

nachgewiesen werden konnte, so kann doch die Abwesenheit anderer Alkylderivate bei der unangenehmen Beschaffenheit der Mutterlaugen nicht völlig sicher behauptet werden. So könnten namentlich durch Jodäthyl vielleicht doch auch geringe Mengen höher äthylirter Hydroxylamine gebildet werden, zumal hierbei auch, wie oben erwähnt, jodwasserstoffsaurer Hydroxylamin nachgewiesen wurde.

350. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Zweiundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. August.)

Adolf Baeyer und Victor Villiger:

Zweite Mittheilung über die Ueberführung der monocyclischen Terpene in Benzolderivate¹⁾.

I. *Sylvestren*.

In der ersten Mittheilung haben wir gezeigt, dass dem inactiven Carvestren das Metacymol zu Grunde liegt, konnten aber aus Mangel an Material die Untersuchung nicht auf das dem Carvestren äusserst ähnliche, aber active Sylvestren ausdehnen. Hr. Dr. Ossian Aschan hat uns nun durch Uebersendung von 50 g Sylvestrendihydrochlorid aus finnländischem Terpentinöl hierzu in den Stand gesetzt, wofür wir ihm unsern wärmsten Dank aussprechen. Das Resultat der Untersuchung war, dass das Sylvestren sich ganz ebenso verhält wie das Carvestren, sodass kein Zweifel vorhanden sein kann, dass wenn das Carvestren das Dipenten der Metacymolreihe ist, das Sylvestren das dazu gehörige Limonen repräsentirt. 15 g Dihydrochlorid, Schmp. 71—72°, wurden mit 75 g Chinolin vorsichtig erwärmt und der Kohlenwasserstoff nach Beendigung der ersten, ziemlich heftigen Reaction abdestillirt, vom Chinolin befreit und über Natrium destillirt. Es wurden so 8.5 g Sylvestren vom Sdp. 178—186° erhalten, welches sich bei der Verarbeitung nach der in der ersten Mittheilung beschriebenen Methode vollständig wie Carvestren verhielt.

Es resultirte nach der Bromirung des Dihydrobromids und Entbromung durch Salzsäure und Zinkstaub, sowie durch Natrium und Alkohol, ein Kohlenwasserstoff, der, nach Befreiung von ungesättigten Producten mittels Permanganat, den Sdp. 174—176° zeigte. Die Ausbeute betrug 2.1 g, und der Kohlenwasserstoff erwies sich als reines Metacymol. Die daraus dargestellte Oxyisopropylbenzoesäure schmolz

¹⁾ Fortsetzung der ersten Mittheilung: Diese Berichte 31, 1401.

bei 123—124° (Wallach 123—124°), und lieferte durch auf einander folgende Oxydation mit Chromsäuregemisch und Permanganat Isophthalsäure, deren Methylester, ebenfalls den richtigen Schmp. 67—68° zeigte.

II. Gruppe des Dihydroeucarvons.

Theoretisches.

Bei der Bearbeitung des Dihydroeucarvons¹⁾ war uns schon früher aufgefallen, dass dasselbe sich ganz eigenthümlich verhält. Das Resultat der Untersuchung ist dann auch gewesen, dass dieser Körper einer neuen Klasse von Terpenderivaten angehört, welche zwei Methylgruppen mit einem im Ring befindlichen Kohlenstoffatom verbunden enthalten. Wir wollen im Folgenden die Verbindung zweier Alkylgruppen mit einem Kohlenstoffatom durch die Vorsilbe »gem« (Zwilling) bezeichnen, wonach die asymmetrische Bernsteinsäure z. B. den Namen *gem*-Dimethyl-bernsteinsäure erhalten würde. Namen, wie *gem*-Methyläthyl-glutarsäure, sind ohne weitere Erklärung verständlich.

Das Vorhandensein der *gem*-Dimethylgruppe ist bisher bei monocyclischen Terpenen nicht nachgewiesen worden, wohl aber bei einer grossen Reihe von andern Gliedern der Terpen- und Campher-Familie, z. B. beim Pinen, Caron, Campher u. s. w. Der Nachweis des Vorhandenseins dieser Gruppe gestattet, die Constitution des Eucarvons, des Dihydroeucarvons und der Derivate des Letzteren mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit festzustellen, sodass nur noch einige Lücken in der Beweisführung auszufüllen sind, um jeden Zweifel an der Richtigkeit der im Folgenden gebrauchten Formeln zu heben. Die Unterbrechung der Arbeiten durch die Ferien veranlasst uns, die gewonnenen Resultate vor dem völligen Abschluss zu veröffentlichen.

Eucarvon.

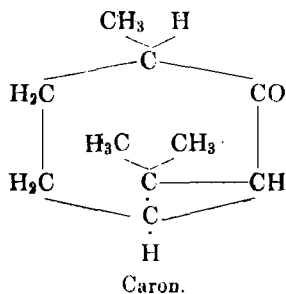
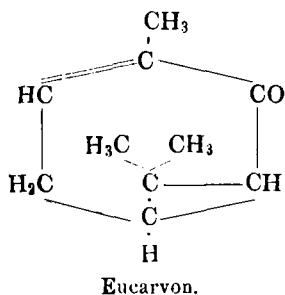
Das Eucarvon²⁾ entsteht aus dem Carvon wie das Caron aus dem Dihydrocarvon, es ist daher von vornherein wahrscheinlich, dass das Eucarvon sich von dem Caron nur durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung unterscheidet.

Wenn es nun auch nicht möglich gewesen, aus dem Eucarvon den Trimethylenring herauszuschälen, wie dies bei der Oxydation des Carons zu Caronsäure — einer *gem*-Dimethyl-trimethylenlencarbon-säure — gelungen ist, so lassen sich doch die Trümmer desselben nachweisen.

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1922, 3487.

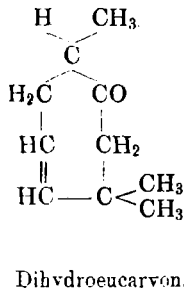
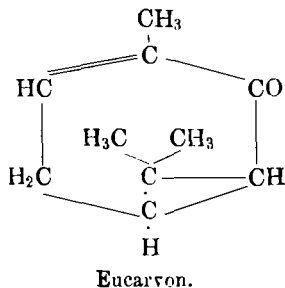
²⁾ Diese Berichte **27**, 810.

Die Verschiedenheit zwischen den Oxydationsproducten der beiden Ketone erklärt sich genügend durch die Annahme, dass das Eucarvon an einer andern Stelle gesprengt wird als das Caron. Der am leichtesten angreifbare Theil des ersteren ist die doppelte Bindung; durch Oxydationssprengung derselben entsteht, wie man annehmen darf, ein *o*-Diketon, welches die Sprengung des Trimethylenringes unter Bildung von *gem*-Dimethylbernsteinsäure bedingt. Bei der Oxydation des Carons kann man hingegen annehmen, dass die Carbonylgruppe in erster Linie oxydirt und in die Carboxylgruppe verwandelt wird, welche bekanntlich die Festigkeit des Trimethylenringes beträchtlich vergrößert. Eine Vergleichung der Formeln der beiden Ketone wird das Gesagte deutlich machen:



Eine ähnliche Verschiedenheit zeigen auch beide Körper gegen Reductionsmittel. Das Caron wird von Natrium in feuchtem Aether zu Tetrahydrocarveol reducirt, das Eucarvon dagegen von Natrium in absolutem Alkohol zu Dihydroeucarveol. In beiden Fällen wird der Trimethylenring gesprengt, was vermuthlich dem vorübergehenden Auftreten einer doppelten Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom des Carbonyls und dem benachbarten des Trimethylens zuzuschreiben ist, die Sprengung geschieht aber in beiden Fällen an einer anderen Stelle. Eine Erklärung für diesen letzteren Umstand anzugeben, vermögen wir nicht.

Der Mechanismus bei der Reduction des Eucarvons zu Dihydroeucarvon ist nach den folgenden Untersuchungen so aufzufassen:

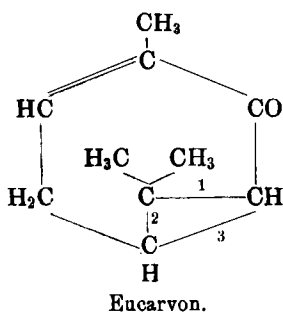
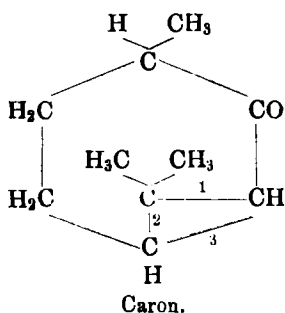


Der Trimethylenring wird an der äusseren Kante unter Bildung eines Siebenringes gesprengt, die dadurch entstandene doppelte Bindung bleibt der *gem*-Dimethylgruppe benachbart, während die im Eucarvon vorhandene gewesene doppelte Bindung wegen ihrer zum Carbonyl benachbarten Stellung reducirt wird.

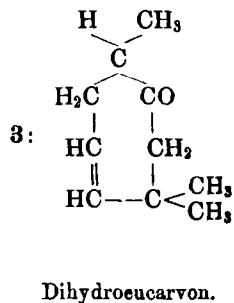
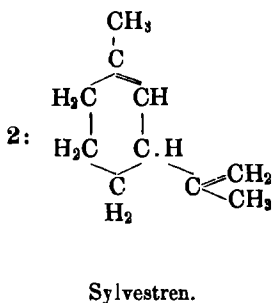
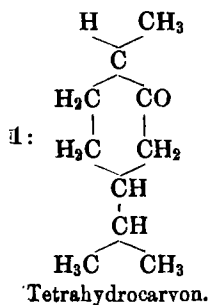
Wenn man sich jetzt noch an die Entstehung des inactiven Sylvestrens aus dem Caron erinnert, so ergibt es sich, dass der Zufall uns die Lösung eines Problems in die Hände gespielt hat, das wohl als eine der schwierigsten Aufgaben für die Experimentirkunst hätte gelten können, nämlich die Sprengung desselben Trimethylenringes im Caron und Eucarvon an den drei verschiedenen Seiten, unter Bildung von Derivaten des *p*-Cymols, des *m*-Cymols und des *c*-Heptans. Die Sprengung erfolgt bei jedem Keton nach zwei Richtungen:

	des <i>p</i> -Cymols	Reihe des <i>m</i> -Cymols	des <i>c</i> -Heptans
Caron	Tetrahydrocarvon	Sylvestren	—
Eucarvon . . .	Carvacrol	—	Dihydroeucarvon

In folgender Tabelle sind die Formeln dieser Körper übersichtlich zusammengestellt:



Die Sprengung des Trimethylenringes giebt an der Bindung:



Experimentelles.

Methyl-*gem*-dimethyl-cycloheptanon
(Dihydroeucarvon).

Das Dihydroeucarvon liefert bei der Oxydation mit Permanganat *gem*-Dimethylbernsteinsäure. 7.3 g Dihydroeucarvon wurden zuerst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade mit kalt gesättigter Permanganatlösung oxydirt, bis die Farbe $\frac{1}{4}$ Stunde stehen blieb. Verbraucht wurden im Ganzen 900 ccm. Die in üblicher Weise isolirte Säure wurde durch Abdampfen auf dem Wasserbade von Essigsäure befreit und durch Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium und darauffolgendes Eindampfen auf das Calciumsalz verarbeitet. Es schied sich eine grosse Menge von Krystallen aus, die eine Säure gaben, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 137—138° zeigte, und nach Analyse und Verhalten der Salze als *gem*-Dimethylbernsteinsäure erkannt wurde. Die von dem Calciumsalz abfiltrirte Flüssigkeit gab keine krystallisirende Säure, Oxalsäure war nicht vorhanden.

Aus diesem Versuch lässt sich der Schluss ziehen, dass die *gem*-Dimethylgruppe, welche im Eucarvon nachgewiesen ist, beim Uebergang in Dihydroeucarvon erhalten bleibt. Dagegen verhindert die Anwesenheit der doppelten Bindung die Bestimmung der Constitution im übrigen Theil des Moleküls; es wurde daher die Reduction des Dihydroeucarvons in Angriff genommen, welche indess nur auf einem Umwege ausgeführt werden kann, da Natrium in alkoholischer Lösung das Keton nur zum Dihydroeucarveol reducirt.

Methyl-*gem*-dimethyl-cycloheptanon
(Tetrahydroeucarvon).

In einer früheren Mittheilung¹⁾ ist eine Jodwasserstoff-Verbindung des Dihydroeucarvoxims kurz beschrieben. Zur Darstellung derselben wurden 60 g des öligen und vollständig vom Aether befreiten Dihydroeucarvoxims mit etwas Eisessig verdünnt und unter Eiskühlung mit 320 g Eisessig-Jodwasserstoff von 43 pCt. versetzt. Nach zweitägigem Stehen wurde das gebildete Hydrojodid durch Aufgiessen auf Eis und Absaugen isolirt. Zur Reinigung wurden die Krystalle mehrmals mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 57.5 g.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{18}NOJ$.

Ber. J 43.05. Gef. J 43.16.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schmilzt bei 161—162° unter Bräunung und enthält das Jod sehr fest gebunden.

Die Reduction des Körpers mit Natrium und Alkohol gelang nicht, da nur Dihydroeucarvylamin gebildet wurde, wohl aber mit al-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1922.

koholischer Salzsäure und Zinkstaub bei einer Temperatur von 0°. Die Substanz wurde mit dem 5-fachen Gewicht absolutem Alkohol übergossen, soviel alkoholische Salzsäure zugegeben, bis fast alles gelöst war, und unter Eiskühlung Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis sich starke Wasserstoffentwicklung bemerkbar machte.

Bei Anwendung von 55 g Hydrojodid waren hierzu 17 g Zinkstaub erforderlich. Es wurden nun noch 10 g hinzugesetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen, bis eine isolirte Probe fast jodfrei war. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Wasser verdünnt, annähernd mit Natronlauge neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Das Product — ein dickflüssiges Oel im Gewicht von 30 g — schien ein Gemisch von Oxim mit einer Hydroxylamin-Verbindung zu sein, da es Fehling'sche Lösung reducirte. Es wurde nicht weiter untersucht, sondern gleich durch Behandlung mit einer Lösung von Natriumdichromat in Eisessig in das Keton verwandelt. Zu diesem Zweck wurden 90 g Natriumdichromat in 150 g siedendem Eisessig gelöst, dann die Flamme entfernt und durch den Rückflusskühler eine Lösung von 30 g Oxim in dem gleichen Gewicht Eisessig in kleinen Portionen zugegossen. Jeder Zusatz bewirkte ein starkes, von Gasentwicklung begleitetes Sieden. Aus der Flüssigkeit wurde das Keton durch Zusatz von Wasser, Ausäthern und durch Behandlung des Aethers mit Soda isolirt, und darauf durch Behandlung mit Kaliumpermanganat in der Kälte von ungesättigten Nebenproducten befreit, mit Wasserdampf überdestillirt und schliesslich im Vacuum fractionirt. Die Ausbeute betrug 16 g vom Siedepunkt 108—115° bei 20 mm Druck. Das Keton riecht, genau wie Dihydroeucarvon, etwas campherähnlich.

Von Derivaten wurde nur das Semicarbazon dargestellt, da das Oxim nicht krystallisirte. Es schmilzt bei 191°, ist sehr schwer löslich in Aether und Essigester und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in Büscheln feiner Nadeln. Die Mutterlaugen enthielten eine niedriger schmelzende Verbindung.

Die Analyse des Semicarbazons stimmte auf die Formel $C_{11}H_{21}N_3O$.

Ber. C 62.56, H 9.95. Gef. C 62.42, H 10.02.

Hieraus leitet sich für das Keton, welches nicht analysirt wurde, die Formel $C_{10}H_{18}O$ ab; es ist also das Tetrahydroeucarvon ein neues Isomeres des Menthons und des Tetrahydrocarvons.

Das Tetrahydroeucarvon wird auffallender Weise von Amylnitrit und Salzsäure so gut wie nicht angegriffen, obgleich das Dihydroeucarvon mit diesem Reagens sehr leicht eine krystallisirende Bisnitrosoverbindung giebt. In Bezug auf die Leichtigkeit der Oxydation mit Permanganat verhält es sich ungefähr wie Menthon.

Oxydation des Tetrahydroeucarvons mit Kalium-Permanganat.

Nach der oben aufgestellten Formel des Tetrahydroeucarvons muss es durch gemässigte Oxydation nach Analogie des Menthons und des Tetrahydrocarvons eine einbasische Ketonsäure liefern, welche durch Behandlung mit Brom und Natronlauge in eine *gem*-Dimethylpimelinsäure übergehen sollte.

Es wurde daher das Keton mit der berechneten Menge Permanganat in 4-procentiger Lösung auf der Maschine kalt geschüttelt, bis Entfärbung eintrat, was nach 6 Stunden der Fall war. Das unveränderte Keton — etwa $\frac{2}{3}$ vom angewandten — wurde darauf mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem Rückstand die Säure isolirt. Dieselbe stellte ein dickes Oel dar, welches starke Ketonreaction gab und viel Essigsäure enthielt. Zur Abscheidung der Ketonsäure wurden 7 g der rohen Säure mit einer Lösung von 5.6 g salzsaurem Semicarbazid, 5.6 g Kaliumacetat in 15 g Wasser versetzt, und nach einigen Stunden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt.

So wurden 1.5 g Semicarbazonsäure erhalten, die sich in Soda ohne Kohlensäure-Entwicklung lösten.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{11}H_{21}N_3O_2$.

Ber. C 54.32, H 8.64. Gef. C 53.59, H 8.69.

Da der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde, erschien es zweckmässig, aus der aus dem Semicarbazon zurückerhaltenen Ketonsäure noch die Oximsäure darzustellen. Dieselbe gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $C_{10}H_{19}NO_3$ stimmen.

Ber. C 59.70, H 9.45. Gef. C 59.37, H 9.57.

Sowohl das Semicarbazon als auch das Oxim unterscheiden sich von allen bekannten isomeren Verbindungen. Das Semicarbazon ist in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Chloroform und Eisessig, schwer löslich; durch Umkrystallisiren aus warmem Essigester erhält man lange Nadeln, vom Schmp. 191° . Von den isomeren Semicarbazonsäuren schmilzt die aus Tetrahydrocarvon bei $152-153^{\circ}$, die aus Menthon bei 152° , und die aus Thujamenthon¹⁾ bei 174.5° .

Die Oximsäure wurde durch langsames Verdunsten der Aetherlösung, der wenig Ligroin zugesetzt war, in glasglänzenden Prismen vom Schmp. $101-102^{\circ}$ erhalten. Von den isomeren Oximsäuren schmilzt die aus Tetrahydrocarvon bei $75-78^{\circ}$, die aus Menthon bei 103° .

Die durch Kochen des Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure regenerirte Ketonsäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

¹⁾ Wallach, diese Berichte 30, 427.

Dass dieselbe ein Methylketon ist, wurde durch die Reaction mit Bromnatron nachgewiesen. Es bildet sich hierbei eine syrupöse Säure, die nach längerer Zeit zum Theil krystallisirt. Die Krystalle kamen aus warmem Wasser in Nadeln heraus, die den Schmp. 101—102.5° zeigten. Zu einer genaueren Charakterisirung war die erhaltene Menge nicht hinreichend, jedenfalls ist die Säure aber verschieden von den unten beschriebenen, durch directe Oxydation des Ketons erhaltenen Säuren. Wenn dieses Keton wirklich das Methyl-*gem*-dimethylcycloheptanon ist, so muss die Säure die *gem*-Dimethylpimelinsäure von normaler Structur sein. Der strenge Beweis hierfür muss noch erst beigebracht werden.

Neben der Ketonsäure bildet sich als Hauptproduct bei der Oxydation des Ketons in der Kälte eine Säure von der Zusammensetzung der *gem*-Dimethyladipinsäure. Dieselbe wird aus der Mutterlauge bei der Behandlung des rohen Säuregemisches mit Semicarbazid gewonnen. Die mit Aether extrahirte und von Essigsäure befreite Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt, mit wenig Silbernitrat versetzt und die abgeschiedenen bräunlichen Flocken durch Filtration beseitigt. Ein weiterer Zusatz von Silbernitrat erzeugte einen weissen pulvrigen Niederschlag, aus dem eine leicht und vollständig krystallisierende Säure erhalten wurde. Dieselbe war in gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Ligroin leicht löslich und krystallisirte aus einer Aether-Ligroinlösung in Prismen vom Schmp. 87—88°. Aus dem Filtrat des Silbersalzes konnte nichts Krystallisirendes erhalten werden.

Die Analyse stimmte einigermassen auf die Formel $C_8H_{14}O_4$:

Ber. C 55.17, H 8.05.

Gef. » 54.56, » 8.08.

Die Titration ergab: 0.0965 g brauchten zur Neutralisation 11.1 ccm von $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge; berechnet 11.09 für eine zweibasische Säure von der Formel $C_8H_{14}O_4$. Das Kupfersalz scheidet sich beim Einkochen mit wenig Kupferacetat in blaugrünen Prismen ab, mit viel Kupferacetat entsteht ein weisser, amorpher, in der Kälte sich wieder lösender Niederschlag. Das Silbersalz ist ein schwer lösliches, amorphes Pulver. Calcium- und Baryum-Salz konnten nicht krystallisirt erhalten werden und sind leicht löslich. Beim Kochen mit Acetylchlorid wurde die Säure nicht verändert. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Säure keine Glutar- oder Bernstein-Säure ist. Da andererseits die Säure, wie später nachgewiesen wird, die *gem*-Dimethyl-Gruppe enthält, kann sie nichts anderes sein als *gem*-Dimethyladipinsäure. Dieselbe Säure ist übrigens auch von Tiemann¹⁾ durch Oxydation des Jonons mit Permanganat erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 808.

Bei nicht lange dauernder Oxydation des Ketons mit Permanganat in der Wärme wurde eine Säure erhalten, die wahrscheinlich *gem*-Dimethylglutarsäure ist, aber nicht näher untersucht wurde. Als 5 g Keton mit 66 g Permanganat in $1\frac{1}{2}$ L Wasser 18 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, fand sich nach Vertreibung der Essigsäure ein ganz krystallisirendes Säuregemisch vor, das aus Oxalsäure, Dimethylmalonsäure und *gem*-Dimethylbernsteinsäure bestand. Die Trennung der beiden letzteren Säuren erfolgte durch die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze. Das mit Ammoniak neutralisirte Säuregemisch wurde zur Fällung der Oxalsäure mit wenig Chlorcalcium versetzt und nach Filtration mit einem Ueberschuss davon. Beim Eindunsten schied sich ein Gemisch der Calciumsalze der beiden anderen Säuren aus, welches leicht zu trennen ist, da das dimethylmalonsaure Calcium in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in warmem. Der Schmelzpunkt der *gem*-Dimethylbernsteinsäure wurde bei $139 - 140^{\circ}$ gefunden, der der Dimethylmalonsäure bei 191° unter starker Gasentwicklung.

Wenn nach diesen Versuchen der Beweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel durch Darstellung der *gem*-Dimethyl-Normalpimelinsäure noch nicht in directer Weise geführt ist, so genügt dafür doch die Bildung der *gem*-Dimethyladipinsäure, da ein vierfach methylirter Sechsring nur eine methylirte Glutarsäure liefern könnte. Das Keton ist daher ein Methyl-*gem*-dimethylcycloheptanon.

Methyl-*gem*-dimethylcycloheptadiën.

Euterpen.

Das Dihydroeucarvon ist ein ungesättigtes Keton mit einer doppelten Bindung, es stand daher zu erwarten, dass man aus dem entsprechenden Alkohol — dem Dihydroeucarveol — durch Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff mit zwei doppelten Bindungen — also ein Terpen von der Formel $C_{10}H_{16}$ — erhalten würde. Dies gelang auch durch einen kleinen Umweg, indem das Hydroxyl zunächst durch Chlor ersetzt und dann Chlorwasserstoffsäure abgespalten wurde.

100 g Dihydroeucarveol wurden zu 200 g Phosphorpentachlorid unter guter Kühlung eingetropft und dann die Masse über Nacht stehen gelassen. Die von dem unzersetzt gebliebenen Phosphorpentachlorid abgegossene Flüssigkeit wird unter möglichster Vermeidung von Erwärmung auf Eis gegossen, nach Zersetzung des Phosphoroxychlorids mit Aether aufgenommen und der Aether mit Sodalösung ausgeschüttelt. Das Product hat je nach der Temperatur, welche bei der Zersetzung mit Wasser geherrscht hat, eine andere Beschaffenheit; hat man sehr vorsichtig operirt, so geht unter 29 mm Druck der grösste

Theil bei 100—110° über, anderenfalls wird der Siedepunkt bei ca. 130° gefunden. Was diesen Unterschied bedingt, ist nicht ermittelt worden, weil beide Fractionen bei der weiteren Verarbeitung sich gleich verhielten. Die Ausbeute ist auffallend gross.

Zur Darstellung des Terpens wurden 41 g des Chlorids mit 205 g Chinolin eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und der Kohlenwasserstoff abdestillirt, bis das Thermometer den Siedepunkt des Chinolins anzeigte. Der vom Chinolin befreite Kohlenwasserstoff wurde durch fractionirte Destillation gereinigt. Der Hauptantheil siedete bei 161—165°, also auffallend niedrig. Aus 100 g Dihydroeucarveol wurden 56 g dieses Terpens erhalten, welches wir wegen der Abstammung vom Dihydroeucarveol »Euterpen« nennen wollen.

In Bezug auf die Constitution des Euterpens ist es zunächst von Wichtigkeit zu ermitteln, ob die *gem*-Dimethylgruppe der Muttersubstanz noch darin enthalten ist. Zu diesem Zweck wurde der Kohlenwasserstoff bei 40° mit Permanganatlösung unter Schütteln oxydirt. Die aus dem Reactionsproduct isolirte Säure gab nach dem Verjagen der Essigsäure und Entfernen der Oxalsäure ein Calciumsalz, aus welchem *gem*-Dimethylbernsteinsäure vom Schmp. 140—141° abgeschieden werden konnte.

Wenn die Chlorirung und Abspaltung von Chlorwasserstoff ohne Nebenreaction verläuft, so müsste dieses Terpen ein Methyl-*gem*-dimethylcycloheptadien sein. Es ist aber auch nicht unmöglich, dass der Siebenring, wie es schon mehrfach beobachtet ist, durch diese Operationen in einen Sechsring verwandelt wird unter Bildung eines Dimethyl-*gem*-dimethylcyclohexadiens.

Diese Frage ist noch nicht beantwortet worden. Es gelang bisher nicht, krystallisirte Derivate des Terpens darzustellen und zu beweisen, dass dasselbe ein einheitlicher Körper ist.

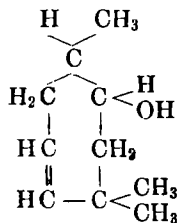
III. Dehydrirung des Euterpens.

Die Dehydrirung des Euterpens bot besonderes Interesse dar, weil die directe Bildung eines Benzolderivates weder nach der einen noch nach der andern Formel des Euterpens möglich ist. Da hierbei aber trotzdem 1,2-Dimethyl-4-äthyl-benzol gebildet wird, so beweist dies, dass man auch bei dieser Methode aus der Entstehung eines Benzolderivates nicht ohne Weiteres auf das Vorhandensein eines Hydrobenzol-Ringes in der Muttersubstanz schliessen darf.

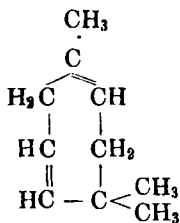
Wenn man die Cycloheptanformel des Euterpens mit der des Dimethyläthylbenzols vergleicht, so ergibt sich, dass zwei Veränderungen in der Lagerung der Kohlenstoffatome vor sich gehen, nämlich die Bildung des Sechsrings aus dem Siebenring und das Verschwinden der *gem*-Dimethylgruppe. Dass letztere sich in die

Aethylgruppe verwandelt, konnte bisher nicht nachgewiesen werden, ist aber wahrscheinlich. Da ferner die Bildung einer Methylgruppe bei dem Uebergange eines Cycloheptans in ein Cyclohexan auch nichts Auffallendes ist, so verliert die auf den ersten Augenblick überraschend wirkende Reaction alles Wunderbare, und es bleibt nur der allerdings bemerkenswerthe Umstand übrig, dass eine so tief eingreifende, an pyrogene Vorgänge erinnernde Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Einfluss von milde wirkenden Reagentien vor sich geht.

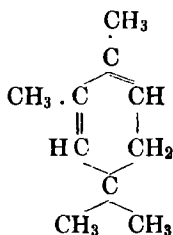
Schliesslich sei noch bemerkt, dass, wenn man die Hexanformel des Euterpens vorzieht, die beiden besprochenen Umlagerungen nicht auf einmal, sondern successive erfolgen. Die Bildung des Dimethyläthyl-benzols aus dem Dihydroeucarveol über das Euterpen hinweg wird durch folgende Formeln verdeutlicht:



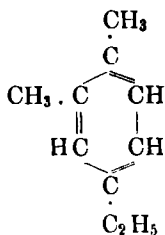
Dihydroeucarveol.



Euterpen (erste Formel).



Euterpen (zweite Formel).



Dimethyläthylbenzol.

Experimentelles.

Das Euterpen wurde zunächst durch mehrtägiges Stehen mit Eisessig-Bromwasserstoff in das ölige, nicht krystallisierende Dihydrobromid verwandelt und dieses nach der in der vorigen Mittheilung beschriebenen Methode mit Brom und etwas Jod vier Tage stehen gelassen. Das gebromte Product schied Krystalle aus, was bei der Verarbeitung von *p*- und *m*-Cymolderivaten nicht beobachtet wurde. Darauf wurde indessen nicht Rücksicht genommen, sondern die ganze Masse in der beschriebenen Weise zunächst mit Zinkstaub und alkoholischer Salz-

säure reducirt. Es erwies sich hierauf vortheilhaft, das Product, welches ebenfalls zum Theil krystallinisch war, vor der Behandlung mit Natrium und Alkohol in der Wärme noch mit Natriumamalgam in absolut alkoholischer Lösung unter Kühlung und Umrühren zu reduciren. Hierbei wurde noch die Vorsicht gebraucht, die alkalische Reaction von Zeit zu Zeit durch Zusatz einiger Tropfen Eisessig abzustumpfen. Verbraucht wurden bei Anwendung von 25 g Euterpen 800 g 3-procentiges Amalgam. Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind übrigens mit einem Kohlenwasserstoffe angestellt worden, der nach der alten Methode ohne Anwendung von Natriumamalgam dargestellt worden war.

Die Reinigung des Kohlenwasserstoffs und Befreiung von ungesättigten Körpern geschah nach der beschriebenen Methode. Es wurden so aus 30 g Euterpen 11 g gegen Permanganat beständiger Kohlenwasserstoff vom Sdp. 185 – 191° erhalten.

Die Analyse einer mittleren Fraction zeigte, dass der Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung des Cymols, $C_{11}H_{14}$, besitzt.

Ber. C 89.55, H 10.45.

Gef. » 89.29, » 10.50.

Zur Bestimmung der Constitution desselben wurde 1 g mit 90 ccm einer Salpetersäure 1:3 24 Stunden gekocht. Hierauf wurde mit Wasserdampf destillirt, das neutralisirte Destillat eingengt, und die Säure mit Schwefelsäure ausgefällt. Im Uebrigen wurde verfahren, wie Fittig¹⁾ es vorschreibt.

Die rohe Säure war nur in undeutlichen Krystallen zu erhalten, die zwischen 98 und 140° schmolzen. Zur Reinigung wurde sie durch Behandlung mit Calciumcarbonat in das Calciumsalz verwandelt. Aus der concentrirten heissen Lösung schieden sich beim Erkalten lange Nadeln aus, die eine Säure vom Schmp. 163 – 165° lieferten, welche sich identisch mit der 3,4-Dimethylbenzoësäure (Paraxylylsäure) erwies. Zur Identificirung wurde eine Reihe von Salzen dargestellt, die alle mit der Beschreibung von Königs²⁾ übereinstimmten. In der Mutterlauge des Calciumsalzes fand sich eine Säure in geringerer Quantität, die bei circa 100° anfang zu schmelzen.

Da die Dimethylbenzoësäure aus einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ entstanden ist, so muss dieser ein Aethyldimethylbenzol und zwar der Hauptsache nach von der Stellung 1, 3, 4 sein.

Hiermit stimmt auch das Verhalten des Productes der Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff überein. Derselbe wird ausserordentlich leicht schon in der Kälte bromirt. Nach 1/2-stündigem

¹⁾ Ann. d. Chem. 151, 269.

²⁾ Königs und Meyer, diese Berichte 27, 3468.

Stehen mit Brom wurde ein Substitutionsproduct erhalten, welches aus Holzgeist in langen Nadeln vom Schmp. 94—95° krystallisirte und sich als ein Tribromid erwies von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}Br_3$.

Ber. Br 64.69. Gef. Br 64.72.

Das Tribromsubstitutionsproduct des 1, 3, 4-Aethyldimethylbenzols schmilzt nach Stahl¹⁾ bei 93°.

351. C. Liebermann: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes. (III.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch die vor Jahresfrist von Voswinckel und mir²⁾ bei der Oxydation des Cochenillefarbstoffes (Carminsäure) aufgefundenene Cochenillesäure ist der constitutive Zusammenhang von 11 Kohlenstoffatomen der Carminsäure, d. h. ihrer sämtlichen Kohlenstoffatome, festgelegt, so lange die bereits von Hlasiwetz und Grabowski³⁾ aufgestellte und von v. Miller und Rohde⁴⁾ weiter definirte Formel der Carminsäure mit 11 Kohlenstoffatomen in Geltung bleibt. Unter der letzteren Voraussetzung wird dann aber die von v. Miller und Rohde entwickelte und auch von Schunck und Marchlewski⁵⁾ adoptirte Formel der Carminsäure als eines Methylnaphtochinonderivates hinfällig; dagegen kommen Voswinckel und ich, unter Berücksichtigung der von v. Miller und Rohde sehr wahrscheinlich gemachten Constitution des α -Bromcarmins als Methyloxytetrabromdiketohydrindens, zu dem Schluss, dass auch im Cochenillefarbstoff ein Indenderivat vorliegen könnte.

Seitdem haben v. Miller und Rohde⁶⁾ allerdings neue Analysen von krystallisirter Carminsäure veröffentlicht, welche sie von ihrer früheren Formel $C_{11}H_{12}O_6$ zurücktreten und einer solchen mit 12 Kohlenstoffen oder besser der verdoppelten $C_{24}H_{22}O_{14}$ den Vorzug geben lassen. Ob aber ihre Naphtalinformel der Carminsäure dadurch gerettet werden kann — v. Miller und Rohde sprechen sich darüber nicht aus und erwähnen auch die damals schon entdeckte Cochenillesäure nicht — steht doch dahin, da sie selbst eine verdoppelte Formel — worauf auch wir hingewiesen haben — mit 22 Kohlenstoffatomen, $C_{22}H_{20}O_{13}$, für möglich halten.

¹⁾ Diese Berichte 23, 992.

²⁾ Diese Berichte 30, 688 und 1731.

³⁾ Ann. d. Chem. 141, 329.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2647.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 2979.

⁶⁾ Diese Berichte 30, 1759.