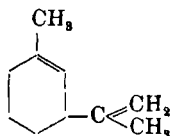


# Über vom natürlichen Sylvestren abgeleitete Verbindungen;

von *W. N. Haworth*, *W. H. Perkin jun.* und *O. Wallach*.

[Eingelaufen am 31. Mai 1913.]

Für das natürlich vorkommende, optisch aktive (rechtsdrehende) *Sylvestren*,  $C_{10}H_{16}$ , und für das aus dem Carvon synthetisch dargestellte optisch inaktive *Carvestren* nimmt Baeyer chemische Identität an und er stellt für die Kohlenwasserstoffe die Konstitutionsformel



auf<sup>1)</sup>, der gemäß das *Sylvestren* als das *Limonen* und das *Carvestren* als das *Dipenten* der *Meta-Reihe* anzusprechen ist.

Daß das Sylvestren sich wirklich vom Meta-Cymol ableitet, konnte nach den Untersuchungen Baeyers keinem Zweifel mehr unterliegen. Ob die Lage der Äthylenbindungen aber der Annahme Baeyers wirklich entspricht, kann nicht als festgestellt gelten. Der Beweisführung stellen sich schon deshalb erhebliche Schwierigkeiten entgegen, weil in den natürlich vorkommenden Rohölen das Sylvestren immer mit gleichsiedenden Kohlenwasserstoffen vergesellschaftet ist. Man kann also das natürliche Sylvestren zwecks der Untersuchung nicht rein isolieren, ist vielmehr darauf angewiesen, das Terpen in Form des von Atterberg entdeckten<sup>2)</sup>, bei 72° schmelzenden Dihydrochlorids,  $C_{10}H_{16}.2HCl$ , abzuscheiden und daraus nach einer der üblichen Methoden<sup>3)</sup> wieder zu regenerieren. Dabei erhält man, wie Wallach gezeigt

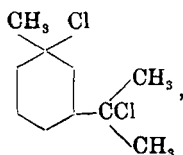
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3488, 3491 (1894); 31, 1405 (1898).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1202 (1877).

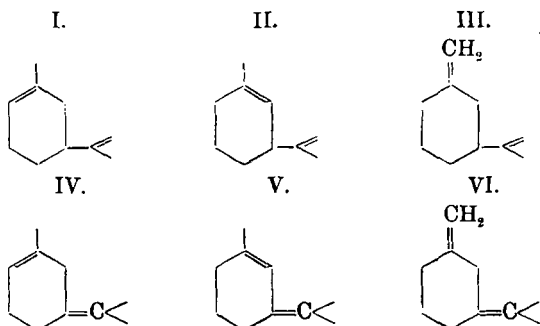
<sup>3)</sup> Wallach, Terpene und Campher S. 113.

hat<sup>1)</sup>, ein stark rechtsdrehendes Terpen, das man, seinem Verhalten nach, alle Ursache hatte als mit dem natürlichen Ausgangskohlenwasserstoff identisch anzusprechen.

Gibt man nun dem *Sylvestrendihydrochlorid* die Formel<sup>2)</sup>



so erkennt man, daß sich (auch wenn die Möglichkeit weiterer Bindungsverschiebungen unberücksichtigt bleibt) durch Chlorwasserstoffabspaltung daraus immerhin *sechs verschiedene* Kohlenwasserstoffe ableiten lassen, nämlich



Für das *aktive* Sylvestren kommen die Formeln IV, V, VI aber von vornherein nicht in Betracht, weil Verbindungen, die diesen Formeln entsprechen, *optisch inaktiv* sein müßten. Es mag hier auch gleich hervor- gehoben werden, daß man auch Formel III auf Grund der am Sylvestren beobachteten Eigenschaften als sehr unwahrscheinlich bezeichnen kann, und daß daher wesentlich zwischen Formel I oder II die Entscheidung zu treffen ist.

Die Beschaffung sylvestrenhaltigen Materials stieß

<sup>1)</sup> Diese Annalen **239**, 28 (1887).

<sup>2)</sup> Vgl. Journ. Chem. Soc. Tr., Perkin und Tattersall **91**, 408 (1907); Fischer und Perkin **93**, 1888 (1908). Perkin, Proc. **1910**, 26, 97.

früher auf Schwierigkeiten und die Abscheidung etwas größerer Mengen reinen Sylvestrendihydrochlorids war eine recht langwierige Arbeit, die Wochen und Monate in Anspruch nahm. Daher mußten seinerzeit die Untersuchungen mit verhältnismäßig recht kleinen Substanzmengen durchgeführt werden, wodurch wieder bedingt war, daß das etwaige Auftreten von Isomeren bei den durchgeführten Abwandlungen des Sylvestrendihydrochlorids der Aufmerksamkeit leicht entgehen konnte. Neuerdings haben nun Schimmel & Co. fabrikmäßig Sylvestrendihydrochlorid in etwas größerem Maßstab bereitet und für eine erneute wissenschaftliche Untersuchung gütigst zur Verfügung gestellt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, hier besonders dafür zu danken, da ohne jene Beihilfe die Durchführung der nachstehenden Versuchsreihen nicht möglich gewesen wäre. Diese knüpfen an ältere Wallachs an, nach denen man Terpendihydrochloride auf geeignetem Wege zu Kohlenwasserstoffen (Terpen), ungesättigten einatomigen Alkoholen (Terpineol) und zu Glykolen (Terpin) abwandeln kann.

#### A. Sylvestren aus Sylvestrendihydrochlorid (Schmelzpt. 72°).

Wallach hat seinerzeit (a. a. O.) durch Chlorwasserstoff Abspaltung aus dem Chlorid reines Sylvestren herzustellen gesucht. Ein Präparat von ganz einheitlichem Siedepunkt wurde dabei nicht erhalten. Erst als eine größere Menge Chlorid (300 g) zur Verarbeitung kam<sup>1)</sup>, gelang es durch fortgesetzte fraktionierte Destillation ein Präparat von folgenden Eigenschaften zu isolieren: Siedep. 175—176°,  $d_{20} = 0,848$ ,  $n_D = 1,47573$ ,  $[\alpha]_D = +66,32$ ; Siedepunkt, Dichte und Brechungsexponent stimmten für dies Präparat so gut mit den entsprechenden physikalischen Konstanten des Limonens überein, daß das Sylvestren der Limonengruppe der Terpene zugerechnet

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen 230, 243 (1885); 239, 28 (1887); 245, 198 (1888); 252, 149 (1889).

werden durfte. Die *höher siedenden* Anteile des aus dem Chlorid regenerierten Kohlenwasserstoffs *fanden damals keine Berücksichtigung*. Seitdem ist man zu der Überzeugung gekommen, daß wohl nie ganz einheitliche, ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten werden, wenn unter den eingehaltenen Bildungsbedingungen die Entstehung von Isomeren überhaupt möglich ist. Das hat sich namentlich auch bei näherer Untersuchung der Produkte gezeigt, die bei der Halogenwasserstoffabspaltung aus *Dipenten-* und *Terpinen-*dihalogeniden auftreten. Heute darf man a priori schließen, daß auch aus *Sylvestrendihydrochlorid* bei der Salzsäureentziehung kein einheitlicher Kohlenwasserstoff entstehen wird und das um so weniger, als bei den *meta*-Verbindungen die Möglichkeit der Bildung von Isomeren gegenüber den in der *para*-Reihe möglichen Fällen noch anwächst.

Durch eine neuerliche Untersuchung konnte nun auch ganz sichergestellt werden, daß das aus Sylvestrendihydrochlorid regenerierte Terpen  $C_{10}H_{16}$  *nicht einheitlich* ist, sondern aus einem Gemisch von mindestens zwei Kohlenwasserstoffen besteht, die man durch genügend häufige fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck partiell trennen kann.

Das Dihydrochlorid (Schmelzp.  $72^{\circ}$ ) wurde durch vorsichtiges Erwärmen mit Dimethylanilin zerlegt, der entstandene Kohlenwasserstoff mit Dampf abgeblasen, das Destillat zur Entfernung mitgerissener Base mit kalter verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser und Kalilauge geschüttelt und schließlich über Natrium unter Anwendung eines Destillationsaufsatzes fraktioniert destilliert. Nach der dritten Destillation siedete die erste Fraktion bei  $174\text{--}176^{\circ}$  und zeigte im Dezimeterrohr  $\alpha_D = +66,05^{\circ}$ . Bei weiter fortgesetzter Fraktionierung stieg die Drehungsintensität der ersten Fraktion an und erreichte nach zehnmaliger Destillation den Wert  $[\alpha]_D = +83,18$  bei  $18^{\circ}$ . Diese Fraktion zeigte außerdem folgende Eigenschaften:

Siedep.  $175^{\circ}$  unter 751 mm,  $d_{18} = 0,8479$ ,  $n_D = 1,4760$

$M = 45,24$  (ber. für  $C_{10}H_{16}$   $^{\circ} = 45,24$ ).

Diese Werte<sup>1)</sup> entsprechen also ganz genau den früher ermittelten (s. o.), abgesehen von der etwas höher gefundenen Rotation. Es ist aber zu bemerken, daß die Drehung des Kohlenwasserstoffs seinerzeit nur in Chloroformlösung bestimmt ist, jetzt mit dem unverdünnten Kohlenwasserstoff.

Die früher vernachlässigten *höher siedenden* Anteile des Kohlenwasserstoffs wurden nun auch einer Untersuchung unterworfen und bei der fraktionierten Destillation daraus ein unter 755 mm zwischen  $182$ — $184^{\circ}$  siedender Anteil isoliert. Daß diese Fraktion aus reinem Kohlenwasserstoff bestand, ergab die Analyse:

0,1587 g gaben 0,5716  $CO_2$  und 0,1692  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,2	87,9
H	11,8	11,8

Die physikalischen Eigenschaften dieser *höher siedenden* Fraktion waren folgende:

$d_{17} = 0,870$ ,  $n_D = 1,4896$ ,  $M = 45,16$ ,  $[\alpha]_D = + 45,42$ .

Diese Fraktion gab beim Behandeln mit Eisessig-Salzsäure reichlich Sylvestrendihydrochlorid vom Schmelzpunkt  $72^{\circ}$ , verharzte aber schnell an der Luft und wurde beim Erhitzen mit Natrium von diesem angegriffen.

Vielleicht liegt ein dem *Terpinolen*<sup>2)</sup> entsprechender Kohlenwasserstoff von der oben gegebenen Formel IV oder V vor. Da eine solche Sylvestrenmodifikation

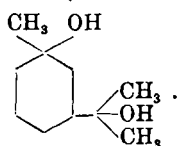
<sup>1)</sup> Das Sylvestren, dessen Konstanten kürzlich von Auwers bestimmt sind (Zeitschr. f. prakt. Chem. N. F. 82, 105 (1910), war wohl schwerlich ganz einheitlich. Die Tatsache, daß das Präparat glatt in das Dibromid zurückzuführen war, darf nicht als Kriterium der Reinheit betrachtet werden, denn die sechs verschiedenen, oben formulierten Terpene werden mit Halogenwasserstoff alle leicht dasselbe Dihalogenid liefern können.

<sup>2)</sup> Für ein neuerdings nach der Vorschrift von Baeyer dargestelltes Terpinolen [Ber. d. d. chem. Ges. 27, 448 (1894)] wurde ermittelt: Siedep.  $184^{\circ}$ ,  $d_{16} = 0,873$ ,  $n_D = 1,4757$ .

optisch inaktiv sein und höhere Molekularrefraktion zeigen müßte, wäre allerdings noch eine starke Beimengung von einer anderen Modifikation (II oder I) anzunehmen.

Es sei hier eingeschaltet, daß der Versuch gemacht wurde, zu einem einheitlicheren Sylvestren durch Wasserabspaltung aus dem Sylveterpin oder Sylveterpineol zu gelangen, daß diese Versuche aber nicht günstig verliefen. Denn die hydroxylhaltigen Derivate des Sylvestrens zeigen die Neigung ein *Oxyd* (*Cineol*) zu bilden, das sich dem Kohlenwasserstoff beimengt, sehr ähnlich siedet und daher durch Destillation davon nicht zu trennen ist und die physikalischen Eigenschaften stark beeinflusst.<sup>1)</sup> Interessante Resultate wurden bei allerdings noch nicht genügend abgerundeten Versuchen erhalten, dem *Sylveterpineol* durch *Oxalsäure* Wasser zu entziehen. Dabei entsteht ein an der Luft schnell verharzendes, nur noch schwach aktives Produkt, das wahrscheinlich ein *Sylveterpinolen* enthält.

### B. $\alpha$ - und $\beta$ -Sylveterpin,



Bei der Umsetzung von Sylvestrendihydrochlorid mit wäßrigem Kali entsteht, wie schon vor längerer Zeit mitgeteilt wurde<sup>2)</sup>, neben einem ungesättigten Alkohol (Sylveterpineol) ein Terpin  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ . Früher ist diese Verbindung nur in einer bei  $136^\circ$  schmelzenden Form isoliert worden. Es hat sich nachweisen lassen, daß gleichzeitig sich auch immer eine niedriger schmelzende viel löslichere Modifikation bildet. Man erhält sie, wenn

<sup>1)</sup> Ein (*d,l*)-*m*-Cineol haben auch Perkin und Tattersall bei ihren Versuchen zur Synthese von Carvestren bereits in Händen gehabt. [Journ. chem. Soc. Tr. 91, 485, 503 (1907)].

<sup>2)</sup> Wallach, diese Annalen 357, 73 (1907).

man das nach dem a. a. O. beschriebenen Verfahren gewonnene Rohterpin, das zunächst zwischen 50—60° schmilzt und unter 16 mm bei 144° siedet<sup>1)</sup>, in Benzol löst und fraktioniert mit Ligroin fällt. Zunächst fällt die hochschmelzende  $\alpha$ -Terpinmodifikation aus, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren auf 137—138° gebracht werden kann. Diese Verbindung ist rechtsdrehend und zeigt in Chloroformlösung  $[\alpha]_D = +27,74^\circ$ . Sie sublimiert leicht, schon bei Wasserbadtemperatur. Die in den ligroinhaltigen Laugen befindliche zweite,  $\beta$ -Terpinmodifikation ist sehr schwer rein zu erhalten und von hartnäckig anhaftenden, klebrigen Bestandteilen zu befreien. Nach möglichster Entfernung der  $\alpha$ -Modifikation schmilzt die  $\beta$ -Form zwischen 70—75°. An verschiedenen Präparaten wurde beobachtet  $[\alpha]_D = +20,93^\circ$  (in Chloroform) und  $[\alpha]_D = +18,48^\circ$  (in Methylalkohol).

Beide Terpinmodifikationen entstehen auch, wenn man das ungesättigte Sylveterpineol,  $C_{10}H_{17}OH$ , einige Tage mit kalter verdünnter Schwefelsäure schüttelt.

8 g Sylveterpineol wurden bei einem Versuch mit 6 g Schwefelsäure und 600 ccm Wasser einige Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann mit Soda unter Abkühlung neutralisiert, nicht angegriffenes Terpeneol durch Dampf abgeblasen und der Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine sirupöse Masse, die nach dem Anreiben mit Ligroin leicht erstarrt und aus der auf die erstbeschriebene Weise sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Sylveterpin isoliert werden kann.

Die Sylvestrenverbindungen, die als cis- und trans-Formen zu betrachten sind, zeigen also dasselbe Verhalten wie die Verbindungen der para-Reihe<sup>2)</sup> und müssen als die *aktiven* Formen der Carvestrenterpine aufgefaßt werden, die seinerzeit von Perkin und Tatter-

<sup>1)</sup> Die destillierte Masse erstarrt bei etwa 90°.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Annalen 350, 154, 155 (1908); 360, 101 (1908).

sall aus Dihydrocarvestrenol<sup>1)</sup> und von Fisher und Perkin<sup>2)</sup> aus Dihydro-iso-carvestrenol mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurden und von denen die *cis*-Form bei 90° und die schon von v. Baeyer<sup>3)</sup> aus Carvestrendihydrobromid dargestellte *trans*-Form bei 126 bis 127° schmilzt.

6 g  $\alpha$ -Sylveterpin wurden an gut wirkendem Kühler  $\frac{1}{4}$  Stunde mit 3prozentiger Permanganatlösung (7,4 MnO<sub>4</sub>K und 220 H<sub>2</sub>O) gekocht und die entstandenen flüchtigen Produkte dann abdestilliert. Das erste Destillat gab sehr deutlich die Jodoformreaktion und lieferte in Berührung mit Phenylsemicarbazid ein bei 154—155° schmelzendes *Phenylsemicarbazon*. Damit ist bewiesen, daß bei der Oxydation aus dem Terpinmolekül *Aceton* abgespalten worden ist. Von den nicht erfolgreichen Versuchen vom Sylveterpin aus durch Wasserabspaltung zu reinem Sylvestren zu kommen, war oben schon die Rede.

### C. Sylveterpineol (Sylvestrol), C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OH.

Diese Verbindung, die neben Sylveterpin und etwa 5 Proz. Kohlenwasserstoff beim Schütteln von Sylvestrendihydrochlorid mit wäßrigem Kali als Hauptprodukt entsteht<sup>4)</sup>, siedet bei 214° und ist rechtsdrehend.  $[\alpha]_D = +45,9^\circ$ . Durch Oxydation mit verdünntem Permanganat läßt sich aus dem ungesättigten Alkohol, wie a. a. O. schon mitgeteilt wurde, ein *Glycerol* gewinnen, das bis dahin nur sirupös erhalten wurde. Beim Anreiben mit Ligroin und Stehen im Exsiccator wird die Verbindung zum Teil krystallinisch. Die von den öligen Anteilen durch Absaugen auf porösem Ton befreite feste Masse läßt sich aus Ligroin unter Zusatz von etwas Essigester umkrystallisieren und schmilzt dann bei 105°.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. Tr. 91, 501 (1907).

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. Tr. 93, 1889 (1908).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3490 (1894).

<sup>4)</sup> Vgl. diese Annalen 357, 74 (1907).



0,1170 g gaben 0,2740 CO<sub>2</sub> und 0,1130 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	63,77	63,79
H	10,72	10,96

Es muß vorläufig unentschieden bleiben, ob das flüssige und das feste Glycerol stereoisomere Formen derselben Verbindung sind, oder ob sie sich von isomeren Terpeneolen ableiten. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Rohglycerol neben etwas Keton (Semicarbazon Schmelzp. 190—192°) von menthonartigem Geruch einen gegen 177° siedenden, cymolartig riechenden Kohlenwasserstoff, der wohl zweifellos meta-Cymol ist.

Neben dem Glycerol treten bei der Oxydation des Sylveterpineols mit Permanganat andere Produkte auf, die einer etwas eingehenderen Besprechung bedürfen, da sie geeignet sind, auf die Konstitution des Terpeneols Licht zu werfen.

Sylveterpineol wurde in Portionen von 6 g bei 0° mit 8,2 g Permanganat, gelöst in 300 g Wasser, unter Zugabe von Eisstücken durchgeschüttelt. Die Oxydation ist nach etwa einer Stunde beendet. Die filtrierte, mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (A) wurde mit Ammoniumsulfat ausgesalzen und mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Äthers hinterblieb ein Öl<sup>1)</sup>, das unter gewöhnlichem Druck bei 185—190° siedete und einen an Campher und Cyclohexanon erinnernden Geruch besaß.

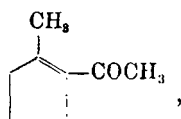
0,1002 g gaben 0,2836 CO<sub>2</sub> und 0,0917 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	Gef.
C	77,4	77,3
H	9,7	10,1

Das in Alkohol schwerlösliche Semicarbazon der Verbindung schmolz bei 220°.

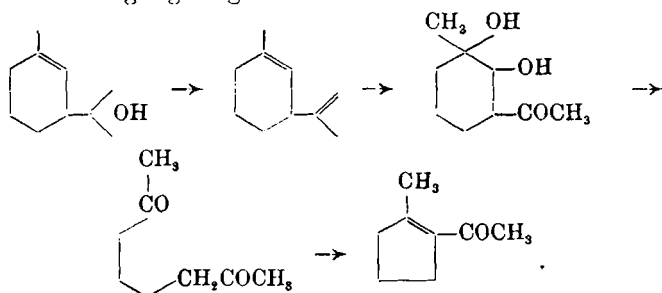
Die Vermutung, daß in dem Keton  $\Delta^1$ -1-Methyl-2-acetylcyclopenten,

<sup>1)</sup> Beim Verdunsten des Äthers wurde das Auftreten niedrig schmelzender Krystallflocken beobachtet, deren Menge zur Untersuchung nicht ausreichte.



vorliegt, wird wesentlich durch die Tatsache gestützt, daß das *Semicarbazon* dieser auf anderem, synthetischen, Wege hergestellten Substanz und das der obigen Verbindung denselben Schmelzpunkt zeigen und daß beim Vermischen der beiden Semicarbazone eine Schmelzpunktsdepression nicht beobachtet werden konnte.

Die Bildung des Methylacetylcyclopentens läßt auf vorherige Entstehung von *Diacetylbutan* schließen, das unter Selbstkondensation jene Verbindung liefern kann.<sup>1)</sup> Wenn man im Sylveterpineol die Äthylenbindung in Stellung  $\Delta^1$  annimmt, so kann man sich von dem ganzen Vorgang folgendes Bild machen:



In den alkalischen, durch Ausschütteln mit Chloroform von dem oben erwähnten Glycerol befreiten Laugen befinden sich noch andere Produkte, von denen es einstweilen gelungen ist zwei zu isolieren, nämlich eine Säure (*Dioxyketosäure* (?)) und ein *Ketolacton*.

Der alkalische Rückstand von dem Dampfdestillat (A) wurde zuerst im Hagemannschen Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen, um neutrale Substanzen zu entfernen, dann mit Salzsäure angesäuert und weiter in demselben Apparat mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen wurde die ätherische Lösung abgedampft und

<sup>1)</sup> Siehe Marshall und Perkin, Journ. Chem. Soc. Trans. 57, 242 (1890).

der gelbe sirupöse Rückstand 2 Stunden auf 100° erhitzt, um soviel als möglich von der augenscheinlich vorhandenen Hydroxyketosäure in das zugehörige Lacton zu verwandeln. Dann wurde die ätherische Lösung des Produkts, um freie Säure zu entfernen, mit Sodalösung ausgeschüttelt, über Pottasche getrocknet und nach Entfernung des Äthers fraktioniert.

Das zum größten Teil unter 10 mm bei 175° siedende Produkt gab folgende Analysenresultate:

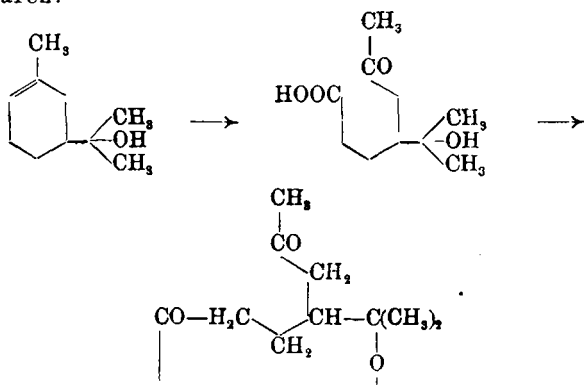
0,1077 g gaben 0,2570 CO<sub>2</sub> und 0,0874 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	65,2	65,1
H	8,7	9,0

Titration: 0,1434 g wurden in überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure zurücktitriert. Es wurde 0,0316 Natron verbraucht, während für die Absättigung des Ketolactons 0,0312 g erforderlich sein würden.

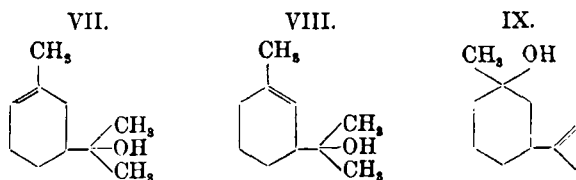
Die Anwesenheit der Acetylgruppe in dem Lacton wurde durch die Jodoformreaktion nachgewiesen.

Der Übergang eines Sylveterpineols C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OH in ein Ketolacton C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> würde seine vollständige Analogie in der bekannten entsprechenden Abwandlung des gewöhnlichen Terpeneols finden<sup>1)</sup> und ließe sich unter der Annahme, daß im Sylveterpineol neben  $\Delta^1$ - auch  $\Delta^8$ -*m*-Menthenol-8 enthalten ist, durch die Reaktionsfolge erklären:



<sup>1)</sup> Diese Annalen 275, 153 (1893).

Man käme nach den vorstehend mitgeteilten Beobachtungen zu dem Resultat, daß das Sylveterpineol ein Gemisch der beiden bindungsisomeren Formen VII und VIII vorstellt, denen vielleicht (?) in sehr geringer Menge



auch noch etwas von IX beigemischt sein könnte.

Bei der Reduktion eines Gemisches von I und II ist ein *einheitliches Dihydrosylveterpineol* zu erwarten. Daher ist die weitere Untersuchung auf diese Verbindung übertragen (s. unten).

#### *Abbau vom Sylveterpineol zu m-Cymol.*

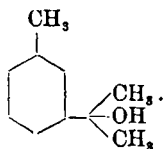
Die Zugehörigkeit des Sylveterpineols zur m-Cymolreihe konnte durch folgenden sehr einfachen Versuch dargelegt werden.

10 g Sylveterpineol wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit 3,3 ccm Brom versetzt. Dann wurde auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten begann eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung, die nach etwa einer Stunde ziemlich beendet schien. Es wurde aber noch einige Stunden weiter gekocht, dann mit Alkali neutralisiert und mit Wasserdampf der Kolbeninhalt so lange abgeblasen, als das übergehende Öl leichter als Wasser war. Das vom Destillat abgehobene Öl wurde dann bei 0° mit Permanganat bis zum Bestehenbleiben der Farbe geschüttelt, wieder mit Dampf abdestilliert und das übergegangene, vom Wasser getrennte Produkt über metallischem Natrium destilliert.

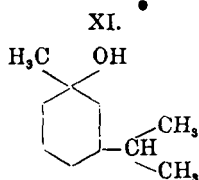
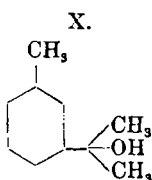
Es wurden 5,8 g eines zwischen 175—176° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten, der bei der Oxydation unter

den von Wallach angegebenen Bedingungen<sup>1)</sup> *m*-Oxyisopropylbenzoesäure vom Schmelzp. 123—124° lieferte, also aus *m*-Cymol bestand.

#### D. Dihydrosylveterpineol,



Schon an anderer Stelle ist mitgeteilt<sup>2)</sup>, daß Sylvesterpineol sich bei Gegenwart von Palladium zu einem *meta*-Menthanol reduzieren läßt, dem nur Formel X oder XI zukommen kann, falls die oben angenommene Formel für



Sylvestrendihydrochlorid richtig ist. Dies Dihydrosylveterpineol ist *rechtsdrehend*,  $[\alpha]_D = +10,35^\circ$ . Die folgenden Versuche, an denen sich Hr. Dr. Walther Ost mit Eifer und Geschick beteiligt hat, liefern den sicheren *analytischen* und *synthetischen* Beweis dafür, daß dem Dihydrosylveterpineol Formel X zukommt und daß es mithin wohl strukturidentisch ist mit dem von Perkin und Tattersall<sup>3)</sup> aus Hexahydro-*m*-toluylsäureester synthetisierten *inaktiven* Präparat. Beimengungen von XI sind allerdings nicht ganz ausgeschlossen, können aber keinen größeren Betrag haben.

#### *Oxydation des Dihydrosylveterpineols mit Chromsäure.*

Versuche, Dihydrosylveterpineol ohne Anwendung eines Lösungsmittels mit Chromsäure und Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Diese Annalen 275, 159 (1893).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 381, 60 (1911).

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. Trans. 87, 1102 (1905).

zu oxydieren, hatten kein günstiges Resultat. Die Schwefelsäure wirkt auf den Alkohol Wasser abspaltend unter Entstehung von *Sylvestren*,  $C_{10}H_{18}$ , ehe die Oxydation eingreift, und der Kohlenwasserstoff ist gegen Chromsäure sehr beständig. Dagegen führte folgendes Verfahren zum Ziel. Der gesättigte Alkohol  $C_{10}H_{19}OH$  wurde in Portionen zu je 3 g in 10 ccm Eisessig gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt und in die heiße Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von 6 g Chromtrioxyd in 3 g Wasser eingetragen. Jeder Tropfen bewirkt eine lebhaftere Reaktion und die Masse kommt ins Sieden, so daß die künstliche Wärmezufuhr abgestellt werden kann. Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Man verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Soda und destilliert mit Dampf. Es geht ein ketonhaltiges Öl über, das an Semicarbazid geht. Die Menge des direkt ausgeschiedenen Semicarbazons beträgt auf 3 g angewandten Alkohol etwa 0,8—1 g. Im ganzen wurden auf diese Weise 15 g rohes Semicarbazon dargestellt. Dies Rohprodukt besteht aus einem *Gemenge*, das auffallend löslich in Wasser ist. Augenscheinlich wird hier ein schwerer lösliches Semicarbazon durch Anwesenheit eines leicht löslichen *in seiner Löslichkeit stark beeinflusst*.<sup>1)</sup> Regeneriert man aus dem Semicarbazon das Keton, so erhält man natürlich auch kein einheitliches Produkt. Die zwischen 170—172° siedenden, besonders aufgefangenen Anteile enthielten neben gesättigter ungesättigte Substanz, die mit Permanganat fortoxydiert wurde. Das nun hinterbleibende Keton gab jetzt ein viel schwerer lösliches Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Äther bei 186° schmolz.

0,1993 g gaben 0,4133  $CO_2$  und 0,1596  $H_2O$ .

Ber. für  $C_7H_{12}NNHCONH_2$

Gef.

C

56,76

56,51

H

8,94

8,96

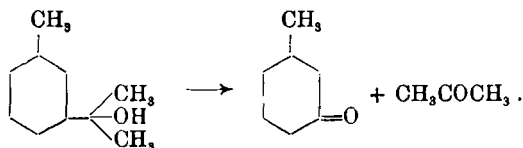
<sup>1)</sup> Diese starke Abweichung in der beobachteten Löslichkeit führte anfangs zu der Ansicht, daß keines der bekannten Methylcyclohexanone vorliegen könne.

Es lag also ein Keton  $C_7H_{12}O$ , und zwar *i*-1,3-Methylhexanon vor, denn eine Mischung des Semicarbazon<sup>1)</sup> dieses Ketons mit dem eben beschriebenen gab keine Schmelzpunktsdepression. Ebenso erwies sich die schwer lösliche, durch Umsetzung mit Benzaldehyd leicht zu erhaltende Dibenzylylidenverbindung des erhaltenen Ketons (Schmelzp. 118°) mit dem Dibenzylyliden-*i*-1,3-methylcyclohexanon<sup>2)</sup> völlig identisch und das Entsprechende gilt von dem bei 186° schmelzenden Phenylsemicarbazon, dessen Entstehung aus dem als Oxydationsprodukt gewonnenen Keton sehr leicht erfolgt und das sich besser reinigen läßt als das gewöhnliche Semicarbazon. Auch diese Verbindung wurde analysiert.

0,1733 g gaben 0,4340  $CO_2$  und 0,1196  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{14}H_{19}N_3O$	Gef.
C	68,52	68,36
H	7,81	7,72

Damit ist ganz sichergestellt, daß aus dem *aktiven* Dihydrosylveterpineol (s. oben) bei der Oxydation *inaktives* 1,3-Methylcyclohexanon entsteht. Daneben bildet sich *Aceton*, wie sich durch die mit den ersten (nach der Oxydation gewonnenen) Destillationsanteilen vorgenommene Prüfung, die Jodoformreaktion ergab, leicht nachweisen ließ. Die Entstehung der aufgefundenen Oxydationsprodukte ist aber nur verständlich, wenn dem Dihydrosylveterpineol die obige Formel (X) zukommt. Der Abbau verläuft nach dem Schema:

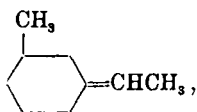


<sup>1)</sup> Vgl. W. H. Perkin, Zentralbl. 1905 II, 768.

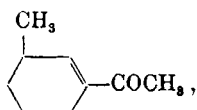
<sup>2)</sup> Der Schmelzpunkt ist von Einhorn, diese Annalen 295, 184 (1897) mit 121–122° etwas zu hoch angegeben.

*Synthese von d-(1)-Dihydrosylveterpineol.*

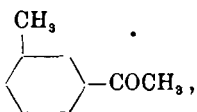
Aus aktivem 1,3-Methylcyclohexanon (aus Pulegon) wurde nach der früher beschriebenen<sup>1)</sup> Methode 1,3-Cyclo-methylhexenäthan,



bereitet, und aus dem Kohlenwasserstoff durch das Nitrosochlorid hindurch das ungesättigte Keton,



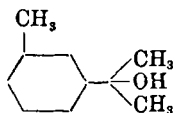
gewonnen. Durch Wasserstoff bei Anwesenheit von kolloidalem Palladium ließ sich das ungesättigte Keton leicht in das 1,3-Methylacetylcyclohexan,



überführen, das auch schon von Haworth und Wallach<sup>2)</sup> durch direkte Reduktion des oben erwähnten Nitrosochlorids dargestellt, aber damals noch nicht genauer charakterisiert worden ist. Folgende Konstanten des gesättigten Ketons wurden jetzt festgelegt:

Siedep. 199–202°,  $d_{19} = 0,912$ ,  $n_D = 1,4517$  bei 19°,  $M = 41,39$  (ber. 41,61).

Das reine 1,3-Methylacetylcyclohexan wurde nunmehr durch Behandlung mit Magnesiumjodmethyl in bekannter Weise in den tertiären Alkohol



<sup>1)</sup> Diese Annalen 360, 51 (1908).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 389, 193 (1912).



übergeführt. Der Alkohol hat einen von Dihydrosylveterpineol nicht zu unterscheidenden Geruch und zeigt folgende Eigenschaften:

Siedep. 206—209°,  $d_{20} = 0,9100$ ,  $n_D = 1,4663$  bei 20°,  $[\alpha]_D = +1,96^\circ$   
(in Methylalkohol).

	Ber. für $C_{10}H_{19}OH$	Gef.
M	47,55	47,50
0,1938 g gaben 0,5440 $CO_2$ und 0,2205 $H_2O$ .		
	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,85	76,56
H	12,91	12,73

Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften des synthetischen Alkohols  $C_{10}H_{19}OH$  mit den für Dihydrosylveterpineol ermittelten<sup>1)</sup>, so findet sich vollständige Übereinstimmung bis auf die bei dem synthetischen Alkohol etwas geringere Intensität des Drehungsvermögens. Eine kleine Abweichung zeigen auch die entsprechenden *Phenylurethane*.

Das Phenylurethan des Dihydrosylveterpineols aus Sylveterpineol schmilzt bei 77° und zeigt (in Äther)  $[\alpha]_D = +12,85$ .

Das Phenylurethan des synthetischen Dihydrosylveterpineols ähnelt dem anderen zwar zum Verwecheln, schmilzt aber bei 82—83°.

Die Ursache für die beobachteten Abweichungen wird sogleich deutlich werden. Zunächst ist hervorzuheben, daß das *chemische Verhalten* des aus Methylcyclohexanon *synthetisierten* Alkohols dem des Dihydrosylveterpineols vollkommen entspricht. Bei der Oxydation der Verbindung mit Chromsäure unter den erst angegebenen Bedingungen wurde *Aceton* erhalten und *1,3-Methylcyclohexanon*, in diesem Fall aber in der optisch *aktiven Modifikation*. Schmelzpunkt des *Phenylsemicarbazons* 169°<sup>2)</sup>, Schmelzpunkt der *Dibenzylidenverbindung* 127°.<sup>3)</sup>

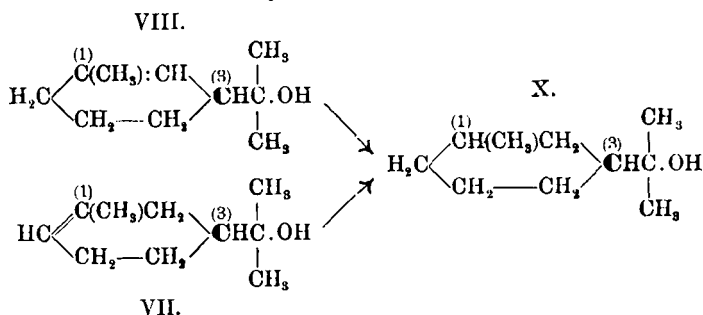
<sup>1)</sup> Siehe oben und diese *Annalen* 381, 61 (1911).

<sup>2)</sup> Siehe Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3181 (1904).

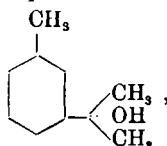
<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1597 (1896).

Die im ersten Augenblick etwas überraschende Tatsache, daß aus dem stark *aktiven* aus Sylvestrol dargestellten Dihydrosylveterpineol beim Abbau *inaktives* 1,3-Methylcyclohexanon erhalten wird, beim Abbau des *schwächer* aktiven *synthetischen* Alkohols aber *aktives* Keton, wird bei näherer Betrachtung erklärlich und zugleich zu einer *starken Stütze der für das Sylveterpineol aufgestellten Konstitutionsformel*.

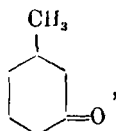
Das Silveterpineol (Formel VII und VIII) enthält in seinen Komponenten nur *ein* asymmetrisches Kohlenstoffatom, nämlich ( $C_3$ ):



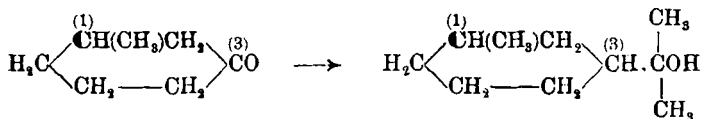
das auch bei der Reduktion zu Dihydrosylveterpineol (X) erhalten bleibt. Das Kohlenstoffatom (1) ist im *Sylvesterpineol* dagegen *kein* asymmetrisches, kann daher, obgleich es bei der Reduktion des ungesättigten Alkohols zum gesättigten zu einem asymmetrischen wird, die Rotation des Reduktionsprodukts nicht beeinflussen. Daraus folgt, daß im Dihydrosylveterpineol aus Sylvesterpineol,



das Rotationsvermögen auch *nur* durch Kohlenstoffatom (3) bedingt wird. Man kann den Alkohol daher bestimmter als *d*-(3)-*Dihydrosylveterpineol* bezeichnen. Die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms (3) wird nun durch Abbau zum 1,3-Methylcyclohexanon,



vernichtet: daher bekommt man bei der Oxydation *inaktives* Keton. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man zwecks der Synthese vom *aktiven* 1,3-Methylcyclohexanon ausgeht. In diesem beruht die Aktivität auf Vorhandensein von asymmetrischem C<sub>1</sub>, während C<sub>3</sub> nicht asymmetrisch ist. Das aus dem 1,3-Keton synthetisierte d-(1)-Dihydrosylveterpineol,



muß also notwendig ein *Stereoisomeres* des aus Sylvestren dargestellten sein, auch muß es beim Abbau wieder *aktives* 1,3-Methylcyclohexanon geben, da weder bei den synthetischen noch bei den Abbaureaktionen die Funktion von C<sub>1</sub> verändert wird. So ist die Ursache, weshalb zwischen den beiden Dihydrosylveterpineolen kleine Verschiedenheiten im optischen Verhalten und in den Schmelzpunkten der Derivate bestehen, vollkommen durchsichtig geworden, und die in der vorstehenden Experimentaluntersuchung gestellte Aufgabe scheint in völlig befriedigender Weise gelöst.

Universität St. Andrews, Göttingen und Manchester 1913.