

geringes Aufbrausen und etwas Salmiak war entstanden. Dieses Verhalten stimmt mit den Beobachtungen überein, welche Drechsel am Lysin¹⁾, der als Diamidocaprönsäure angesehenen Verbindung, gemacht hat. Die freie Diamidosäure nimmt bei dem offenen Eindampfen aus der Luft, wie eine kräftige Base, Kohlensäure auf und geht dabei wahrscheinlich in Verbindungen über, welche den carbaminsauren Salzen entsprechen. Diese werden dann durch freie Salzsäure zerlegt.

Schliesst man den Einfluss der Kohlensäure aus, so erhält man ein durchaus beständiges Chlorhydrat, welches ohne Zersetzung auf dem Wasserbade zur Trokne eingedampft und umkrystallisirt werden kann.

In Folge jener Erscheinung mussten bei der Gewinnung der freien Diamidopropionsäure besondere Vorsichtsmaassregeln getroffen werden. Eine abgewogene Menge des Chlorhydrates wurde in heissem Wasser gelöst und allmählich mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd versetzt. Das mit Schwefelwasserstoff von Silber befreite Filtrat wurde im luftverdünnten Raume destillirt; während der Destillation wurde durch eine Kapillare ein langsamer Luftstrom zugeleitet, welcher zwei mit Natronkalk beschickte Thürme passirt hatte. Es hinterblieb ein Syrup von stark alkalischer Reaction, der, mit absolutem Alkohol versetzt, im Eisschrank krystallinisch erstarrte. Bei der weiteren Behandlung desselben hat sich gezeigt, dass die Krystalle, wohl in Folge geringer Verunreinigungen, so hygroskopisch sind, dass eine Analyse bisher nicht möglich war. Mit der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Tübingen, physiol.-chem. Institut, 10. Aug. 1893.

438. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. [Zweite vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. der Academie der Wissenschaften zu München²⁾.]

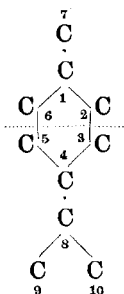
(Eingegangen am 11. August.)

In der ersten Mittheilung habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass man zur Feststellung der Constitution derjenigen Terpene, welche sich vom Cymol ableiten, zuerst die Monosubstitutionsproducte des Hexahydrocymols studiren müsse. Zur Ausführung dieses Gedankens

¹⁾ Diese Berichte 25, 2454.

²⁾ Erste Mittheilung: Diese Berichte 26, 820.

habe ich das Studium der Alkohole dieses Kohlenwasserstoffes unternommen, und in der ersten Abhandlung einen neuen secundären, in der vorliegenden zwei tertiäre beschrieben. Von diesen Alkoholen, die ich alle »Menthole« nennen will, sind sieben stellungsisomere Formen denkbar, nämlich (unter Zugrundelegung folgender Numerirung der Kohlenstoffatome im Hexahydrocymol):



Primäre.

Primäres Carvomenthol (7), unbekannt.

Primäres Menthol (9) oder (10), unbekannt.

Secundäre.

Carvomenthol (2), früher Tetrahydrocarveol.

Menthol (3).

Tertiäre.

Tertiäres Carvomenthol (1).

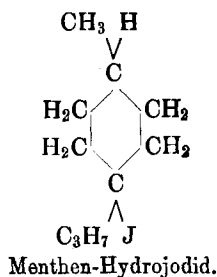
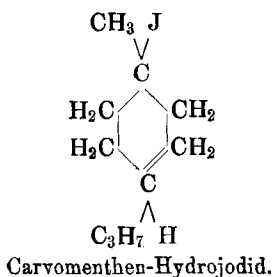
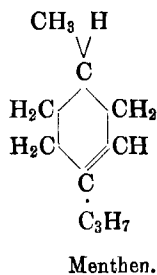
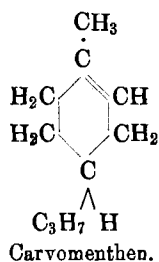
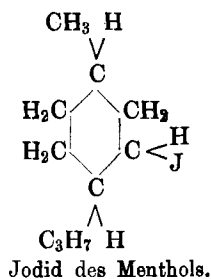
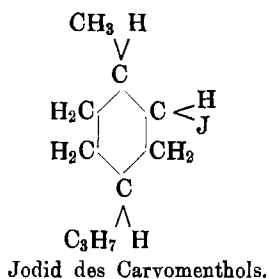
Tertiäres Menthol (4).

Tertiäres Isomenthol (8), unbekannt.

(Die Nomenclatur beruht darauf, dass die oberhalb der punktirten Linie gelegene Hälfte als Carvolseite, die unterhalb als Mentholseite bezeichnet wird.)

Unbekannt sind also nur noch dasjenige tertiäre Menthol, dessen Hydroxyl sich in der Isopropylgruppe befindet, und die beiden primären Menthole.

Der Weg, welcher zu den zwei tertiären Mentholen (1) und (4) geführt hat, ist derselbe, welcher schon in vielen ähnlichen Fällen angewendet worden ist, und besteht darin, dass die Addition des Jodwasserstoffes zum Menthen und Carvomenthen im umgekehrten Sinne erfolgt, wie die Abspaltung des Jodwasserstoffes aus den Jodiden des Menthols und Carvomenthols. Das Halogen wandert bei dieser Procedur nach der gewöhnlichen Regel aus der secundären in die tertiäre Stellung, wie folgende Tabelle zeigt:



Bei der Jodwasserstoffabsplattung aus den tertiären Jodiden werden Menthen und Carvomenthen regenerirt, es scheint also leider nicht möglich zu sein, auf diesem Wege Tetrahydrocymole herzustellen, bei denen die doppelte Bindung theils oder ganz in der Seitenkette liegt. Ein anderer unangenehmer Umstand ist der, dass die tertiären Menthole nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten, was übrigens vorauszusehen war, da der Theorie nach Gemische der cis- und der trans-Form entstehen müssen. Ich habe deshalb die tertiären Jodide in die entsprechenden Amine verwandelt, welche bei der grossen Krystallisationsfähigkeit vieler Verbindungen in Zukunft gestatten werden, die einzelnen Individuen dieser Familie genauer zu charakterisiren.

Die vier stellungsisomeren Menthole sind durch ihr Verhalten in chemischer Beziehung scharf von einander getrennt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

I. Ein tertiäres Menthol wird durch Eisessig-Jodwasserstoff oder Eisessig-Bromwasserstoff sofort in das Jodid oder Bromid verwandelt,

welches auf Wasserzusatz sich als untersinkendes Oel abscheidet. Ein secundäres bleibt unverändert und schwimmt auf dem Wasser. Das secundäre giebt mit der Beckmann'schen Mischung ein Keton, das tertiäre nicht.

II. Das secundäre und tertiäre Menthol liefert Menthen vom Siedepunkt 167.5° , das secundäre und tertiäre Carvomenthol dagegen Carvomenthen vom Siedep. 174.5° .

Tertiäres Menthol.

Menthen wurde unter Kühlung mit Eis mit einer Eisessiglösung von Jod- oder Bromwasserstoff im Ueberschuss behandelt. Die gereinigte und getrocknete Halogenverbindung wurde darauf in Eisessig gelöst und mit essigsauerm Silber in kleinen Portionen unter Kühlung versetzt. Bei Anwendung des Jodids ist die Reaction sofort beendet, aber auch beim Bromid genügt einiges Stehen ohne äussere Erwärmung. Das Product besteht zur Hälfte aus regenerirtem Menthen, welches nach der Behandlung mit der Kaliumnatriumlegirung den richtigen Siedepunkt 167.5° zeigte, zur Hälfte aus dem Acetat des tertiären Menthols.

Das Acetat, welches durch fractionirte Destillation im Vacuum vom Menthen getrennt wird, liefert nach dem Verseifen einen Alkohol, der bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, bei 20 mm Druck dagegen unverändert zwischen $97-101^{\circ}$ übergeht. Das tertiäre Menthol besitzt schwachen Pfeffermünzgeruch und erstarrt in fester Kohlensäure glasartig ohne eine Spur von Krystallisation. Gegen Chromsäure und Halogenwasserstoff verhält er sich wie ein tertiärer Alkohol. Das aus dem Alkohol dargestellte Bromid liefert beim Erhitzen mit Chinolin Menthen vom Siedepunkt 167.5° .

Tertiäres Carvomenthol.

Als Carvomenthen genau in gleicher Weise wie das Menthen behandelt wurde, lieferte es neben regenerirtem Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 174.5° einen Alkohol von schwachem Geruch, der bei 17 mm Druck bei $96-100^{\circ}$ unverändert überdestillirte und sich ebenso wie das tertiäre Menthol verhielt und nur dadurch von ihm zu unterscheiden war, dass er bei der Destillation des Bromids mit Chinolin das bei 174.5° siedende Carvomenthen lieferte.

Tertiäres Menthylamin.

Nach Rudnew's¹⁾ Vorgang wurde das aus Menthen dargestellte tertiäre Jodid oder Bromid in ätherischer Lösung mit Silbercyanat zusammengebracht, und das entstandene Oel mit Aetzkali verseift. Es bildet sich hierbei neben viel Menthen und einem im Vacuum bei

¹⁾ Beilstein, Lehrbuch unter Tertiäramylamin.

100° siedenden Alkohol etwa 10 pCt. des angewendeten Menthens an Menthylamin.

Das Chlorhydrat hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers, in welchem die Base mit Salzsäuregas gesättigt war, als weisse krystallinische Masse vom Schmelzpunkt ca. 205°.

Das Chloroplatinat wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden Blättchen erhalten, die sich bei 235° zersetzen. Das Golddoppelsalz scheidet sich als Oel ab, das auch nach längerem Stehen keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, mit Ausnahme einer geringen Menge langer Nadeln.

Der Phenylsulfoharnstoff aus Senföl krystallisirt in conc. gruppirten Blättern vom Schmelzpunkt 118—119°, die Benzoylverbindung in Nadeln, welche bei 154.5° schmelzen.

Tertiäres Carvomenthylamin.

Carvomenthen lieferte unter den gleichen Umständen wie das Menthen eine Base, die sich sehr verschieden von der soeben beschriebenen verhält. Das salzsaure Salz hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als allmählich krystallisirender Syrup, das Chloroplatinat bildet Warzen, das Goldsalz wird zwar zuerst als Oel gefällt, liefert aber bald grosse schimmernde Blättchen.

Der Phenylsulfoharnstoff krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 128°. Die Benzoylverbindung krystallisirt in grossen, bei 110° schmelzenden Nadeln.

Diese Details beweisen, dass die verschiedenen Menthylamine zur Unterscheidung brauchbare Derivate liefern, worauf es zunächst nur ankommt.

Nach diesen Vorarbeiten habe ich mich wieder den schon in der ersten Abhandlung erwähnten Versuchen zugewendet, die Constitution des Terpins aufzuklären. Es ist mir auch gelungen, die damals vergeblich versuchte Reduction des Terpeneols zu einem Menthol auszuführen. Da diese Versuche indessen mit nicht krystallisirtem Terpeneol angestellt worden sind, will ich ihre Publication verschieben, bis ich sie mit reinem Material wiederholt habe.

Zum Schlusse sage ich Herrn Dr. Villiger meinen besten Dank für die eifrige Unterstützung, die er mir auch bei dieser Arbeit gewährt hat.