

racemische Base durch eine optisch active Säure direct gespalten werde, eine irrthümliche ist. Es entsteht zunächst ein partiell racemisches Salz, das je nach den Temperaturbedingungen auskristallisiert oder sich spaltet. Nach dieser Auffassung ist die partielle Racemie eine ganz allgemeine Erscheinung, und erst auf dem Zerfall solcher partiell racemischer Körper beruht die bekannte Methode der Spaltung durch optisch active Substanzen.

Ladenburg.

9. O. Kriewitz: Ueber Addition von Formaldehyd an einige Terpene.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 31. December, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Anschluss an die Untersuchungen Ladenburg's, der in einer seiner letzten Arbeiten (diese Berichte 31, 289) mittheilte, dass Formaldehyd sich an Terpene addire, unternahm ich es, die Additionsprodukte von Formaldehyd an Pinen, Limonen und Dipenten näher zu charakterisiren. Im Folgenden seien die Bedingungen mitgetheilt, unter denen die Condensation eintrat, und zugleich einige Derivate der entstehenden Körper beschrieben.

Condensation von Pinen mit Formaldehyd.

Als Ausgangsmaterial diente amerikanisches, rechts drehendes Terpentinöl. Dasselbe wird mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destillirt. Die zwischen 156—159° übergehende Fraction wird zu den Versuchen verwendet. Je 20 g davon wurden mit der berechneten Menge Paraformaldehyd, 4.4 g. und 10 g Alkohol in Röhren eingeschmolzen und ca. 12 Stunden lang auf 170—175° erhitzt. Nach dem Erkalten ist nur geringer Druck im Rohr, der Inhalt ist eine hellgelbe, klare Flüssigkeit. Dieselbe wird mit Wasser versetzt, das sich abscheidende leichte Oel mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Bei der fractionirten Destillation des Rückstandes der ätherischen Lösung geht ziemlich viel unverändertes Terpentinöl über. Die zwischen 225—240° übergehende Fraction wird besonders aufgefangen und zur Reinigung einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel wird mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man aus dem zurückbleibenden Oele durch mehrmaliges Fractioniren das Condensationsproduct als ein in der Hauptmenge zwischen 232—236° übergehendes

Oel. Dasselbe ist wasserhell und von dickflüssiger Consistenz, sein Geruch erinnert an Terpentinöl. In Alkohol, Aether, Ligroin löst es sich leicht, fast garnicht in Wasser. Spec. Gewicht bei 20° = 0.961. Der Körper dreht die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach rechts. Er ist sehr hygrokopisch; die geringe Differenz an Kohlenstoff bei der Analyse sowohl hier wie bei den folgenden analogen Verbindungen ist darauf zurückzuführen. Die Ausbeute an Substanz war eine ziemlich schlechte, ca. 15 pCt. des angewendeten Pinens, und konnte auch nicht durch verschiedene Änderungen erhöht werden.

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.52, H 10.84.
Gef. » 78.99, » 10.97.

Das Dihydrochlorid.

Das erhaltene Condensationsproduct musste, wie das Pinen selbst, ein ungesättigter Körper sein, addirte also Halogenwasserstoffsäuren, und es war zu erwarten, dass dadurch krystallisierte Körper entstehen würden. Beim Schütteln des Condensationsproductes mit concentrirter Salzsäure verdickt sich unter Erwärmung und Bräunung die Flüssigkeit und nach längerer Zeit erscheinen glänzende Blättchen in der bräunlichen Masse. Dieselben gewinnt man am besten, indem man nach Trennung von der wässrigen Schicht die Masse auf Thonteller streicht. Die zurückbleibenden weissen Krystalle lassen sich durch Umkrystallisiren aus Ligroin reinigen. Man erhält so weisse, glänzende Blättchen, die sich in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroin etwas schwerer, in Wasser garnicht lösen. Schmp. 74°. Die Analyse zeigte, dass zwei Moleküle Salzsäure aufgenommen worden waren. Dieses Ergebniss. wie der Umstand, dass der Körper in alkoholischer Lösung inaktiv war, deuten darauf hin, dass der Pinenkörper durch die Salzsäure in die Dipentenverbindung verwandelt worden zu sein scheint.

$C_{13}H_{18}OCl_2$. Ber. C 55.23, H 8.37, Cl 29.70.
Gef. » 55.42, » 8.55, » 29.51.

Das Dihydrobromid.

Dasselbe wird auf gleiche Weise wie das Dihydrochlorid durch Schütteln des Formaldehyddadditionsproducts mit concentrirter Bromwasserstoffsäure dargestellt. Die wieder durch Aufstreichen der Reactionsmasse auf Thonteller gewonnenen Krystalle werden aus Ligroin, in welchem sie etwas schwerer löslich sind, als das Dihydrochlorid, umkrystallisiert. Das Dihydrobromid bildet weisse, glänzende Blättchen mit einem Schein in's Gelbliche. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Dihydrochlorid. Schmp. 77°.

$C_{13}H_{18}OBr_2$. Ber. C 40.24, H 6.097, Br 48.72.
Gef. » 40.42, » 6.40, » 48.49.

Die Acetylverbindung.

Durch die Anlagerung des Formaldehyds musste eine primäre Alkoholgruppe sich bilden. Es mussten sich also die Acetyl- und die Benzoyl-Verbindung darstellen lassen. Ein Theil Condensationsproduct wird mit fünf Theilen Essigsäureanhydrid und einem Theil geschmolzenem essigsaurer Natrium mehrere Stunden gekocht. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, wodurch sich die Acetylverbindung als leichtes Oel ausscheidet. Sie wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung öfters mit Wasser gewaschen und der Aether abdestillirt. Aus dem Rückstande erhält man die Acetylverbindung durch mehrmaliges Fractioniren als eine zwischen 252—256° siedende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroin, nicht in Wasser löst.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.61.

Gef. • 74.71, » 9.72.

Die Benzoylverbindung.

Der Formaldehydkörper wird in Aceton gelöst und mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Kalilauge mehrere Stunden geschüttelt. Nach Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids durch Zusatz von Wasser wird das sich abscheidende schwere Oel mit Aether aufgenommen. Der Rückstand der Aetherlösung zersetzt sich beim Destilliren an der Luft unter Abscheidung von Benzoësäure. Beim Destilliren im Vacuum bleibt der Körper unzersetzt, und man erhält ihn durch mehrmaliges Fractioniren als ein zwischen 210—215° bei 20 mm Druck übergehendes Oel von gelblicher Farbe und dickflüssiger Consistenz. Zum Krystallisiren konnte es nicht gebracht werden. Die Löslichkeit ist dieselbe wie bei der Acetylverbindung.

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. C 80.00, H 8.15.

Gef. • 79.47, » 8.45.

Condensation von Dipenten mit Formaldehyd.

Je 20 g Dipenten werden mit 4.4 g Paraformaldehyd und 10 g Alkohol im Rohre ca. 12 Stunden lang auf 190—195° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre ist geringer Druck vorhanden, der Inhalt ist klar und von gelblicher Farbe. Die weitere Verarbeitung geschieht in analoger Weise wie beim Pinen. Man erhält so das Additionsproduct als ein zwischen 242—248° siedendes Oel von gelblicher Farbe und dickflüssiger Consistenz. Spec. Gewicht bei 20° 0.9459. Es dreht die Ebene des polarisirten Strahles nicht. In Aether, Alkohol, Ligroin ist es leicht löslich, in Wasser nur spurenweise. Es zieht sehr leicht Feuchtigkeit an.

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.52, H 10.84.

Gef. • 79.09, • 11.27.

Die Acetylverbindung.

Die Acetylierung geschieht wieder durch Kochen von 1 Theil Condensationsproduct mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid und 1 Theil geschmolzenem, essigsäurem Natrium. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, das sich abscheidende leichte Öl mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhält man durch mehrmaliges Fractioniren den Körper als eine bei 258—261° siedende, schwach gelbliche Flüssigkeit von dünnflüssiger Consistenz. Er ist mit Alkohol, Aether, Ligroin in jedem Verhältniss, mit Wasser nicht mischbar.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.61.

Gef. » 74.76, » 9.82.

Condensation von Limonen mit Formaldehyd.

Zur Verarbeitung gelangte Rechts-Limonen. Je 20 g davon werden mit 4.4 g Paraformaldehyd und 10 g Alkohol im Einschmelzrohr ca. 12 Stunden lang auf 190—195° erhitzt. Es bildet sich eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, aus der das Condensationsproduct in analoger Weise wie beim Pinen gewonnen wird. Dasselbe bildet eine zwischen 246—250° siedende, schwach gelbliche Flüssigkeit von dickflüssiger Consistenz. Spec. Gewicht bei 20° 0.9568. Der Körper, der sehr hygroskopisch ist, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroin, in Wasser fast garnicht. Er ist rechtsdrehend wie die Ausgangssubstanz.

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.52, H 10.84.

Gef. » 79.19, » 11.01.

Die Acetylverbindung.

Die Acetylierung und die Gewinnung des entstehenden Körpers geschieht in derselben Weise wie beim Dipenten. Die Acetylverbindung stellt eine bei 259—263° siedende, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit dar. Ihre Löslichkeit ist dieselbe wie die der vorhergehenden Acetylverbindungen.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.61.

Gef. » 74.89, » 9.79.