

Ausbeute und leicht ein Bromirungsproduct, das in heissem Alkohol sehr schwer löslich ist, dagegen leicht in siedendem Toluol, aus welchem es in dünnen Nadelchen, Schmp. 252–253°. erhalten wird. Das Tetrabromparaxylol von Jacobsen<sup>1)</sup> schmilzt bei derselben Temperatur.

Das soeben beschriebene synthetische Hexahydroparaxylol unterscheidet sich in Siedepunkt und spec. Gewicht keineswegs von Hexahydrometaxylol, welches der Eine von uns<sup>2)</sup> vor 3 Jahren beschrieben hat. Letzteres siedet bei 119.5° (B = 751 mm) oder 120° (corrig.) und hat ein spec. Gew.  $d_{20}^{19} = 0.7688$ ; jedoch entsteht, bei Einwirkung von Brom und Bromaluminium, aus ihm Tetrabrommetaxylol, Schmp. 241°, während Hexahydroparaxylol das Tetrabromparaxylol, Schmp. 252–253°, liefert.

#### 542. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Dreiundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

Die folgende Mittheilung enthält die vor drei Jahren<sup>3)</sup> angekündigte ausführlichere Untersuchung über Oxycaron und Ketoterpin.

Adolf Baeyer und Conrad Baumgärtel: Ueber  
Oxycaron und Ketoterpin.

Das von Wallach entdeckte gebromte Dihydrocarvon<sup>4)</sup> hat nach den Untersuchungen von Baeyer<sup>5)</sup> die Constitution eines 1.8-Dibromtetrahydrocarvons. Die Bromatome stehen demnach in derselben Stellung wie im Dihydrobromid des Dipentens; das Wallach'sche Dibromid ist ein Ketonderivat des letzteren und muss durch Ersatz der beiden Bromatome durch Hydroxyl zu einem Ketoterpin führen.

Das Wallach'sche Dibromid unterscheidet sich in zwei Beziehungen wesentlich von dem sauerstofffreien Dihydrobromid des Dipentens. Erstens sind die Bromatome, wohl in Folge des lockernden Einflusses der Ketongruppe, viel leichter und zwar eins nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 359.

<sup>2)</sup> Ibidem 28, 781.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 17.

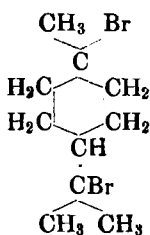
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 279, 389.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 1595.

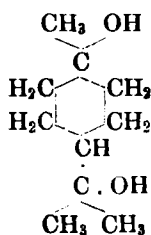
andern durch Hydroxyl ersetzbar, und zweitens kann das im Isopropyl befindliche Bromatom Veranlassung zur Entstehung eines den Trimethylenring enthaltenden Caronderivates geben. Da letzteres — das Oxycaron — sehr leicht unter Sprengung des Caronringes Wasser aufnimmt und in Ketoterpin übergeht, führen also zwei Wege zu diesem Körper; ein directer und ein indirecter über das Oxycaron.

Die Gegenwart der Ketongruppe bringt noch andere bemerkenswerthe Erscheinungen hervor. Das Dihydrobromid des Dipentens und das daraus dargestellte Terpin zeigen zwar Cis-trans-Isomerie, sind aber inactiv. Die vom activen Carvon abgeleiteten Derivate sind dagegen wegen der unsymmetrischen Stellung der Ketongruppe alle activ.

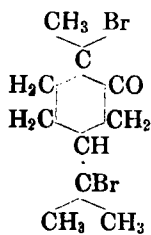
Das Terpin verhält sich ferner wie ein Glykol, die von dem Wallach'schen Dibromid abgeleiteten Hydroxylverbindungen sind dagegen schwache Säuren. Die saure Natur der Hydroxylgruppe wird bedingt durch die benachbarte Stellung der Ketongruppe, da die drei in Frage kommenden Substanzen — das Oxybromtetrahydrocarvon, das Oxycaron und das Ketoterpin — diese Anordnung zeigen. und da das zwei Hydroxyle enthaltende Ketoterpin doch nur ein Atom Natrium aufnimmt. Die Ketongruppe wirkt hier also ähnlich auf die Hydroxylgruppe ein, wie die Carboxylgruppe in der Weinsäure. Auch ist zu beachten, dass man das in benachbarter Stellung stehende tertiäre Hydroxyl, im Verein mit der Ketongruppe, der Carboxylgruppe vergleichen kann; der Sauerstoff der letzteren ist hier auf 2 benachbarte Kohlenstoffatome vertheilt.



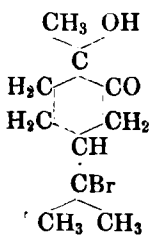
Dipentendihydrobromid.



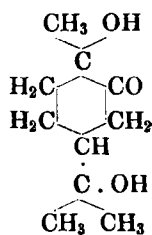
Terpin.



Dibromtetrahydrocarvon.

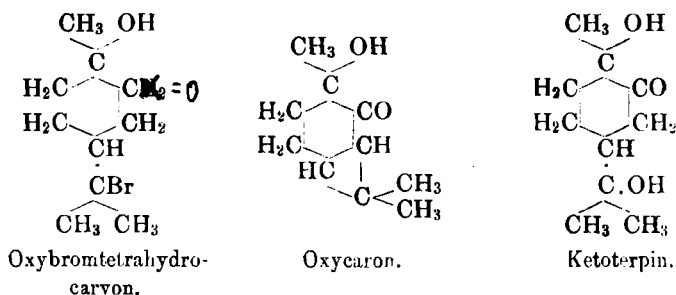


Oxybromtetrahydrocarvon.



Ketoterpin.

Von dem Oxybromtetrahydrocarvon leitet sich durch Bromwasserstoffabspaltung das Oxycaron ab, welches durch Hydrolyse des Caronringes ebenfalls zum Ketoterpin führt:

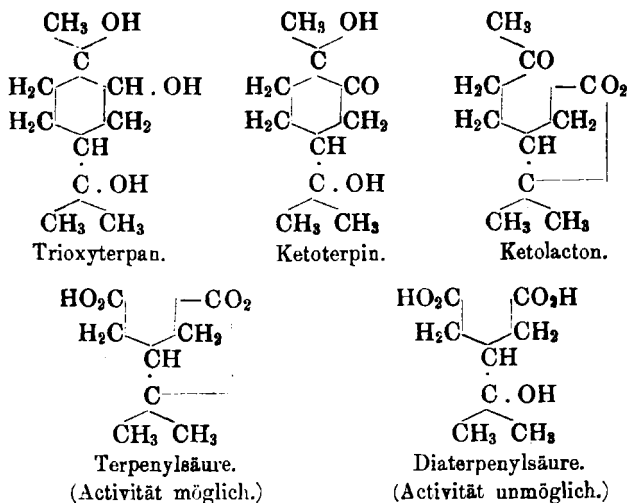


Durch Reduction geht das active Ketoterpin in ein actives 1,2,8-Trioxyterpan über, welches sich auch durch seinen Schmelzpunkt von dem durch Oxydation des inactiven Terpeneols erhaltenen 1,2,8-Trioxyterpan Wallach's unterscheidet. Dass letzteres die racemische Form des ersteren ist, wurde durch die Darstellung des inactiven 1,2,8-Trioxyterpans aus dem racemischen Ketoterpin bewiesen. Ein mit dem vorliegenden identisches Trioxyterpan wird man vermuthlich durch Oxydation des activen Terpeneols von Semmler<sup>1)</sup> erhalten.

Wallach stellte durch Oxydation des Trioxyterpans das Methylketon der Homoterpenylsäure dar. Das active Trioxyterpan liefert dem entsprechend auch ein actives Ketolacton. Dieses letztere wird durch Permanganat zu inactiver Terpenylsäure oxydirt. Im ersten Augenblick erscheint die Inactivität der so gebildeten Terpenylsäure auffallend, bedenkt man aber, dass die Reaction in alkalischer Lösung vor sich geht und daher zur Diaterpenylsäure führt, welche bei ihrer symmetrischen Structur nicht activ sein kann, so wird dieser Umstand leicht erklärlich. Eine in saurer Lösung durch Oxydation des activen Ketolactons dargestellte Terpenylsäure sollte dagegen auch activ sein, was aber nicht durch den Versuch geprüft wurde.

Da Oxycarvon und deshalb jedenfalls auch Ketoterpin in saurer Lösung zu dem Ketolacton oxydirt werden, so ist anzunehmen, dass bei der Oxydation des Trioxyterpans zunächst Ketoterpin entsteht, welches dann erst weiter zum Ketolacton oxydirt wird. Diese Verhältnisse werden durch folgende Tabelle verdeutlicht:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2189.



### Experimentelles.

#### Actives 1.8-Oxybromtetrahydrocarvon.

Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche gebromte Hydrobromid des Dihydrocarvons von Wallach<sup>1)</sup>, welches als 1.8-Dibromtetrahydrocarvon bezeichnet werden soll.

Eine Lösung von 37 g Dibromid in 74 g Aether wird mit 370 g einer wässrigen Natronlauge vom spec. Gew. 1.23 in einer Pulverflasche von 1 L Inhalt kräftig unter zeitweisem Abkühlen durchgeschüttelt. Nach etwa 10 Minuten tritt die Abscheidung blättriger Krystalle des Natriumsalzes ein, die sich rasch vermehren. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe der ätherischen Flüssigkeit beim Verdunsten nicht mehr krystallisirendes Dibromid hinterlässt, was nach einer Stunde der Fall zu sein pflegt. Die vom Aether getrennte breiige Masse wird darauf über Asbest abgesaugt und noch feucht zur Zersetzung des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Da das so abgeschiedene Oxybromtetrahydrocarvon sowohl durch Wasser als auch durch verdünnte Schwefelsäure allmählich gelöst und in Ketoterpin übergeführt wird, muss diese Operation mit Vorsicht ausgeführt werden. Es empfiehlt sich, das aus 37 g Dibromid gebildete Natriumsalz in einer Reibschale mit 70 g einer abgekühlten 35-procentigen Schwefelsäure anzureiben, schnell abzusaugen und die Krystalle auf Thon zu trocknen. Durch Aufnehmen in Aether und Verdunstenlassen wurden so 16.5 g krystallisiertes Oxybromtetra-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 389.

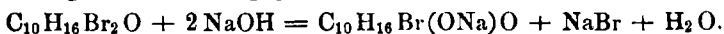
hydrocarvon erhalten. Die Substanz enthielt immer Spuren des ursprünglichen Dibromids, welches bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die Oxybromverbindung in Form von Ketoterpin gelöst wird, zurückbleibt. Die Analyse ergab daher auch einen etwas zu hohen Bromgehalt.

0.1827 g Sbst.: nach Carius 0.1396 g AgBr.

0.1969 g Sbst.: \* \* 0.1499 g AgBr.

$C_{10}H_{17}BrO_2$ . Ber. Br 32.13. Gef. Br 32.51, 32.40.

Das Oxybromtetrahydrocarvon hat sich daher aus dem Dibromid nach folgender Gleichung gebildet:



Es krystallisirt aus trockenem Aether oder einem Gemisch von Amylen und Lignoïn in schönen Prismen vom Schmp. 69—72° und ist optisch-activ. Die Substanz ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und wenig beständig. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich braun und riecht dann nach Carvacrol; mit concentrirter Natronlauge giebt sie Krystalle des Natriumsalzes, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure behandelt löst sie sich unter Bildung von Ketoterpin auf, durch alkoholisches Kali wird sie in Oxycaron übergeführt. Letztere Reaction beweist, dass bei ihrer Bildung aus dem Dibromid das in 1) stehende Bromatom durch Hydroxyl ersetzt wird.

Beim Umkrystallisiren des Körpers aus Holzgeist zersetzt sich derselbe theilweise. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren daraus wurden aus der braun gefärbten Mutterlauge schöne, viel beständigere Krystalle erhalten, die bei 136—138° schmelzen und denselben Bromgehalt, wie die ursprüngliche Substanz, nämlich 32.63 pCt., zeigten. Bei der geringen Menge konnte die Natur derselben nicht ermittelt werden.

#### Actives Oxycaron.

Das Oxybromtetrahydrocarvon geht unter denselben Bedingungen in Oxycaron über, wie das Bromtetrahydrocarvon (Hydrobromid des Dihydrocarvons) in Caron.

13.5 g der Substanz wurden unter Abkühlen mit der methylalkoholischen Lösung von 1½ Molekülen Kali versetzt und stehen gelassen, bis eine ausgeätherte Probe sich bromfrei erwies. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde Kohlensäure eingeleitet, zehnmal mit Aether extrahirt, die gewaschene Lösung bis zum Stehenbleiben der Färbung mit Permanganat und Natriumbicarbonat durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Abdestilliren des Aethers ging das Oxycaron bei 19 mm Druck zwischen 134 und 135° als ein farb- und geruchloses, zähflüssiges Oel über, während nur ein geringer Rückstand hinterblieb. Die Ausbeute betrug 88 pCt. der Theorie.

0.2059 g Sbst.: 0.5383 g CO<sub>2</sub>, 0.1802 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. » 71.30, » 9.71.

Das Oxycaron ist in Wasser ziemlich leicht löslich und zeigt gegen empfindliches Lakmuspapier eine schwach saure Reaction. Beim Durchschütteln mit concentrirter Natronlauge bilden sich Krystalle des Natriumsalzes, das durch Wasser wieder zersetzt wird. Es ist optisch-activ, eine Lösung in der doppelten Gewichtsmenge Aether dreht im Decimeterrohr die Ebene des polarisirten Lichtes 32.66° nach rechts. Gegen Permanganat ist es in der Kälte beständig, durch Chromsäuremischung wird es in das active Methylketon der Homoterpenylsäure verwandelt. Die Keton- und die Alkohol-Gruppe lassen sich leicht durch die Bildung eines Oxims, Semicarbazons und Phenylurethans nachweisen.

#### Oxim des *d*-Oxycarons.

Mit Alkohol und Bicarbonat dargestellt. Nach 4-tägigem Stehen schöne, grosse, glasglänzende Prismen vom Schmp. 138°.

0.2080 g Sbst.: 0.4989 g CO<sub>2</sub>, 0.1763 g H<sub>2</sub>O.

0.2420 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 717 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 65.57, H 9.29, N 7.65.

Gef. » 65.42, » 9.42, » 7.70.

#### Semicarbazon des *d*-Oxycarons.

Mit Alkohol und Kaliumacetat dargestellt. Nach drei Stunden erstarrte das Gemisch zu einer opalartigen Masse, die über Nacht krystallinisch wurde. Aus Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt wurden, durch Verdunsten im Vacuum umkrystallisirt. Lange, asbestartige, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 197°.

0.1555 g Sbst.: 0.3346 g CO<sub>2</sub>, 0.1212 g H<sub>2</sub>O.

0.1190 g Sbst.: 19.8 ccm N (10°, 715 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 58.67, H 8.44, N 18.67.

Gef. » 58.68, » 8.66, » 18.73.

#### Phenylurethan des *d*-Oxycarons.

1 g Oxycaron wurde mit der berechneten Menge Phenylcyanat (0.7 g) in ein Rohr eingeschmolzen und 4 Wochen stehen gelassen. Die amorphe, zähflüssige Masse wurde nach dem Reiben zum grössten Theil krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisirt. Schön ausgebildete, vierseitige Prismen, Schmp. 190° unter Gasentwicklung.

0.2152 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 719 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 4.88. Gef. N 5.02.

Die Sprengung des Caronringes im Oxycaron erfolgt mit der grössten Leichtigkeit schon in der Kälte sowohl durch Halogen-

wasserstoffsäuren als auch hydrolytisch durch verdünnte Schwefelsäure. Eisessig-Bromwasserstoff gab nach einstündigem Stehen das *d*-Dibromtetrahydrocarvon von Wallach, also das Ausgangsproduct. Bei 0° gesättigte wässrige Salzsäure lieferte die von Baeyer aufgefundene entsprechende Dichlorverbindung vom Schmp. 41—42°.

#### Actives Ketoterpin.

Zur Darstellung dieses Körpers eignet sich das Oxycaron besser, als das Oxybromtetrahydrocarvon.

Wenn man Oxycaron unter Eiskühlung allmählig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so löst sich Alles auf unter Bildung von Ketoterpin. Zur Isolirung des letzteren wird die Lösung mit Soda neutralisirt, zur Trockne gebracht und mit Aether-Alkohol ausgezogen. Es hinterbleibt ein in schönen, wavellitartig gruppirten Prismen erstarrendes Oel, welches bei einem Druck von 16 mm bei 163—165° übergang und in der Anschütz'schen Vorlage sofort krystallinisch erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Waschen mit Ligroin, schmolz die Substanz bei 78—80°. Bei 250° zersetzt sie sich unter Braunfärbung.

0.2405 g Sbst.: 0.5705 g CO<sub>2</sub>, 0.2125 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 64.52, H 9.67.

Gef. » 64.69, » 9.81.

Wenn man bei der Darstellung des Ketoterpins aus dem Dibromid den Umweg über das Oxycaron vermeiden und in dem Oxybromtetrahydrocarvon das Brom direct durch Hydroxyl ersetzen will, kann man folgendermaassen verfahren.

20 g Dihydrocarvon wurden in die oben beschriebene Natriumverbindung des Oxybromtetrahydrocarvons verwandelt, und diese noch feucht mit der vierfachen Menge (bezogen auf die feuchte Natriumverbindung) 27-procentiger Schwefelsäure in der Schüttelmaschine durchgeschüttelt, bis fast Alles in Lösung gegangen war. Nach dem Abfiltriren von ungelöst gebliebenem Dibromid wurde die Lösung mit trockner Soda neutralisirt und nach dem Entfernen des auskrystallisirten Glaubersalzes mit Aether extrahirt, bis der Rückstand nach dem Anstecken mit einem Krystall Ketoterpin anfang zu erstarren. Dann wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und 15-mal mit Aether extrahirt. So wurden aus 20 g Dihydrocarvon 0.5 g Ketoterpin in unreinem Zustand erhalten. Die geringe Ausbeute rührt von einer Nebenreaction her, die noch nicht aufgeklärt ist. Das vor dem Ausalzen mit Ammoniumsulfat ausgeätherte Oel schied nämlich nach einigen Wochen bromfreie Krystalle ab, die nicht mit Phenylhydrazin und mit Permanganat reagirten und bei 122—124° schmolzen. Sie enthielten 69.56 pCt. Kohlenstoff und 9.76 pCt. Wasserstoff, konnten aber der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden. Interessant

bleibt aber diese Darstellung des Ketoterpins wegen der überraschend leichten Ersetzung des Bromatoms in der Oxybromverbindung durch Hydroxyl in saurer Lösung.

Das Ketoterpin ist in unreinem Zustand in Aether leicht, in reinem schwer löslich. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich. Eine 37-procentige, alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im Decimeter-Rohr  $32.5^{\circ}$  nach links.

Das Ketoterpin verträgt zweistündiges Kochen mit Wasser, wird aber schon nach halbstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig in Carvacrol umgewandelt, welches durch den Schmelzpunkt der Nitrosoverbindung ( $152^{\circ}$ ) identificirt wurde. Mit Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff liefert es unter denselben Bedingungen wie das Oxycaron das active Dibromid und Dichlorid. Die Anwesenheit der Ketongruppe wurde durch Darstellung des Oxims, des Semicarbazons und des Phenylhydrazons nachgewiesen.

Versetzt man eine möglichst concentrirte, wässrige Lösung von Ketoterpin mit Natronlauge, so scheidet sich das Natriumsalz in kleinen Nadeln ab. Zur Analyse wurden dieselben auf Thon getrocknet und mit Aether gewaschen.

0.3588 g Sbst.: 0.1246 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Na}$ . Ber. Na 11.06. Gef. Na 11.34.

Das Natriumsalz enthält also, der Theorie entsprechend, nur ein Atom Natrium, indem offenbar nur das der Ketongruppe benachbarte Hydroxyl saure Eigenschaften annimmt. In Wasser, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln löst sich das Salz unter Rückbildung von Ketoterpin.

#### Oxim des activen Ketoterpins.

Eine wässrige, mit Natriumbicarbonat versetzte Lösung von Ketoterpin und salzsaurem Hydroxylamin erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Aus Aether sechseckige Tafeln, Schmp.  $163^{\circ}$ .

0.2560 g Sbst.: 16 ccm ( $12^{\circ}$ , 721 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ . Ber. N 6.96. Gef. N 7.03.

#### Semicarbazon des activen Ketoterpins.

Dieses Semicarbazon ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die nach eintägigem Stehen mit Alkohol und Kaliumacetat gebildete Lösung wurde daher im Vacuum zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahirt. Rosettenförmig vereinigte Nadeln vom Schmp.  $184-185^{\circ}$ .

0.2284 g Sbst.: 35 ccm N ( $10^{\circ}$ , 7175 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. N 17.28. Gef. N 17.31.

### Phenylhydrazon des activen Ketoterpins.

In wässriger Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin. Krystallinisch erstarrendes Oel. Krystallisirt aus Alkohol in Würfeln mit abgestumpften Ecken, beim Ausspritzen mit Wasser Nadeln. Schmp. 150—160° unter Zersetzung.

0.2307 g Sbst.: 21.6 ccm N (11°, 715 mm).

$C_{16}H_{24}N_2O_2$ . Ber. N 10.14. Gef. N 10.49.

### Reduction des activen Ketoterpins.

#### Actives 1.2.8-Trioxysterpan.

Die Reduction wurde mit 6 g Ketoterpin, 25 g Natrium und 175 g Alkohol in der üblichen Weise ausgeführt. Nach dem Verjagen des Alkohols aus der mit Wasser versetzten Flüssigkeit wurde unter Kohlensäureeinleitung zur Trockne verdampft und der Rückstand fünf Mal mit kaltem Alkohol ausgezogen. Die beim Anrühren mit Aether krystallinisch erstarrende Masse wurde im Vacuum destillirt und aus Aether oder Chloroform umkrystallisirt, woraus sie sich in sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 97—98° ausscheidet. In Wasser, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich. Eine 20-procentige, alkoholische Lösung drehte im Decimeterrohr die Ebene des polarisirten Lichtes 55' nach links.

0.2124 g Sbst.: 0.4937 g  $CO_2$ , 0.2099 g  $H_2O$ .

0.2188 g Sbst.: 0.2188 g  $CO_2$ , 0.2162 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{20}O_3$ . Ber. C 63.83, H 10.66.

Gef. » 63.39, 63.32, » 10.98, 10.97.

Natriumamalgam liefert mit dem Ketoterpin dasselbe Trioxysterpan.

#### Actives Methylketon der Homoterpenylsäure.

Wallach<sup>1)</sup> hat durch Oxydation seines inactiven Trioxysterpans das inactive Methylketon der Homoterpenylsäure erhalten. Unter denselben Umständen liefert das active Trioxysterpan das active Keton.

2.5 g der Substanz wurden nach Wallach's Vorschrift in der fünffachen Menge Wasser gelöst und dazu eine auf 30° erwärmte Lösung von 2 g wasserfreier Chromsäure in 5 g Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.25 gegeben. Die Mischung erwärmte sich von selbst auf 60° und wurde  $\frac{1}{4}$  Stunde bei dieser Temperatur erhalten und dann 8-mal mit Chloroform ausgezogen. Nach Behandlung mit Bisulfit wurden aus der Chloroformlösung 1.4 g eines allmählich krystallisirenden Oels erhalten, das, aus heissem Wasser umkrystallisirt, grosse, vierseitige Prismen vom Schmp. 48—49° lieferte.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 153.

0.1785 g Sbst.: 0.4260 g CO<sub>2</sub>, 0.1435 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.22, H 8.70.

Gef. » 65.09, » 8.81.

Eine 13-procentige. alkoholische Lösung drehte im Decimeterrohr 5.77° nach rechts. Mit Bromnatron liefert die Substanz Bromoform.

Oxycaron verhält sich genau ebenso, und liefert ebenfalls ein bei 48—49° schmelzendes Ketolacton.

Das active Ketolacton liefert bei der Oxydation mit Permanganat gewöhnliche inactive Terpenylsäure. 0.7 g Substanz wurden in 14 g Wasser gelöst, 1 g Kali hinzugesetzt, und langsam unter Umrühren eine Lösung von 1.75 g Permanganat in 70 g Wasser eingetröpfelt. Nach dem Verschwinden der Färbung wurde mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand dieses Extracts lieferte nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beim Ausziehen mit Essigester Terpenylsäure. Schmelzpunkt des Hydrates 57°, des wasserfreien Productes 88—90°.

#### Versuche in der inactiven Reihe.

Da das active Trioxyterpan und das active Ketolacton noch nicht bekannt sind, wurden zur Identificirung mit den Wallach'schen Körpern die obigen Versuche mit inactivem Dihydrocarvon wiederholt. Die Bildung des Oxybromtetrahydrocarvons, des Ketoterpins und des Trioxyterpans verliefen genau ebenso wie oben beschrieben. Letztere Substanz lieferte bei der Oxydation das durch seine grosse Krystallisationskraft zur Identificirung besonders geeignete inactive Methylketon der Homoterpenylsäure vom Schmp. 62—63°, welches sich als vollständig identisch mit dem Wallach'schen Körper erwies. Hierdurch ist also der Beweis erbracht, dass das oben beschriebene Reductionsproduct des activen Ketoterpins die active Form des 1.2.8-Trioxyterpans von Wallach ist.

Das Trioxyterpan und das Methylketon der Homoterpenylsäure zeigen folgende Unterschiede in den Schmelzpunkten der activen und inactiven Form:

	Activ	Inactiv	
1.2.8-Trioxyterpan . .	97—98°	121—122°	} Wallach.
Methylketon . . . .	48—49°	62—63°	