

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.

sättigten aufwies und deshalb als das wahre Hydrat des Pinols angesprochen werden musste¹⁾. Wie im Nachfolgenden geseigt wird, gelingt es auch, die drei ungesättigten Glycole aus dem Trioxymenthane und zwar direct zu gewinnen, wenn man dasselbe der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid unterwirft.

Trioxymenthane²⁾ (90 g) wurde 6 Stunden hindurch in zugeschmolzenen Röhren mit 3 Molekülen Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt und alsdann das Reactionsproduct der fractionirten Destillation unter vermindertem Luftdruck unterzogen. Dabei resultirten schliesslich die folgenden Fractionen:

- | | | |
|--------------------|---------------------|---------------------|
| 1. bis 85°. | 4. 151—154° (17 g). | 7. 157—160° (18 g). |
| 2. 85—140° (3 g). | 5. 154—155° (16 g). | 8. über 160° (7 g). |
| 3. 140—151° (3 g). | 6. 155—157° (18 g). | |

Die erste lieferte nach Wasserzusatz Cymol, welches, da seine Bildung unerwartet erschien, näher charakterisirt wurde. Es siedete ganz constant bei 176.5—177°, lieferte bei der Analyse gut mit seiner Zusammensetzung stimmende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: C 89.55, H 10.45,
Gef. » » 89.54, » 10.37,

und bei der Oxydation mit einprocentiger Permanganatlösung in der Kälte, wobei es nur langsam von dem Oxydationsmittel angegriffen wurde, neben der bei 155—156° schmelzenden *p*-Oxyisopropylbenzoesäure noch eine andere, bisher unter den Oxydationsproducten des Cymols nicht beobachtete Verbindung, nämlich das bei 215—217° siedende Dimethyl-*p*-tolylcarbinol, welches demnächst näher beschrieben wird.

Die fünfte Fraction wurde analysirt und gab mit der Zusammensetzung des Diacetats, $C_{10}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$, gut übereinstimmende Resultate:

Analyse: Ber. Procente: C 66.14, H 8.66.
Gef. » » 66.09, » 8.58.

Nach Thiele³⁾ mit Natriumnitrit und alkoholischer Salzsäure behandelt, gab dieses sofort ein blaues Oel; die blaue Färbung war

¹⁾ Die erwähnte Abhandlung, S. 32.

²⁾ Die von Wallach gegebene Vorschrift zur Bereitung des Trioxymenthans (Ann. d. Chem. 275, 150) haben wir wenig zutreffend gefunden. Nach unserer Erfahrung erhält man eine bessere Ausbeute und ein reineres Product, wenn in der gewöhnlich von uns eingehaltenen Weise verfahren wird, d. h. wenn man die Permanganatlösung zu dem im Wasser suspendirten und mit etwas Benzol flüssig gemachten Terpeneol allmählich zufließen lässt und von dem Oxydationsmittel blos die Hälfte der von Wallach vorgeschriebenen Quantität nimmt.

³⁾ Diese Berichte 27, 454.

jedoch sehr bald, viel früher, als die berechnete Quantität des Nitrits zugesetzt war, in eine grüne übergegangen.

Die Fractionen 2—8 wurden, jede für sich, mit Barythydrat verseift. Dabei lösten sich die vier letzten vollständig auf, während bei der Verseifung der übrigen eine geringe Menge Oel ungelöst blieb. Die wässrigen, mit Potasche versetzten Lösungen gaben beim Ausäthern Syrupe, welche mehr oder weniger vollständig erstarrten. Das reinste Product, d. h. ein fast vollkommen festgewordenes, haben die Fractionen 5 und 6 geliefert. Die weitere Untersuchung hat gelehrt, dass aus allen Fractionen ein und dieselbe Verbindung auskrystallisirt war. Letztere wurde nach dem Umkrystallisiren aus Lignoïn in schönen, farblosen, triklinen Krystallen vom Schmp. $63-64^{\circ}$ gewonnen. Sie siedete unter gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt bei $259-260^{\circ}$ (754 mm), also etwa um 10° niedriger als Sobrerol, und gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

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

Procente: C 70.59, H 10.59.

Gef. » » 70.21, » 10.44.

Darnach lag in derselben augenscheinlich ein mit Sobrerol isomeres Glycol vor. Das Glycol wird von Aether, Chloroform, Benzol und Aethylacetat leicht aufgenommen, schwerer ist es in kaltem Lignoïn und noch schwerer in Wasser löslich. Sein Geschmack ist ein bitterer, zugleich aber ein erfrischender. Es ist ungesättigt und giebt mit Kaliumpermanganat in gewöhnlicher Weise behandelt einen neuen viersäurigen Alkohol, welcher einen süsslichen Geschmack hat, sehr schwer in Aether, leichter in Aceton und leicht in Alkohol, wie auch in Wasser löslich. Die aus Aceton und Alkohol gewonnenen Krystalle haben sich, nach der freundlichen Mittheilung der HH. Morosewitz und Wulf, als völlig identisch mit denjenigen des Limonetrits, welche aus denselben Lösungen herausfallen, erwiesen. Sogar der Winkel der optischen Axen ($66^{\circ} 50'$) fällt vollkommen zusammen. Während aber Limonetrir (Schmp. $191.5-192^{\circ}$) und β -Limonetrir vom Schmp. $120^{\circ}-121^{\circ}$ beide optisch activ sind, ist das neue Menthantetraol in alkoholischer Lösung inactiv und schmilzt bei $168.5-169.5^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_4$.

Proc.: C 58.82, H 9.80.

Gef. » » 58.79, » 9.84.

Da, wie ich mich überzeugt habe, das neue Glycol, mit Natriumnitrit und alkoholischer Salzsäure behandelt, kein blaues Product liefert und da bei seiner Oxydation Aceton nicht entstanden war, so

¹⁾ Diese Berichte 27, 1649. Ueber die optischen und krystallographischen Eigenschaften der Limonetrirte wird demnächst von G. Wagner mitgetheilt werden.

kann in ihm die Bindung $\Delta^{4(8)}$ nicht zugegen sein und es bleibt daher, wenn man von der Möglichkeit einer Atomverschiebung bei seiner Bildung absieht, für dasselbe nur die Bindung $\Delta^{8(9)}$ übrig. In diesem Falle wäre das Glycol $\Delta^{8(9)}$ Menthen-1.2-diol und der aus demselben gewonnene viersäurige Alkohol einer von den verschiedenen optisch inactiven Limonetrinen, deren Existenz die Theorie voraussehen lässt.

Ausser dem soeben besprochenen Glycol war, aller Wahrscheinlichkeit nach, auch sein Isomeres mit der Bindung $\Delta^{4(8)}$ entstanden. Darauf weist wenigstens die folgende Beobachtung hin. Als die von den Krystallen des Glycols abgesaugte Mutterlauge unter gewöhnlichem Luftdruck fractionirt wurde, liess sich eine bei $261-264^0$ siedende Hauptfraction abscheiden. Dieselbe erstarrte, nach Inficirung mit einem Krystalle des Glycols, zum Theil und lieferte so eine weitere Menge desselben, während die von ihm abgesaugte Mutterlauge, mit Natriumnitrit und alkoholischer Salzsäure behandelt, sich anfangs rein blau und dann erst blaugrün färbte, d. h. die v. Baeyer'sche Reaction auf die Bindung $\Delta^{4(8)}$ gab. Auch die oben angeführten Eigenschaften des Diacetats $C_{10}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$ lassen schwerlich eine andere Deutung zu als die, dass in demselben ein Gemenge der Acetate beider Glycole vorlag. Danach scheint die Wasserabspaltung aus dem Trioxymenthane in ähnlicher Weise zu verlaufen, wie nach v. Baeyer¹⁾ die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Hydrobromid des Dihydrocarbons, in welchem das Bromatom dieselbe Stellung in der Seitenkette, wie das eine Hydroxyl des Trioxymenthans, einnimmt, unter dem Einflusse von Natrium- und Silberacetat erfolgt. Es entstehen nämlich bei dieser Abspaltung, je nach den Bedingungen, entsprechend den beiden Glycolen, aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden normalen Producte: $\Delta^{8(9)}$ Dihydrocarvon und $\Delta^{4(8)}$ Dihydrocarvon zugleich mit ihrem Isomerisationsproducte, dem Carvenon, dessen Aethylenbindung nach G. Wagner²⁾ in dem Hexamethylenringe liegend anzunehmen ist.

Schliesslich erlaube ich mir noch mitzutheilen, dass derselbe Dehydratationsversuch, bei 200^0 ausgeführt, qualitativ dieselben Producte geliefert hat, es war aber viel mehr Cymol und dementsprechend weniger Glycol entstanden. Daraus darf gefolgert werden, dass es vielleicht gelingen wird, bei einer unter 150^0 liegenden Temperatur die Bildung des Cymols vollkommen auszuschliessen. Ganz andere Resultate hat die Einwirkung von Acetylchlorid auf Trioxymenthane, welche bei 50^0 ausgeführt wurde, geliefert. Statt der α -Glycole habe ich bei dieser Reaction, nach dem Verseifen der entstandenen Pro-

²⁾ Diese Berichte 28, 1592.

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26, 357.

ducte, Sobrerol, welches an seinem Schmp. $130^{\circ}.5 - 131^{\circ}$, seiner Krystallform und der charakteristischen Geschmackslosigkeit als solches erkannt wurde, erhalten. Auch in diesem Fall war aber neben dem Glycol auch Cymol entstanden. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

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

219. B. Tollens: Ueber den Nachweis der Pentosen mittels der Phloroglucin-Salzsäure-Absatz-Methode.

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

1. Einleitung und Uebersicht.

Der qualitative Nachweis der Pentosen und Pentosane geschieht bekanntlich nach Wheeler und Tollens¹⁾ und Allen und Tollens²⁾ (siehe ferner Bertrand)³⁾ durch Erwärmen der Flüssigkeiten, welche die betreffenden Pentosen etc. enthalten, mit dem gleichen Volum reiner Salzsäure von 1.19 spec. Gew. und etwas Phloroglucin.

Erwärmt man die vorher farblose Mischung allmählich über einer kleinen Flamme, so tritt bei Gegenwart von Arabinose oder Xylose eine sehr schöne Kirschrothfarbe ein, und es zeigt sich, wenn man das Probirrohr vor den Spalt eines Spectralapparates bringt und das Licht einer leuchtenden Flamme durch die Flüssigkeit in den Apparat treten lässt, ein sehr deutlicher dunkler Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E des Spectrums. Dieser Streifen liegt folglich bei den gewöhnlichen Spectralapparaten, welche den brechbareren Theil des Spectrums auf der rechten Seite zeigen, rechts von der gelben Natriumlinie (welche man sehr leicht durch gleichzeitige Einführung einer Platinöse mit Soda in die leuchtende Flamme hervorruft).

Das Spectrum ist übrigens meistens ausser an der Stelle des obigen Streifens auch noch weiter rechts in der Gegend des Violet verdunkelt, und zwischen dieser Dunkelheit ganz rechts und dem Absorptionsstreifen sieht man eine hellere blaugüne Region.

So schön diese Reaction ist, so wenig dauerhaft ist sie, denn sehr bald beginnt die rothviolette Flüssigkeit sich zu trüben und das Spectralbild wird undeutlich, indem erst der helle Zwischenraum rechts vom Absorptionsstreifen dunkel wird und der Streifen somit nicht

¹⁾ Ann. d. Chem. 254, 329; diese Berichte 22, 1046; 23 c, 16.

²⁾ Ann. d. Chem. 260, 290, 304; diese Berichte 23, 137; 24 c, 116.

³⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 6, 259; diese Berichte 24 c, 964.