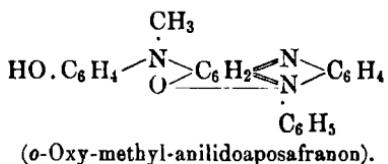


Spaltungsproducte.

Das bei der Zersetzung der Azoniumsalze erhaltene, rothe, alkalische Filtrat gab in sehr kleinen Mengen Methyl-*o*-aminophenol, Oxyaposafranon¹⁾ und braune, grünlich schimmernde Nadeln (aus Benzol-Alkohol), welche bei 240° schmolzen. Diese Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser roth wird. (Analogie mit Anilidoaposafranon²⁾.) Diese rothe Lösung geht aber sehr bald in eine violetblaue über, welche jetzt wieder das Verhalten des ursprünglichen Azoniumsalzes zeigt; sie bleibt, mit Natriumcarbonat übersättigt, blau und giebt mit Natronlauge *N*-Methyltriphenazinoxazincbazol. Diese Umwandlung kann auch mit anderen Säuren, sogar mit Essigsäure, bewirkt werden.

Diese Substanz ist vermutlich:



Durch weitere Untersuchung dieses Stoffes kann vielleicht die Formel I bewiesen werden.

Hrn. Prof. Dr. Otto Fischer in Erlangen spreche ich für seinen gütigst gewährten Rath meinen besten Dank aus.

Regensburg, den 25. Juni 1901. Privatlaboratorium.

347. L. Tschugaeff: Ueberführung von Thujylamin in Thujen.

(Eingegangen am 5. Juli 1901.)

Vor Kurzem habe ich über einen neuen Kohlenwasserstoff der Terpenreihe, das bicyclische Thujen berichtet, welcher offenbar dem Thujon entspricht und aus demselben mit Hülfe meiner Xanthogenäuremethode dargestellt worden ist³⁾.

Mit der weiteren Untersuchung dieses interessanten Körpers beschäftigt, habe ich mich vor Allem bemüht, denselben auf einem anderen Wege aus Thujon darzustellen. Einerseits war mir dieses von Interesse, indem ich in solcher Weise die genetischen Verhältnisse in der Thujonreihe näher festzustellen hoffte; andererseits wäre dadurch eine zweckmässige Bildungsweise der Terpene, sowie auch anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegeben.

¹⁾ O. Fischer und E. Hepp, Ann. d. Chem. 262, 252 [1891].

²⁾ O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 28, 2287 [1895].

³⁾ Diese Berichte 33, 3118 [1900].

Als Ausgangsproduct habe ich dieses Mal das bereits von Wallach und Semmler¹⁾ beschriebene Thujylamin gewählt.

Die trockne Destillation des salzsauren Salzes dieser Base führt insofern nicht zum Ziele, als sie kein primäres Reactionsproduct, sondern das bereits isomerisirte Isothujen liefert.

Um das gewünschte Ziel zu erreichen, habe ich nun versucht, die bekannte Hofmann'sche Reaction der erschöpfenden Methylierung, welche sich bereits mehrfach und namentlich bei der Constitutionsbestimmung natürlicher Alkaloide²⁾ als treffliches Hülsmittel erwiesen hat, zu verwerthen.

Sämmtliche Phasen der Hofmann'schen Reaction, vom primären Amin bis zum resultirenden Kohlenwasserstoff, verlaufen unter Ausschluss stark wirkender saurer Agentien, und es schien hier demnach das Auftreten etwaiger Isomerisationserscheinungen bereits a priori nur wenig Wahrscheinlichkeit zu bieten.

Indessen wurde diese Methode in der Terpenreihe bisher fast garnicht verwendet, und namentlich sind ihre Vorzüge in Bezug auf das Ausbleiben von Umlagerungen noch nicht geprüft worden.

Es ist hier nur eine kurze Angabe Wallach's³⁾ über ein Menthon zu erwähnen, welches aus Trimethyl-menthyl-ammoniumhydroxyd durch trockne Destillation erhalten wurde, bei 170—171° siedet und folgende Constanten besitzt: $d_{20} = 0.811$; $n_D^{20} = 1.4209$; $[\alpha]_D = +89.307^\circ$. Ein krystallisiertes Nitrosochlorid konnte daraus nicht dargestellt werden.

Aus diesen spärlichen Angaben ist jedenfalls nicht zu ersehen, ob bei der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aus *l*-Menthylamin eine Isomerisation stattgefunden hatte oder nicht.

Bei meinen Versuchen benutzte ich als Ausgangsmaterial ein von Schimmel & Co. bezogenes Thujon, welches in vacuo sorgfältig fractionirt wurde. Es wurde in gewöhnlicher Weise in das entsprechende Oxim übergeführt. Den früheren Angaben über diesen Körper kann ich nur hinzufügen, dass er unter Umständen sehr lange (mehrere Centimeter) Krystalle liefert und aus Aether leicht in schön ausgebildeten Individuen erbältlich ist. Sein Drehungsvermögen, in absolut alkoholischer Lösung bestimmt, war $[\alpha]_D = +108.46^\circ$ ($c = 21.79$).

¹⁾ Semmler, diese Berichte 25, 3345 [1892]; Wallach, Ann. d. Chem. 286, 96.

²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 14, 494, 659 [1881]. Vgl. eine Zusammenstellung bei J. Schmidt: »Ueber die Erforschung der Constitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide.« Stuttgart 1900.

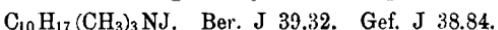
³⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 300, 282.

Das Thujonoxim wurde mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung zu dem entsprechenden Amin reducirt. Das Reactionsproduct wurde dann mit Wasserdampf destillirt, vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ueberschüssige Säure ist dabei sorgfältig zu vermeiden, da sonst leicht Isomerisation stattfindet. Treten bei der Reduction neutrale Producte auf, so können sie durch Aetherextraction der wässrigen salzauren Lösung entfernt werden.

Das reine, aus dem Salzsäuresalz regenerirte und über Baryumoxyd und Natrium getrocknete Thujylamin stellt eine wasserhelle, bei 195° siedende Flüssigkeit von coninähnlichem, betäubendem Geruch dar, welche an der Luft begierig Kohlensäure absorbiert. Ihr specifisches Gewicht beträgt $d_4^{20} = 0.8712$, ihr optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 101.00^{\circ}$.

Für das schwer lösliche Nitrat wurde ebenfalls das Drehungsvermögen (in Wasserlösung) bestimmt. Es beträgt $[\alpha]_D = + 82.03^{\circ}$ ($c = 1.947$).

Die erschöpfende Methylierung der Base geschieht sehr bequem in einer Operation, indem man 1 Mol.-Gew. Amin mit 4–5 Mol.-Gew. Kali in starker (1:2) wässriger Lösung zusammenbringt und bei Wasserbadwärme $3\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Jodmethyl allmählich einträgt. Nach 1–2 Stdn. ist die stürmische Reaction beendet. Man lässt die alsbald erstarrende Masse des Trimethylthujylammoniumjodids bis zum anderen Tage stehen, saugt auf Glaswolle oder auf Asbest ab und krystallisiert aus heissem Wasser, eventuell nach Neutralisiren mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure, um. Man erhält so eine leicht krystallisirende, in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz, welche aus Chloroformlösung durch Zusatz von Methylalkohol in schönen, prismatischen, centimeterlangen Krystallen ausgeschieden wird.



Das Drehungsvermögen wurde in Chloroformlösung bestimmt: $[\alpha]_D = + 42.61^{\circ}$. ($c = 3.979$).

Das freie Trimethylthujylammoniumhydroxyd wurde aus dem Jodid durch Digeriren mit Silberoxyd in Wasserlösung als eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit erhalten. Dieselbe wurde zuerst auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft und schliesslich über Phosphorsäureanhydrid im Vacuumexsiccator getrocknet. Die so erhaltene, spröde, krystallinische Masse, welche der Hauptsache nach aus dem Carbonat der Ammoniumbase bestand, wurde als solche der trocknen Destillation unterworfen. Die in der Vorlage kondensirte Flüssigkeit wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure, sodann mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destillirt.

Es resultierte, allerdings in sehr mangelhafter Ausbeute, ein leicht bewegliches Liquidum, welches zwischen 151° und 153° siedete und einen angenehmen, nicht von Thujon zu unterscheidenden Geruch besass; seine physikalischen Constanten lassen keinen Zweifel an seiner Identität mit dem früher beschriebenen, vom Thujylalkohol stammenden Thujen zu.

	Sdp.	d_{4}^{20}	n_D^{20}	M_R^D	$[\alpha]_D$
I. Thujen aus Thujylamin	$151-153^{\circ}$	0.8263	1.45022	44.25	-8.230
II. Thujen aus Thujylalkohol (Xanthogensäuremethode)	$151-152.5^{\circ}$	0.8275	1.45042	44.21	-4.230
III. Isothujen (nach Wallach).	$172-175^{\circ}$	0.840	1.4761	45.67	inaktiv

Dagegen ist es gänzlich verschieden von dem Isothujen Wallach's und Semmler's.

Es sei noch hinzugefügt, dass der aus Thujylamin dargestellte Kohlenwasserstoff sämmtliche Reactionen zeigt, welche ich in meiner früheren Mittheilung als für das Thujen charakteristisch beschrieben habe.

Der einzige Unterschied, welcher zwischen dem Thujen und dem eben beschriebenen Terpen aus Thujylamin besteht, betrifft die numerische Grösse des optischen Drehungsvermögens.

Indessen ist diesem Unterschiede keine besondere Wichtigkeit beizumessen. Denn erstens erwies sich das Drehungsvermögen der mit Hülfe der Xanthogensäuremethode dargestellten Thujenpräparate als keine constante Grösse, anderseits habe ich die Beobachtung gemacht, dass bei der trocknen Destillation des Thujylxanthogensäuremethylesters die Temperatur im Destillirkolben gegen das Ende der Zersetzung über 190° steigt. Unterbricht man in diesem Stadium die Destillation und fängt das bei höherer Temperatur (etwa von 190° bis 215°) Uebergehende gesondert auf, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, welcher bei $151-153^{\circ}$ siedet und überhaupt alle anderen Eigenschaften des gewöhnlichen Thujens besitzt.

In Gegensatz zu diesem dreht er aber die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, und zwar habe ich an einem Apparate den Drehungswinkel (für eine 100 mm lange Schicht) $\alpha_D = +21.83^{\circ}$ beobachtet. Es scheinen somit bei der trocknen Destillation des Thujylxanthogensäuremethylesters zwei isomere Thujene, ein linksdrehendes oder α -Thujen, und ein rechtsdrehendes oder β -Thujen, zu entstehen.

Daraus erklären sich die verschiedenen, für das optische Drehungsvermögen der vom Thujylalkohol stammenden Thujenpräparate erhaltenen numerischen Werthe. In Bezug auf die Entstehungsweise der

beiden isomeren Thujene kann hier nur eine Vermuthung ausgesprochen werden.

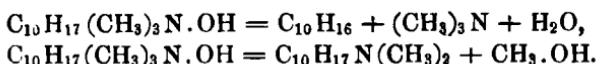
Es erscheint nämlich auffallend, dass die Zersetzung der Xanthogensäureester gerade in denjenigen Fällen zu einheitlichen Producten führt [z. B. bei Menthol¹⁾ und Borneol], wo die Ausgangsproducte durchaus einheitlich sind. Gemische von isomeren Kohlenwasserstoffen entstehen dagegen nur in solchen Fällen [bei Dihydrocarveol²⁾ und Thujylalkohol], in welchen die betreffenden Alkohole erst aus den entsprechenden Ketonen durch Reduction dargestellt werden.

Bei dieser letzteren Reaction können aber, nach den bekannten Principien der Stereochemie, immer zwei stereoisomere Spielarten entstehen (natürlich wenn man es mit einem optisch activen Keton zu thun hat), welche sich, falls sie beide flüssig sind, nicht leicht von einander trennen lassen.

Enthält nun der sogenannte Thujylalkohol ebenso wie das Dihydrocarvöl ein Gemisch von zwei Stereoisomeren, so ist es leicht möglich, dass die entsprechenden stereoisomeren Xanthogensäureester keine gleiche Stabilität besitzen und bei der Zersetzung verschiedene Terpene liefern können.

Mit weiterer Bearbeitung dieser interessanten Frage bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Schliesslich möchte ich noch ein Nebenproduct der Hofmannschen Reaction, das Dimethylthujylamin, erwähnen, welches aus dem Trimethylthujylammoniumhydroxyd neben Thujen und Trimethylamin entsteht. Die Zersetzung findet nämlich in zwei verschiedenen Richtungen statt, wie die folgenden Gleichungen zeigen:



Das Dimethylthujylamin wird aus dem Chlorhydrat durch Kali in Freiheit gesetzt und bildet nach dem Trocknen über Baryumoxyd eine bei 213.5—214° siedende wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem aminartigem Geruch. Es besass folgende Eigenschaften: $d_4^{20} = 0.8606$; $[\alpha_D] = + 141.76^\circ$.

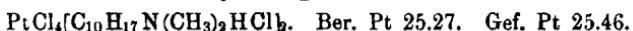
Von seinen Salzen ist das Chlorhydrat sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, das Nitrat dagegen schwer löslich und sehr krystallisationsfähig.

Das Chloroplatinat wird aus der salzauren Lösung der Base mit Platinchlorid zunächst als eine zähe halbfüssige Masse gefällt, welche nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Nach Umkrystallisiren aus

¹⁾ Diese Berichte 32, 3332 [1899].

²⁾ Diese Besichte 33, 735 [1900].

heissem Alkohol stellt es ein orangerothes kleinkristallinisches Pulver dar, welches bei der Analyse folgende Resultate lieferte:



Aus den oben mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich, dass die Hofmannsche Reaction einen glatten Uebergang vom Thujylamin zu dem linksdrehenden Thujen auszuführen gestattet. In dieser Reaction scheint somit ein Weg zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter Ausschluss von Isomerisationserscheinungen vorzuliegen, welcher sich wohl neben der Xanthogensäuremethode für die Bearbeitung der Terpenchemie bewähren wird¹⁾.

Diese Untersuchung soll fortgesetzt werden.

Moskau, Bakteriolog. Institut des chem. Univ.-Laboratoriums.

348. E. Erdmann: Notiz über Jasminblüthenöl.

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Da ich zuerst die Angabe gemacht habe²⁾, dass sich Anthranilsäuremethyleneester im Jasminblüthenöle findet, so bemerke ich mit Rücksicht auf die Veröffentlichungen von A. Hesse³⁾, dass sich meine Angabe bezog auf ein in Grasse durch Extraction von Jasminblüthen mit einem flüchtigen Lösungsmittel gewonnenes Präparat, welches mir unter Garantie der Reinheit geliefert wurde. Den Nachweis führte ich durch Isolirung des reinen Esters, seines salzauren Salzes und

¹⁾ Es wird vielleicht z. B. auf diesem Wege gelingen, das v. Baeyer-sche Caron in das entsprechende bicyclische »Caren« umzuwandeln.

²⁾ Auf der Naturforscherversammlung in München, vergl. Verhandlungen dieser Gesellschaft 1899 I, 139; ferner im D. R.-P. No. 122290 vom 28. Mai 1898. Dieses Patent enthält auch die älteste Angabe über das Vorkommen von Benzylalkohol, Benzylacetat und Linalool im Jasminblüthenöl. Den Benzylalkohol habe ich damals nachgewiesen durch sein Diphenylurethan, eine Verbindung, welche ich zur Identificirung des Benzylalkohols wegen ihrer Krystallisirfähigkeit empfehle. Der Diphenylcarbaminsäurebenzylester wird erhalten durch 2-stündiges Erhitzen von Diphenylcarbaminchlorid (1.5 Gew.-Th.) mit Benzylalkohol (1 Gew.-Th.) und Pyridin (1.35 Gew.-Th.) im siedenden Wasserbade; er ist auch in heissem Alkohol schwerlöslich und krystallisiert daraus in weissen Nadeln vom Schmp. 111°.

0.2185 g Sbst.: 0.6330 g CO₂, 0.1120 g H₂O.

C₂₀H₁₇NO₂. Ber. C 79.18, H 5.65.

(M = 301.1) Gef. > 79.04, > 5.73.

³⁾ Diese Berichte 32, 2616 [1899]; 33, 1585 [1900]; 34, 291 [1901].