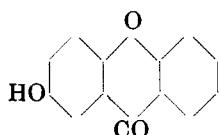


β -Resorcylsäure und das Hydrochinon kein Euxanthon liefern, wollen wir nicht als Argument gegen die Formel I. ins Feld führen, da immerhin die Möglichkeit vorhanden ist, dass das Hydrochinon nicht so leicht wie das Resorcin die Xanthoncondensation eingehet. In der That erhielten wir bei der Destillation der Salicylsäure mit Hydrochinon in geringerer Menge als beim Resorcin einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, der über 320° schmilzt und in Natronlauge mit gelber Farbe löslich ist. Trotzdem die Analyse einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt ergab (Gefunden C = 74.73, H = 4.31 pCt.; berechnet C = 73.58, H = 3.77 pCt.), glauben wir doch diese Verbindung als 2-Monoxyxanthon



ansprechen zu dürfen.

Bern, Universitätslaboratorium.

636. O. Wallach: Ueber Derivate des Carvol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 14. December.)

Das durch Reduction des Nitrosopinen, $C_{10}H_{15}NO$, entstehende Pinylamin, $C_{10}H_{15}NH_2$, lässt sich durch Ammoniakabspaltung in Cymol überführen, und diese Reaction zeigt, wie nahe Beziehungen zwischen Pinen und Cymol bestehen¹⁾.

Es existiren nun Angaben in der Literatur über eine mit dem Pinylamin isomere Base, das »Carvylamin«, welches von Goldschmidt durch Reduction von Carvoxim mit Natriumamalgam²⁾, von Leuckart und Bach durch Behandeln des Carvol mit Ammoniumformiat³⁾ dargestellt wurde. Die genannten Forscher schreiben dem Carvylamin die Formel $C_{10}H_{15}NH_2$ zu. H. Lampe⁴⁾ hat auf Ver-

¹⁾ Diese Berichte 24, 1549.

²⁾ Diese Berichte 19, 3232; 20, 486.

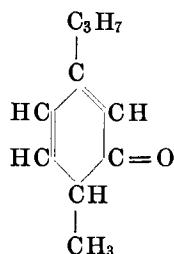
³⁾ Diese Berichte 20, 113,

⁴⁾ H. Lampe, zur Kenntniss von Carvol und Campher, Inaug.-Dissert. Göttingen 1889.

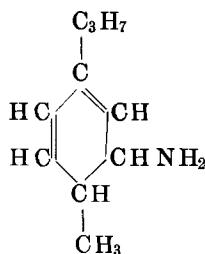
anlassung von Leuckart das Carvylamin etwas eingehender untersucht und u. a. gefunden, dass das Carvylamin beim Destilliren sich unter Abspaltung von Ammoniak theilweise zersetzt, wobei, wie er meint, »jedenfalls Cymol gebildet wird«, und etwas weiter sagt er: »Die Zersetzung kann überhaupt wohl nur unter Bildung dieses Kohlenwasserstoffs gedacht werden: $C_{10}H_{15}NH_2 = C_{10}H_{14} + NH_3$.«

Es war von Belang, sicher zu stellen, ob die Reaction wirklich in diesem Sinne verläuft, denn damit wäre eine wichtige Stütze für die von Goldschmidt vorgeschlagene Carvol-Formel gewonnen.

Ist Carvol:



so muss man, wenigstens auf Grund der vorliegenden Angaben, für Carvylamin die Formel aufstellen:



und man sieht auf den ersten Blick, dass eine so constituirte Base bei der Ammoniakabspaltung in der That nichts Anderes als Cymol liefern kann.

Nach der vortrefflichen Leuckart'schen Methode sind nun durch Dr. A. Hesse, der mich bestens bei dieser Untersuchung unterstützt hat, bedeutende Mengen, s. g. Carvylamin, sowohl aus Rechtscarvol als auch aus Linkscarvol dargestellt worden. Die Basen sieden im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung und zwar bei $94^{\circ} - 95^{\circ}$ unter 16 mm Druck; das spec. Gewicht wurde bei $20^{\circ} = 0.889$ gefunden, ist jedoch schwer genau zu bestimmen, weil die Körper so schnell Kohlensäure absorbiren. Die Basen sind aktiv im Sinne des Ausgangsmaterials.

Das vermeintliche Rechtscarvylamin wurde nun durch Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung in das Chlorhydrat übergeführt. Die Base nimmt zunächst 1 Mol. Salzsäure auf und das entstandene Monochlorhydrat fällt in Form eines weissen Niederschlages aus. Leitet man zu lange Salzsäure in die Lösung ein, so entsteht ein in Aether lösliches Bichlorhydrat, von dem bei dieser Gelegenheit nicht weiter die Rede sein soll.

Das nicht weiter gereinigte Monochlorhydrat schmilzt bei etwa 183° — 184° . Für das Salz der aus Carvoxim erhaltenen Base giebt Goldschmidt ca. 180° als Schmelzpunkt an. Sobald man das geschmolzene Salz ein wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bemerkt man eine Zersetzung. Diese wurde nun absichtlich in grösserem Maassstabe herbeigeführt. In Portionen zu je 30—50 g wurde das trockene Chlorhydrat in einem Destillationsgefäß erhitzt. Das Salz schmilzt zunächst und sobald man es überhitzt, tritt eine höchst charakteristische Erscheinung ein. Es spaltet sich ein Kohlenwasserstoff ab, der überdestillirt, fast ohne dass neue Wärmezufuhr nöthig wird. Im Rückstand bleibt reiner Salmiak.

Der Vorgang spielt sich ganz überraschend glatt ab. Keine Spur von Verharzung oder von Verkohlung macht sich bemerklich. Der überdestillirte Kohlenwasserstoff wurde durch Destillation im Dampfstrom von mitgerissenen Salztheilen befreit, dann mit Aetzkali getrocknet und bei gewöhnlichem Druck rectificirt. Bei weitem die grösste Menge ging zwischen 175° — 180° über. Der Geruch des Products ist von dem des Cymol nicht zu unterscheiden und im Vertrauen auf die vorliegenden Angaben zweifelte ich auch zunächst gar nicht daran, wirklich Cymol unter Händen zu haben. Indess, durch langjährige Arbeiten mit Terpenen darüber belehrt, wie groben Täuschungen man unterworfen sein kann, wenn man es versäumt, jeden Versuch, der irgend für die Identificirung einer Verbindung dienen kann, auch wirklich auszuführen, wurde zunächst ein Oxydationsversuch angestellt, um das vermeintliche Cymol in *p*-Oxyisopropylbenzoësäure zu verwandeln. Da zeigte es sich denn sogleich, dass man es gar nicht mit Cymol, sondern mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff zu thun habe. Lösungen von Kaliumpermanganat wirkten schon in der Kälte mit grosser Energie auf die Verbindung ein, während Cymol tagelang damit gekocht werden muss, wenn eine Oxydation erzielt werden soll. Ebenso waren Lösungen des Kohlenwasserstoffs im Stande, grosse Mengen von Brom unter sofortiger Entfärbung aufzunehmen. Schliesslich erwies sich die Verbindung als optisch aktiv und das spec. Gewicht wurde bei mittleren Fractionen = 0.847 bei 20° gefunden, während es für Cymol zu etwa 0.86 angegeben wird.

Wenn es nun ausgeschlossen war, dass der bei der Spaltung des »Carvylamin« gebildete Kohlenwasserstoff Cymol vorstellte, musste man

an die Entstehung einer ungesättigten Verbindung $C_{10}H_{14}$ denken, etwa derjenigen analog, welche ich früher aus dem Tribromid $C_{10}H_{17}Br_3$ erhalten hatte¹⁾. Jedenfalls schienen die beobachteten Thatsachen gegen die Zulässigkeit der Goldschmidt'schen oder einer dieser ähnlichen Carvolformel zu sprechen, und ich bin in der That einige Zeit der Ansicht gewesen, dass die Unrichtigkeit der durch jene Formel wiedergegebenen Auffassung nunmehr erwiesen sei. Ein sicherer Schluss war aber doch noch nicht zu ziehen, da ein Punkt Schwierigkeiten bereitete: die Analysen. Mindestens 40 Analysen des Kohlenwasserstoffs aus dem Carvylamin sind ausgeführt worden. Zuerst stimmten die Analysen auf 100, dann waren von demselben Material durchaus keine übereinstimmenden Analysen mehr zu erzielen. Aber auch die besten Analysen wiesen für $C_{10}H_{14}$ zu viel Wasserstoff auf, für $C_{10}H_{16}$ etwas zu wenig. Der erste Punkt erklärte sich durch den Nachweis, dass der Kohlenwasserstoff sehr leicht Sauerstoff absorbiert. Der zweite Punkt war schliesslich nur noch erklärlich mit der Annahme, dass die vorliegende Substanz überwiegend aus einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, bestand, verunreinigt durch eine wasserstoffärmerre Verbindung. War das wirklich der Fall, so konnte allerdings dem Carvylamin unmöglich die Formel $C_{10}H_{15}NH_2$ zukommen. Diese Voraussetzung hat sich denn auch als zutreffend erwiesen. Bei der Umsetzung des Carvols mit Ammoniumformiat entsteht eben, ganz unerwarteter Weise, nicht Carvylamin, sondern Bihydrocarvylamin $C_{10}H_{17}NH_2$,²⁾ wie auch durch Analysen, welche von Derivaten der Base vorliegen, bestätigt wird. Das soll indess hier nicht näher erörtert, sondern nur noch die Frage berührt werden: Welch' Terpen bildet sich bei der Ammoniakabspaltung aus Bihydrocarvylamin?

Auch das ist bis zu gewissem Grade ganz klargelegt worden. Bei der Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit salpetriger Säure unter geeigneten Bedingungen³⁾ entsteht nämlich das bei 155° schmelzende Terpinennitrosit, $C_{10}H_{16}N_2O_3$. Als Spaltungsproduct des Bihydrocarvylamins tritt also Terpinen auf. Das Terpinen ist aber nicht rein, denn die Ausbeute an Nitrosit ist nicht besonders reichlich. Der analytische Befund hatte ja auch schon angezeigt, dass dem Terpinen ein an Wasserstoff ärmerer Körper beigemengt sein müsse. Die weitere Untersuchung hat auch alsbald Aufschluss darüber gegeben,

¹⁾ Diese Berichte 24, 1568.

²⁾ Dieselbe Base dürfte bei der Reduction des Carvoxim entstehen. Alle vorliegenden Beobachtungen sprechen dafür, doch bleibt noch der bestimmte Nachweis zu führen.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 107; 239, 35.

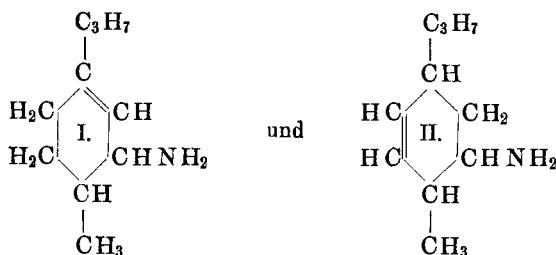
dass das Terpinen eine kleine, durch fractionirte Destillation davon absolut untrennbare Menge Cymol enthält. Das Cymol wurde in folgender Weise nachgewiesen. Eine erhebliche Menge des rohen Kohlenwasserstoffs wurde in der Kälte so lange mit Kaliumpermanganatlösung durchgeschüttelt, bis keine Oxydation mehr erfolgte. Der nicht verbrauchte Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf abgetrieben und mit dem übergegangenen Anteil dasselbe Verfahren so oft wiederholt, bis die Farbe auch sehr verdünnter Lösungen von Permanganat beim Durchschütteln mit dem Kohlenwasserstoff bestehen blieb. Die so erhaltene kleine Menge Kohlenwasserstoff wurde nun in der Wärme mit Kaliumpermanganat oxydiert und dabei reichliche Mengen Terephthalsäure und gut krystallisirter *p*-Oxyisopropylbenzoësäure vom Schmp. 156° gewonnen.

Ob das Cymol, welches das Terpen aus Hydrocarvylamin begleitet, seine Bildung dem Vorhandensein einer kleinen Menge wirklichen Carvylamins in der Hydrobase verdankt, oder ob bei der Ueberhitzung des Chlorhydrats etwas von dem Terpen unter Wasserstoffabspaltung sich zersetzt, kann noch nicht angegeben werden. Es ist das aber auch von secundärer Bedeutung. Viel wichtiger ist die Frage, ob Terpinen das einzige Terpen ist, das bei der Spaltung des Hydrocarvylamins auftritt. Darüber volle Sicherheit zu schaffen, ist eine recht schwere Aufgabe. Gross kann die Menge eines etwa gebildeten zweiten Terpens keinesfalls sein. Erfahrungsgemäss ist es aber besonders schwierig, die anderen Terpene nachzuweisen, gerade wenn sie mit Terpinen gemischt sich vorfinden.

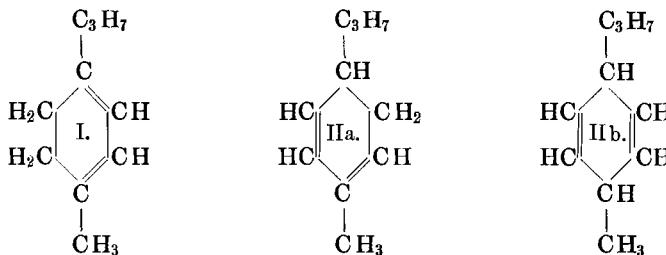
Will man nun annehmen, dass kein zweites Terpen bei der beschriebenen Reaction auftritt, so muss man die sehr wichtige Folgerung ziehen, dass Terpinen nicht nur in einer inactiven, sondern auch in activen Modificationen existirt, welche in Berührung mit Säuren, also auch bei der Ueberführung in das Nitrosit inaktivirt werden.

Die Bedenken, welche die gemachten Beobachtungen anfangs nothwendigerweise hinsichtlich der Goldschmidt'schen Carvolformel erwecken mussten, sind nach Klarlegung der thatsächlichen Verhältnisse geschwunden. Setzt man aber die Richtigkeit jener Formel voraus, so wird man nunmehr weiter zu dem Schluss gedrängt, dass das Terpinen nicht, wie früher als möglich angenommen worden ist, eine Aethylenbindung in der Seitenkette besitzt, sondern dass es ein wahres Hydrocymol ist.

Vom Carvol sind — mit Zugrundelegung der Goldschmidt'schen Formel — zwei Bihydrocarvylamine ableitbar, die beide gleich gut bei der Reduction mittelst Ammoniumformiat daraus entstehen könnten, nämlich:



In beiden Verbindungen ist die Möglichkeit gegeben, dass die NH₂-Gruppe mit Wasserstoff, der in Ortho-Stellung steht, austritt. Aus I ist aber nur ein Hydrocymol auf diese Weise zu bilden, aus II sind deren zwei möglich, wie durch die folgenden Formelbilder erläutert wird:



Eine Verbindung, der die Constitution IIb zukommt, müsste optisch inaktiv sein. Sollte es sich daher bestätigen, dass das Terpinen optisch aktiv auftreten kann, so würde nur noch zu entscheiden bleiben, ob diesem Terpen die Formel I oder IIa zukommt. Alles ist natürlich nur unter der Voraussetzung richtig, dass die bekannte Carvolformel die Atombindungen im Carvol richtig wiedergibt¹⁾.

¹⁾ Gelegentlich meines im Anfang dieses Jahres in der Gesellschaft gehaltenen Vortrages, habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass, falls das Carvol als aromatisches Hydroketon aufgefasst wird, sich einige Schwierigkeiten ergaben, sobald man den Uebergang von Limonennitroschlorid in Carvol sich verdeutlichen und dabei die Annahme von Bindungsverschiebungen vermeiden will (s. diese Berichte XXIV, 1566). Für diesen Zweck war es von geringer Bedeutung, an welcher Stelle man die Doppelbindungen im Carvol annahm. Bei der Drucklegung des Vortrages sind aber aus Versehen an der citirten Stelle für Carvol und Carvoxim Formeln eingesetzt worden, welche der optischen Aktivität dieser Körper keine Rechnung tragen. Ich möchte bei dieser Gelegenheit deshalb darauf aufmerksam machen, dass die Formeln auf S. 1564 u. f. entsprechend zu verbessern sind und dass die oben benutzte Carvol-Formel an die Stelle zu setzen ist. Die Argumentation, anf die es loc. cit. wesentlich ankam, wird dadurch nicht hinfällig.

Wie man dem eben Mitgetheilten entnehmen wird, sind auf Grund der neuesten Beobachtungen, für das Terpinen grade diejenigen oder wenigstens sehr ähnliche Formeln mit in Betracht zu ziehen, welche man bis dahin wohl dem (sich ganz anders verhaltenden) Limonen zuschrieb. Für die Theorie der Terpene ist das natürlich von grosser Bedeutung und der Frage, wie das Terpinen sich bildet und wie es sich verhält, muss nun besondere Aufmerksamkeit zugewandt werden. Nach dieser Richtung liegt denn auch bereits verschiedenes Neues vor.

Um die Verhältnisse weiter zu klären, hat Hr. Kruse auf meine Veranlassung das Hydrocarvylamin eingehender studirt und Einiges aus dieser Untersuchung soll hier gleich mitgetheilt werden.

Bihydrocarvylamin lässt sich durch salpetrige Säure in einen Alkohol überführen, das Bihydrocarveol, $C_{10}H_{17}OH$, vom Siedepunkt 224° , spec. Gewicht = 0.935 bei 22° , $n_D = 1.48506$. Zu dieser Verbindung könnte man möglicherweise auch direct aus dem Carvol gelangen. Leuckart hat die Reduction des Carvols früher bereits in Angriff genommen. Nach seiner ersten Mittheilung¹⁾ sollte aber dem daraus entstehenden Alkohol die Formel $C_{10}H_{15}OH$ zukommen und er bezeichnet ihn als Carveol. Bereits gelegentlich der schon erwähnten, von H. Lampe auf Leuckart's Veranlassung unternommenen Untersuchung hat sich herausgestellt, dass die erste Angabe irrtümlich war. Bei der Reduction des Carvols in alkoholischer Lösung mit Natrium entsteht Bihydrocarveol, $C_{10}H_{17}\cdot OH$, vom Siedepunkt $224^{\circ} - 225^{\circ}$, spec. Gewicht = 0.927 bei 20° , $n_D = 1.48168$.

Ob die beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Alkohole $C_{10}H_{17}OH$ identisch oder verschieden von einander sind, darüber werden Versuche Auskunft geben, die noch nicht abgeschlossen sind und deshalb hier auch noch nicht besprochen werden sollen. Worauf ich jetzt schon die Aufmerksamkeit lenken möchte, ist der Umstand, dass das Bihydrocarveol nicht nur mit Terpineol²⁾ isomer ist, sondern auch in allen wesentlichen Eigenschaften sich mit Terpineol nahe verwandt erweist. Der Geruch der Verbindungen ist kaum zu unterscheiden, ebenso stimmen Siedepunkt, spec. Gewicht u. s. w. fast überein.

Nun kann es nicht zweifellos sein, dass es mehrere Terpineole giebt, welche sich nur durch die relative Stellung, welche die (OH)-Gruppe im Molekül einnimmt, von einander unterscheiden. Vielleicht entsteht schon bei der Wasserabspaltung aus Terpinhydrat ein Gemenge

¹⁾ Diese Berichte XX, 114.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 264.

verschiedener Terpineole, wie ja auch das gleichzeitige Auftreten isomerer Kohlenwasserstoffe dabei von mir nachgewiesen ist¹⁾.

Einige der bis jetzt bekannten Terpineole erstarren schwer, andere leicht. Hr. Dr. Gildemeister hat z. B., wie er mir kürzlich freundlichst mittheilte, neuerlich ein prachtvoll krystallisiertes, erst bei etwa 30° schmelzendes Terpineol aus Cajeputöl isolirt.

Das Bihydrocarveol, von dem beiläufig sowohl die rechts- als auch die linksdrehende Modification dargestellt wurde, ist nun mit dem gewöhnlichen Terpineol aus Terpinhydrat keinesfalls identisch. Es zeigt aber eine ganz besonders wichtige Reaction, durch welche seine Verwandtschaft mit jenem ganz ausser Zweifel gestellt wird.

Kocht man Bihydrocarveol nämlich mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es glatt in einen Kohlenwasserstoff über. Die in üblicher Weise abgeschiedene Verbindung hatte folgende Eigenschaften: Geruch von dem des Cymol nicht zu unterscheiden, Siedepunkt: 178—180°, spec. Gewicht = 0.847, $n_D^{20} = 1.48458$, inaktiv. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure entstand ungemein reichlich Terpinennitrosit. Es liegt demnach Terpinen vor und zwar im Zustande grösserer Reinheit als dieser Kohlenwasserstoff bis jetzt erhalten werden konnte. Allerdings scheint das Präparat auch in diesem Fall cymolhaltig zu sein.

Jedenfalls steht nunmehr fest, dass Bihydrocarvylamin und Bihydrocarveol beide leicht in Terpinen überführbar sind und diesem Kohlenwasserstoff wohl näher stehen als dem Limonen. Zu untersuchen bleibt allerdings noch, ob Bihydrocarveol unter geeigneten Bedingungen sich nicht — ähnlich dem Terpineol — auch in andere Terpene wird überführen lassen.

Eine nähere Charakteristik der vorstehend nur kurz erwähnten Verbindungen und eine ausführlichere Darlegung der aus den mitgetheilten Beobachtungen sich ergebenden neuen theoretischen Gesichtspunkte soll s. Z. in den Annalen der Chemie erfolgen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 266 und 236, 20.
