

Analyse wurde die Base nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und über Chlorcalcium im Vacuum getrocknet.

0.0437 g Sbst.: 16.7 ccm N (22°, 763 mm).

(C₆H₄.NH₂).CHN₄. Ber. N 43.54. Gef. 43.70.

Oxydation des Amidophenyltetrazols.

0.5 g Amidophenyltetrazol wurden mit wenig verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht und zu dieser Lösung in der Siedehitze eine 3-prozentige Permanganatlösung bis zur Rothfärbung gegeben, wobei lebhafte Kohlensäureentwickelung auftrat. Der Ueberschuss an Permanganat wurde mit wenig Alkohol zerstört. Nach dem Filtriren von ausgeschiedenem Braunstein wurde das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen eingeengt und dann mit Silbernitrat ein weisses Silbersalz gefällt. Dieses wurde ausgewaschen und in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Filtriren vom Schwefelsilber hinterblieb beim Eindampfen des Filtrats ein weißer Rückstand, welcher noch mit Aceton ausgezogen wurde, da er noch nicht ganz frei von anorganischen Bestandtheilen war. Nach dem Verdunsten des Acetons erhielt man weiße Krystalle vom Schmp. 154° (Tetrazol schmilzt bei 155°). Zur völligen Identificirung dieser Verbindung mit dem bekannten Tetrazol wurde nochmals das Silbersalz hergestellt und dieses nach dem Trocknen bei 105° analysirt.

0.0978 g Sbst.: 0.0597 g Ag.

CHN₄.Ag. Ber. Ag 60.94. Gef. Ag 61.04.

477. F. W. Semmler: Ueber Hydrirung in der Terpenreihe. Ueber Myrcen und andere olefinische Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

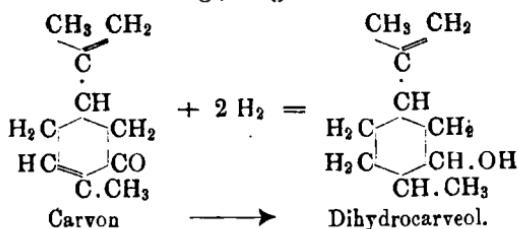
Die grösste Schwierigkeit, die Constitution der Verbindungen der Terpenreihe zu erkennen, wird durch die enorme Umlagerungsfähigkeit ihrer Moleküle verursacht; keine andere Klasse von Verbindungen bietet ein gleiches Bild der Veränderungsfähigkeit dar. Als ich vor nunmehr ca. 20 Jahren an die Aufschliessung der ätherischen Öle in Bezug auf ihre Constitution ging, trug ich dieser Erscheinung Rechnung, indem ich mich nach Reagentien umsah, welche bei der Herstellung neuer Derivate aus deren Ausgangsproducten eine Umlagerung auszuschliessen mir die Möglichkeit boten; namentlich erschien es mir sehr gewagt, aus Oxydationsproducten, welche man in saurer Lösung gewonnen hatte, Rückschlüsse auf die Constitution des Aus-

gangsmaterials zu ziehen. In der Folge habe ich deshalb vorzüglich das Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel benutzt; wir verdanken dieser Methode die Aufklärung einer ganzen Anzahl von Terpenderivaten.

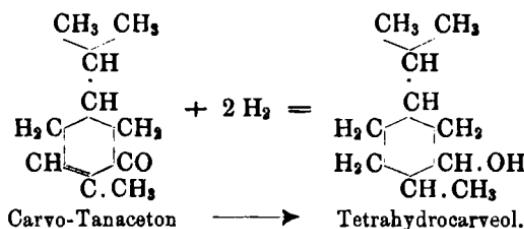
Schon frühzeitig versuchte man auch, die Reduction bei Constitutionsaufschlüssen in dieser Reihe anzuwenden; man arbeitete theilweise wiederum in saurer Lösung, indem die Reduction z. B. mit Jodwasserstoff vorgenommen wurde, theilweise in alkalischer Lösung, indem man unter anderen Reduktionsmitteln zum Natrium und Aethylalkohol griff.

Gegen die Reduction in saurer Lösung ist genau dasselbe einzubwenden wie bei der Oxydation; auch hier ist man nicht sicher, dass man im Endproduct noch dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome hat wie im Ausgangsmaterial, sodass ich von diesem Reduktionsmittel in der Regel Abstand nahm. Dagegen war bei der Reduction in alkalischer Lösung, wenn bei gewöhnlichem Druck und nicht zu hoher Temperatur gearbeitet wurde, eine Umlagerung so gut wie ausgeschlossen.

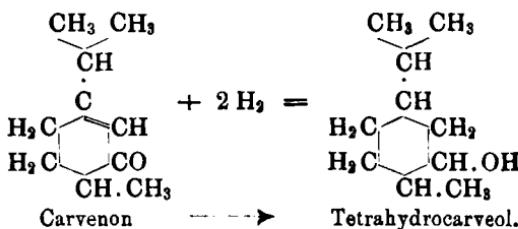
Allerdings ergab die Erfahrung recht bald, dass die Reduktionsfähigkeit, z. B. des Natriums und Aethylalkohols, weit zurückstand hinter derjenigen der Jodwasserstoffsäure; während man mit letzterem Mittel fast sämmtliche doppelte Bindungen und Ringe wegschaffen, auch Sauerstoff u. s. w. durch Wasserstoff ersetzen kann, ist die Anwendung des ersteren Reduktionsmittels eine recht beschränkte. Enthält das Molekül z. B. nur eine doppelte Bindung und keinen Sauerstoff, so ist es mir bisher nicht gelungen, diese doppelte Bindung mit Natrium und Alkohol wegzuschaffen; so konnten auf diesem Wege bisher die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ mit einer doppelten Bindung, z. B. Menthen, nicht reducirt werden. Enthält die Verbindung jedoch ausser einer doppelten Bindung z. B. noch Ketonsauerstoff, so trat theilweise neben der Reduction zum Alkohol jene der doppelten Bindung ein, theilweise trat dieselbe nicht ein. So konnte z. B. Carvon, $C_{10}H_{14}O$, welches zwei doppelte Bindungen enthält, zu einem ungesättigten Alkohol $C_{10}H_{18}O$, dem Dihydrocarveol, welches noch eine doppelte Bindung enthält, reducirt werden; dagegen ist es bisher nicht gelungen, mit Natrium und Alkohol diese zweite doppelte Bindung, welche in der Seitenkette liegt, wegzuschaffen.



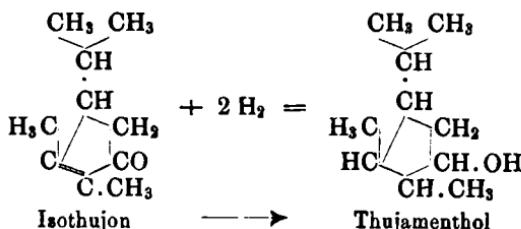
Es lässt sich ferner Carvo-Tanaceton in Tetrahydrocarveol überführen:



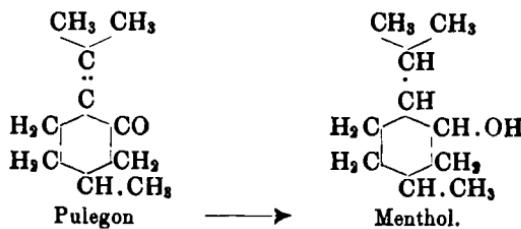
Einen gleichen Uebergang haben wir bei der Reduction des Carvenons zum Tetrahydrocarveol:



Ebenso lässt sich Isothujon zum Thujamenthol reduciren:

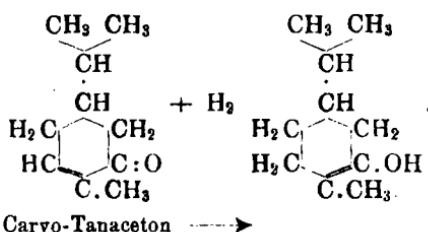


Ein Gleiches geschieht beim Uebergang von Pulegon in Menthol.

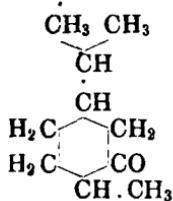


Diese Beispiele mögen genügen, um zu beweisen, dass die Reduction mit nascrendem Wasserstoff aus Natrium und Alkohol theil-

weise eintritt, theilweise nicht. Es hat sich nun herausgestellt, dass Reduction erfolgt, wenn die doppelte Bindung benachbart der Keto-Gruppe steht, dass sie im anderen Falle dagegen ausbleibt; das heisst mit anderen Worten, wenn wir es nach J. Thiele's Bezeichnung mit einem System benachbarter conjugirter Bindungen zu thun haben, sodass sich also der Wasserstoff zunächst an die Endpunkte anlagert unter Schaffung einer doppelten Bindung in der Mitte, z. B.:



Dieser nicht beständige, ungesättigte Alkohol muss sich sofort in das gesättigte Keton umlagern:



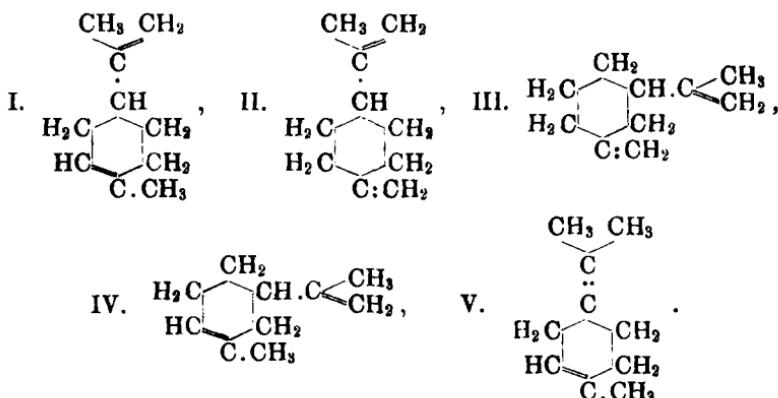
Dieses Keton hat Wallach z. B. bei der Reduction mit Zinkstaub an Stelle des Natriums beim Carvon gefasst.

Obiges Tetrahydrocarvon wird nun bei weiterer Einwirkung von nascrendem Wasserstoff zum Alkohol, Tetrahydrocarveol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, reducirt.

Erwies sich nun diese Theorie bei einer benachbarten doppelten Bindung und einem Ketosauerstoffatom so brauchbar in der Terpenreihe, so drängte sich mir unwillkürlich auch die Frage auf, wie es sich bei zwei doppelten Bindungen verhält; mit anderen Worten, wie verhalten sich die Terpene mit zwei oder mehr doppelten Bindungen? Stehen die von mir bisher erschlossenen Constitutionen der Terpene damit im Einklang oder nicht?

Limonen (I) wurde mit Natrium und Alkohol reducirt und blieb unverändert; ebenso lässt sich Terpinen (II) nicht reduciren; ebenso beständig erwies sich Pseudocarvestren (III) und Carvestren resp.

Sylvestren (IV). Auch Terpinolen, für welches wir die Constitution V annehmen, konnte nicht reducirt werden.



Kurzum alle in den Kreis meiner Untersuchungen gezogenen, bekannten, cyclischen Terpene liessen sich mit Natrium und Alkohol nicht reduciren; daraus folgere ich, dass kein bisher bekanntes cyclisches Terpen die beiden doppelten Bindungen benachbart enthält.

Ergaben die cyclischen Terpene ein negatives Resultat, so versuchte ich es nunmehr mit den von mir entdeckten olefinischen Terpenen. Als bestes Ausgangsmaterial erschien mir das inzwischen von Power und Kleber¹⁾ im Bayöl aufgefundene Myrcen, $C_{10}H_{16}$; der Siedepunkt des Letzteren liegt unter 20 mm Druck bei 67—68°; spec. Gew. = 0.8023, $n_0 = 1.4673$. Das Myrcen lässt sich auch bei gewöhnlichem Druck ganz gut destillieren; ich fand es überhaupt nicht so leicht veränderlich, wie genannte Forscher angeben; der Siedepunkt lag ungefähr bei 171—172°.

Reducirt man nun Myrcen in Aethylalkohol mit Natrium in der bekannten Weise, destillirt mit Wasserdämpfen ab und äthert aus, so bleibt nach dem Absieden des Aethers ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften zurück:

Sdp. 171.5–173.5°,
 $n_0 = 1.4501$,
 spec. Gew. = 0.7802.
 Molekularrefraction = 47.5,
 ber. $C_{10}H_{16} = 47.34$,

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.61, » 13.12.

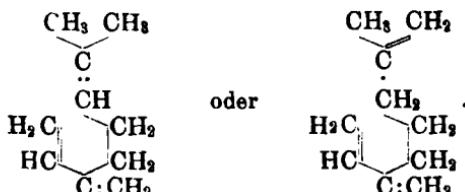
Die Analyse sowohl als auch die physikalischen Dateu weisen unzweifelhaft darauf hin, dass in der That eine Reduction des Myrcens $C_{10}H_{16}$ zu dem Dihydromyrcen, $C_{10}H_{14}$, stattgefunden hat.

¹⁾ Pharm. Rundschau (N.Y.) 13, 60 [1895].

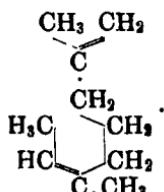
Hieraus folgt aber, dass im Myrcen 2 doppelte Bindungen benachbart stehen.

Im Einklang hiermit steht, dass Myrcen nur 4 Atome Brom aufnimmt; weiterhin binzugefügtes Brom wird nicht mehr aufgenommen, sondern es tritt alsdann lebhafte Bromwasserstoffentwicklung auf.

Hält man mit diesen Ergebnissen die Thatsache zusammen, dass Myrcen bei der Oxydation Bernsteinsäure giebt, so wird folgende Formel die wahrscheinlichste:

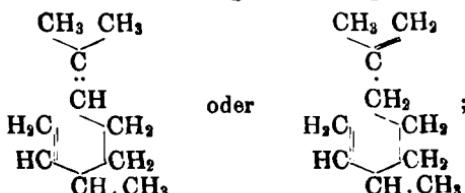


Nehmen wir die zweite Formel, die sich ja nur ganz unwesentlich von der ersten unterscheidet, an, so ergiebt sich bei der Reduction eine Anlagerung von 2 Wasserstoffatomen an die Endpunkte des conjugirten Systems unter Schaffung einer neuen doppelten Bindung in der Mitte; es entsteht das Dihydromyrcen:



Dieses Dihydromyrcen, $C_{10}H_{18}$ nimmt nun ebenfalls, obwohl es im Gegensatz zum Myrcen nur zwei doppelte Bindungen enthält, ganz glatt 4 Atome Brom auf; es entsteht das Tetrabrom-dihydromyrcen, $C_{10}H_{18}Br_4$, ein schweres Oel, welches bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Es ist das Dihydromyrcen isomer mit dem von mir aus Linalool + Zinkstaub dargestellten Linaloolen, $C_{10}H_{18}$); die physikalischen Daten des Letzteren fallen fast vollkommen zusammen mit jenen des Dihydromyrcens; dem Linaloolen gebe ich folgende Constitution:



1) Diese Berichte 27, 2520 [1894].

nur ein geringer Unterschied besteht zwischen beiden Formen, wie ich weiter unten zeigen werde.

Genau nun wie ich l. c. das Linaloolen in ein Cyclo-Linaloolen überführen konnte, lässt sich auch das Dihydromyrcen mit grösster Leichtigkeit in ein

Cyclo-Dihydromyrcen

invertiren.

Diese Invertirung geht am leichtesten vor sich mit Eisessig und Schwefelsäure, wo man eigentlich einen Alkohol erwarten sollte.

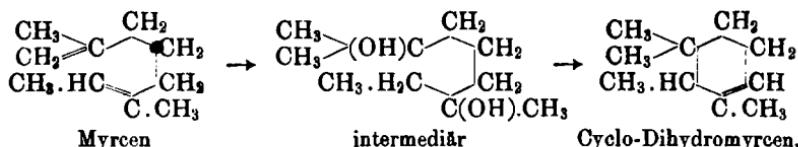
Sdp. 169—172° Mol.-Refraction = 45.63.

Spec. Gew. = 0.828 Gef. $C_{10}H_{16}O$ = 46.09.

$n_0 = 1.462$

Gef. C 87.19, H 13.10.

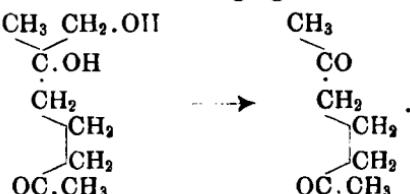
Auch hier decken sich die Daten fast vollkommen mit jenen des Cyclo-Linaloolens; aber immerhin unterscheiden sie sich so viel, dass man schon daraus erkennen kann, dass man es nicht mit identischen, sondern nur mit isomeren Körpern zu thun hat. Der Uebergang erfolgt folgendermaassen:



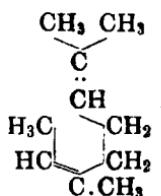
Das Cyclo-Dihydromyrcen nimmt im Gegensatz zum Dihydromyrcen, da es ja auch nur eine doppelte Bindung enthält, nur 2 Atome Brom auf und bildet ein Dibromid in Form eines schweren Oeles vom spec. Gew. 1.524. Oxydirt man das Cyclo-Dihydromyrcen, so bildet sich eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$, welche noch nicht näher untersucht ist.

Oxydirt man dagegen das Dihydromyrcen mit Kaliumpermanganat, so erhält man nicht mehr Bernsteinsäure wie aus dem Myrcen, sondern Lävulinsäure, womit obige Constitution des Dihydromyrcens vollkommen sich deckt.

Ausser der Lävulinsäure entsteht aber bei dieser Oxydation ein intermediäres Ketoglykol, $C_8H_{16}O_3$, welches, mit Bichromat und Schwefelsäure oxydirt, ein Diketon, $C_7H_{12}O_2$, giebt, welches wahrscheinlich ein δ -Diketon ist. Der Vorgang verläuft folgendermaassen:



Daneben entsteht während der Oxydation aber stets Aceton; hieraus schliesse ich, dass sich im Roh-Myrcen auch die Form



findet.

Auch beim Linalool, Geraniol, Citral, Methylheptenon u. s. w. entsteht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, neben Aceton und Lävulinsäure, stets ein Ketoglykol, welches seinerseits mit Bichromat und Schwefelsäure ein Diketon liefert. Wahrscheinlich findet sich also auch im Geraniol, Citral, Linalool u. s. w. die

dem Limonentypus entsprechende Form: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$, während die Form

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ dem Terpinolen- oder Pulegon-Typus entspricht.

Bei der Invertirung müssen natürlich beide Formen dasselbe Cycloproduct liefern.

Power und Kleber haben nun weiterhin das Myrcen nach der Bertram'schen Methode behandelt, um es in einen Ester und als dann in einen Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ umzuwandeln; sie haben dabei 1. c. Linalool erhalten mit allen seinen Eigenschaften; vor allen Dingen ergab sich bei der Oxydation des Letzteren Citral.

Im Gegensatz dazu hat Barbier in letzter Zeit¹⁾ einen Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ erhalten, welchen er Myrcenol nennt; er giebt folgende Daten an:

Spec. Gew. = 0.90172. Sdp. 99—101°. $n_D = 1.4778$.

Bei der Oxydation soll ein Aldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ entstehen, welcher nicht identisch ist mit Citral.

Bei der Wiederholung der Versuche von Kleber und Power einerseits, sowie von Barbier andererseits hat sich ergeben, dass kein einheitliches Product entsteht, sondern dass das Myrcen hierbei bereits theilweise invertirt wird. Hiermit stimmt das hohe spezifische Gewicht des Myrcenols überein; ferner ergiebt die Molekularrefraction weniger als einem Alkohol mit zwei doppelten Bindungen entspricht. Die Folgerungen, welche Barbier demnach bezüglich meiner Linalool- u. s. w. Formel zieht, sind durchaus hinfällig. Weiterhin angestellte Versuche werden auch in diesem Punkt, wie in früheren Fällen des Hrn. Barbier, Klarheit schaffen.

¹⁾ Centralblatt 1901, I, 1227.

In vorstehenden Reductionsversuchen des Myrcens haben wir eine neue interessante Bestätigung der Regel über die Anlagerung von Wasserstoff an die Endpunkte bei conjugirten doppelten Bindungen erhalten; aber fernerhin haben wir in dieser Reductionsmethode ein neues Hülfsmittel zur Lösung von gewissen Constitutionsfragen in der Terpenreihe, ob nämlich die vorhandenen doppelten Bindungen benachbart stehen oder nicht.

478. A. Hugershoff: Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoffe.

[Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Mit dem Studium der Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoffe haben sich schon verschiedene Forscher beschäftigt. Es seien die Arbeiten von Otto¹⁾, Hofmann²⁾, Beilstein und Kurbatow³⁾, Claus⁴⁾ und Mac Gowen⁵⁾ erwähnt.

Diese Autoren haben ihre Versuche, jedenfalls um eine locale Einwirkung zu verhindern, sämmtlich so angestellt, dass sie das Halogen mit einer alkoholisch-wässrigen oder eisessigsauren Lösung der Substanz in Reaction brachten.

Die Resultate, die erhalten wurden, waren sehr verschieden, je nachdem das Halogen auf den einfachen Thioharnstoff oder auf substituirte Thioharnstoffe einwirkte. So reagirte z. B. Brom auf den gewöhnlichen Thioharnstoff unter Bildung eines gelb gefärbten, sehr zersetzbaren Productes, welches von Claus als ein Bromadditionsproduct geschildert wird. Diphenylthioharnstoff hingegen giebt, mit Brom behandelt, nach Otto Bromsubstitutionsproducte des Diphenylharnstoffs, wobei also der Schwefel entfernt wird.

Dieses verschiedenartige Verhalten des Thioharnstoffs einerseits und andererseits des Diphenylthioharnstoffs fällt auf und lässt vermuten, dass auch bei den substituirten Thioharnstoffen die intermediäre Bildung von Bromproducten stattfindet, welche im Entstehungszustande durch das Verdünnungsmittel (Alkohol, Wasser oder Eisessig) unter gleichzeitiger Mitwirkung von Brom in bromsubstituirte

¹⁾ Otto, diese Berichte 2, 409 [1869].

²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 2, 453 [1869].

³⁾ Beilstein und Kurbatow, diese Berichte 7, 730, 1489, 1650 [1874]. Ann. d. Chem. 176, 51 [1875].

⁴⁾ Claus, diese Berichte 7, 235 [1874]. Ann. d. Chem. 179, 139.

⁵⁾ G. Mac Gowen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 188 [1886]. Chem. Soc. 51, 378 [1887].