

darin löslich ist. Die aus dem Baryumsalz freigemachte Säure stellt eine wasserhelle, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von saurer Reaction dar; die Eigenschaften und die Zusammensetzung der daraus gewonnenen Salze lassen darauf schliessen, dass hier die δ -Oxyvaleriansäure (*s*-Pentanolensäure) vorliegt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bernoullianum Basel, April 1896.

**217. Alexander Ginzberg: Ueber Sobrerol
(*A*-Menthen-2.8-diol).**

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau; mitgetheilt von G. Wagner.]

(Eingegangen am 23. April.)

Vor nicht ganz zwei Jahren ist in diesen Berichten von G. Wagner gezeigt worden¹⁾, dass Sobrerol, welches zuerst Sobrero²⁾ durch directe Oxydation des Pinens und dann in jüngster Zeit Wallach³⁾ aus Pinol gewonnen haben, als ein ungesättigtes Glycol aufzufassen ist, weil es sich durch Kaliumpermanganat in einen gesättigten viersäurigen Alkohol, $C_{10}H_{20}O_4$, umwandeln lässt. Für die damals angestellten Oxydationsversuche standen aber blos ganz geringe Mengen Pinensobrerol und Pinolsobrerol zur Verfügung und konnte deshalb der viersäurige Alkohol, welchen G. Wagner Sobreritrit nennt, nur ungenügend charakterisirt werden. Deshalb wurde es für geboten erachtet, die Oxydation in einem grösseren Maassstabe zu wiederholen, was gegenwärtig auch geschehen ist.

Das nöthige Sobrerol wurde einerseits nach Sobrero⁴⁾ aus schwach linksdrehendem Pinen von Schimmel (Sdp. 154.5—155; $[\alpha]_D = -8^\circ, 41'$), andererseits nach Wallach's Methode aus Pinol dargestellt. Beide Präparate erwiesen sich, wie nicht anders zu erwarten war, als völlig identisch: sie schmolzen bei 130—131°, während Wallach den Schmp. 131° angiebt, und siedeten, worüber bisher keine Beobachtungen vorlagen, unter gewöhnlichem Luftdruck, ohne die mindeste Zersetzung zu erleiden, ganz constant bei 270—271°.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1648.

²⁾ Ann. d. Chem. 80, 108.

³⁾ Ann. d. Chem. 259, 313.

⁴⁾ Die etwas modificirte Darstellungsmethode und die das Sobrerol begleitenden Nebenproducte werde ich demnächst ausführlich beschreiben; jetzt mache ich nur darauf aufmerksam, dass die Hauptmenge des Glycols in der wässrigen Lösung, aus welcher es sich leicht gewinnen lässt, enthalten ist.

Das aus Pinen gewonnene Präparat war optisch inactiv und gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$.

Procente: C 70.59, H 10.59.

Gef. » » 70.42, » 10.58.

Zu den Oxydationsversuchen, welche in der früher beschriebenen Weise ausgeführt waren, habe ich von jedem Präparat je 5 g verwendet. Die trocken eingedampften Oxydationsproducte wurden in Extractionsapparaten mit Aether extrahirt und wurde so aus den Extracten in beiden Fällen ein und derselbe Sobreritrit, welcher in absolut trockenem Zustande bei $155.5-156^\circ$ schmolz, also bei derselben Temperatur, welche früher für das Präparat aus Pinensobrerol sich beobachten liess, gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$.

Procente: C 58.82, H 9.80.

Gef. (Präparat aus Pinensobrerol) » » 58.76, 58.93, » 9.74, 9.83.

» » Pinolsobrerol) » » 58.73, » 9.75.

Sobreritrit ist äusserst hygroscopisch und darum gelingt es nur unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaassregeln, denselben direct nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol im Exsiccator mit dem angeführten Schmelzpunkte zu erhalten. Gewöhnlich wird aber der Schmelzpunkt weit niedriger liegend beobachtet und der richtige erst nach längerem Trocknen bei 105° , oder schneller bei 120° , erreicht. Der Grund hierfür liegt in der Neigung des Sobreritrits zur Hydratbildung. So wurden beim Umkrystallisiren des aus Pinolsobrerol stammenden Präparates aus Wasser Krystalle erhalten, welche nach dem Abdrücken zwischen Fliesspapier bei $100-105^\circ$ schmolzen und, wie directe Wägungen ergeben haben, zwei Moleküle Wasser, die erst beim Trocknen zwischen $100-120^\circ$ entweichen, enthielten:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 15.0.

Gef. » » 15.74, 16.10.

Die von Hrn. Michailowsky im Laboratorium von Prof. Lagorio freundlichst ausgeführte Messung der Krystalle hat folgende Resultate ergeben:

Die Krystalle sind bis 5 mm gross, schlecht entwickelt, da die Flächen z. Th. gewölbt, gebogen und gestreift sind.

Monoklin, Combination von (001), (100), (101), (011); prismatisch nach der Axe b. Gemessene Winkel:

$$001 : 101 = 126^\circ$$

$$101 : 100 = 148^\circ$$

$$100 : 00\bar{1} = 83^\circ \quad \beta = 83^\circ.$$

$$011 : 01\bar{1} = 63^\circ 50'$$

Farblos, Glasglanz, durchsichtig. Die optischen Axen liegen im klinodiagonalen Hauptschnitt; die Bissectrix c bildet mit der Axe a einen Winkel von ca. 45° , Winkel der opt. Axen $= 55^\circ 20'$ (Na) und $124^\circ 45'$ (Na) in Oel gemessen, der wahre Axenwinkel $2V = 57^\circ 26'$ (Na); $\rho < r$.

Um die Structur des Sobreritrits näher zu bestimmen, wurden 2.7 g desselben (aus Pinensobrerol) mit 5.6 g Kaliumpermanganat in dreiprocentiger wässriger Lösung in der Kälte oxydirt. Die Oxydation lieferte, neben Essigsäure und einer geringen Menge Terebinsäure, welche an dem Schmp. $172-174^\circ$, an der Schwerlöslichkeit in Wasser und an der Form der Krystalle als solche erkannt wurde, hauptsächlich Terpenylsäure. Letztere schmolz nach dem Abdrücken zwischen Fliesspapier bei ca. 50° und nach längerem Entwässern bei 70° im Exsiccator bei 90° . Oxalsäure liess sich unter den Oxydationsproducten nicht nachweisen. Diese Ergebnisse beweisen, dass Sobreritrit Menthan-1.2.6.8-tetraol ist, da nur aus einem so construirten viersäurigen Alkohol einerseits Terpenylsäure und Essigsäure, andererseits Terebinsäure, Essig- und Kohlensäure entstehen können. Aus der Constitution des Sobreritrits folgt dann weiter, dass Sobrerol Δ^6 -Menthen-2.8-diol $= \Delta^1$ -Menthen-6.8-diol ist und also aus dem Pinol, wie bereits früher gefolgert wurde, durch Sprengung der Oxydbindung entsteht. Die soeben besprochenen Oxydationsresultate weichen zwar von denen, welche Wallach bei der directen Oxydation des Sobrerols erlangt hat¹⁾, indem er unter den Oxydationsproducten blos Terpenylsäure, Oxalsäure und Kohlensäure begegnet ist, ab, diese Abweichungen erklären sich jedoch ganz genügend durch die Verschiedenheit der Oxydationsbedingungen. Hr. Wallach hat die Oxydation zu energisch ausgeführt, daher dieselbe nicht schrittweise verfolgen können und die ungesättigte Natur des Sobrerols übersehen. Dagegen ist nicht leicht einzusehen, weawegen es ihm nicht gelungen ist, das Sobrerol zu acetyliren. Er hat nämlich angegeben, dass dieses Glycol nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert wieder auskrystallisirt²⁾, während meinen Beobachtungen zufolge die Reaction zwischen diesen Verbindungen bereits unter dem Kochpunkte des Anhydrids vor sich geht und das entsprechende Diacetat liefert. Als nämlich 8 g Sobrerol mit 10 g Essigsäureanhydrid 10 Stunden hindurch auf $105-115^\circ$ erhitzt wurden und man darauf das Reactionsproduct in luftverdünntem Raume der Destillation unterwarf, liess sich leicht die bei $159-161.5^\circ$ übergehende Hauptfraction im Betrage von 6.2 g gewinnen. Es ist dies eine angenehm riechende, schwer-

¹⁾ Ann. d. Chem. 259, 318.

²⁾ Ann. d. Chem. 259, 316.

bewegliche Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des erwarteten Sobreroldiacetats besitzt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$.

Procente: C 66.14, H 8.66.

Gef. » » 66.04, » 8.74.

Es schmeckt schwach brennend und sehr bitter, sein $D_{20}^{18^\circ} = 1.0385$.

Warschau, $\frac{10.}{22.}$ April 1896.

218. Alexander Ginzberg: Zur Dehydratation des Menthan-1.2.8-triols.

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau; mitgetheilt von G. Wagner.]

(Eingegangen am 23. April.)

Zur Aufklärung des Processes der Sobrerolbildung bei der Oxydation des Pinens mittelst freien Sauerstoffs war es angezeigt, die Dehydratation des Trioxymenthans, welches Wallach nach der Methode von G. Wagner aus dem festen Terpeneol gewonnen hat, unter verschiedenen Bedingungen zu verfolgen, um womöglich die Producte der ersten Reactionsphase fassen zu können. Als solche hat G. Wagner seiner Zeit¹⁾ Sobrerol, zwei α -Glycole mit den Aethylenbindungen $\Delta^{(8)}$ und $\Delta^{(9)}$ und etwas später²⁾ noch das Ketol, Menthan-2-on-8-ol, wie auch das wahre Hydrat des Pinois, also eine Verbindung, welche die Functionen eines γ -Oxyds und eines einsäurigen Alkohols in sich vereint, bezeichnet. Von solchen, dem Trioxymenthan am nächsten stehenden Verbindungen war damals nur eine, und auch diese aus demselben bloß auf indirectem Wege erhalten worden. Es ist dies nämlich die bei 191—191.5° schmelzende, auf Hydroxylamin nicht reagirende Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$, welche mittelst sehr schwacher Salzsäure aus derjenigen Fraction der neutralen Oxydationsproducte des Pinens, in denen das Pinenglycol enthalten ist, gewonnen war³⁾. In dieser Verbindung wurde von Wagner zuerst das eine von den obenerwähnten α -Glycolen vermuthet; etwas später hat er sich, bei einer erneuerten Darstellung, jedoch von der Unrichtigkeit dieser Vermuthung überzeugt, da die fragliche Verbindung gegenüber dem Kaliumpermanganat das Verhalten einer völlig ge-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2272.

²⁾ Abhandlung in russischer Sprache: »Zur Constitution der Terpene und der ihnen verwandten Verbindungen«, Warschau 1894, S. 31—32.

³⁾ Diese Berichte 27, 2272.