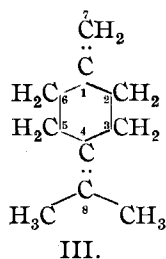
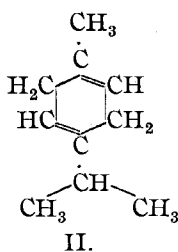
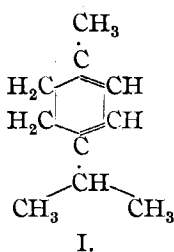


84. Friedrich Richter und Werner Wolff: Beiträge zur Kenntnis des γ -Terpinens. (I. Mitteilung.)

(Eingegangen am 19. Januar 1927.)

Im Jahre 1913 fanden Francesconi und Sernagiotto¹⁾ im italienischen Seefenchelöl (aus *Crithmum maritimum*) ein optisch inaktives Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Sdp. 178–180°, das seinen Konstanten und dem Übergang in Terpinen-bis-hydrochlorid (Schmp. 52°) zufolge mit α - oder γ -Terpinen (I und II) hätte identifiziert werden können. Da jedoch der Kohlenwasserstoff ein bisher unbekanntes, sehr beständiges Nitrosochlorid gab und die Oxydation keine faßbaren Produkte lieferte, glaubten die genannten Autoren, diese Folgerung ablehnen zu müssen und einen neuen Kohlenwasserstoff in Händen zu haben, dem sie die Formel eines *p*-Menthadiens-(1[7].4[8]) (III) und den Namen Crithmen gaben. Den gleichen Kohlenwasserstoff fanden Delépine und de Belsunge²⁾ auch im französischen Seefenchelöl. Die Fortsetzung dieser Untersuchung durch Delépines Schüler Longuet³⁾ ergab sodann, daß sehr wahrscheinlich auch das von Murayama⁴⁾ im Öl



von *Mosla japonica*, *Mosla grosseserrata* und von *Ptychotis ajowan* aufgefunden „Moslen“ mit Crithmen identisch ist. Trifft aber diese Annahme zu, so läßt sich — hierauf ist Longuet nicht eingegangen — die obige Formel des Crithmens nicht aufrecht erhalten. Denn aus dem Nitrosochlorid entsteht mit Alkali eine gelbe, schon von den italienischen Forschern erhaltene Substanz vom Schmp. 53°, die Murayama als 2-Azoxy-*p*-cymol erkannt hat. Will man also, wozu vorerst kein Anlaß vorhanden ist, nicht eine Umlagerung bei der Bildung oder Zersetzung des Nitrosochlorids annehmen, so kann das Crithmen keine Doppelbindung zwischen 1 und 7 aufweisen, und es bleibt nach den Diskussionen von Francesconi und Sernagiotto für diesen Kohlenwasserstoff nur die Formel des γ -Terpinens (II) übrig.

Da uns die Konstitution des Crithmens im Zusammenhang mit anderen Arbeiten interessierte, hielten wir es für erforderlich, das Seefenchelöl sorgfältig auf γ -Terpinen zu prüfen. Das verwandte Seefenchelöl, das wir der Freundlichkeit der Firma Schimmel & Co. verdanken, war im September vorigen Jahres von der Firma Chiris (Paris) bei Biot an der Côte d'azur aus

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **43**, I 608, II 66 [1913].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **23**, 34 [1918].

³⁾ Bull. Sciences pharmacol. **32**, 65 [1925].

⁴⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan **1921**, Nr. 475; C. **1922**, I 199, 200; Ber. Schimmel & Co., **1922**, 47.

wildwachsendem Seefenchel (ganze Pflanze) destilliert (Ausbeute 2–3‰) und zeigte folgende Konstanten: d_{15}^{15} : 0.8780; n_D^{20} 1.48296; α_D : +4° 4' (im 100-mm-Rohr).

In auffallendem Gegensatz zu dem Öl aus kultiviertem Seefenchel ist es arm an sauerstoff-haltigen Bestandteilen (Dill-Apiol) — eine Tatsache, die vom pflanzen-physiologischen Standpunkt Interesse verdient. Die Gesamtmenge dieses Öles (190 g) gab nach 7-maligem Fraktionieren etwa 65 g „Crithmen“: Sdp_{20} : 69–73°; d_{15}^{15} : 0.8515; n_D^{18} : 1.4785; α_D : +2.5° (im 100-mm-Rohr). Das Nitrosochlorid bildet sich leicht (aus 1 g etwa 0.2–0.25 g) und schmilzt, aus Chloroform + Methylalkohol umkrystallisiert, entsprechend den Angaben von Longuet bei 111°. Zur Umwandlung in 2-Azoxy-*p*-cymol wurden 0.8 g mit 3.5 ccm einer Lösung von 1 g Na in 20 ccm Äthylalkohol etwa 20 Min. auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt. Das beim Eingießen in Wasser abgeschiedene, rote Öl erstarrt größtenteils; durch Aufnehmen in Eisessig und Zusatz von Wasser erhält man gelbe Nadelchen vom Schmp. 52–53°. Ausbeute 0.5 g.

Wir haben sodann das Crithmen nach der von Wallach⁵⁾ für γ -Terpinen gegebenen Vorschrift mit Permanganat oxydiert und aus 7 g (von denen 3 g unangegriffen blieben) 0.5 g Erythrit des γ -Terpinens vom Schmp. 235° erhalten, der mit synthetisch, vom Terpinen-bis-hydrochlorid (aus Sabinen) ausgehend gewonnenem Erythrit keine Schmelzpunkts-Depression gibt. Damit ist das Vorkommen von γ -Terpinen im Seefenchelöl bewiesen.

γ -Terpinen ist aber auch ein wesentlicher Bestandteil des Ajowan-Öles⁶⁾, dessen Kohlenwasserstoff-Fraktion unter dem Namen „Thymen“ als billiges Seifenparfüm Verwendung findet und demnach ein bequemes Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen bildet. Aus den höchst-siedenden, terpinen-haltigen Anteilen des Thymens gewannen wir mühelos das Nitrosochlorid vom Schmp. 111°, das mit dem Nitrosochlorid aus Seefenchelöl keine Depression gab, so daß die Vermutung von Longuet bestätigt ist.

Die einfachste Deutung der mitgeteilten Befunde scheint uns nun die zu sein, daß im „Crithmen“ und „Moslen“ in der Tat nur γ -Terpinen vorliegt. Die Tatsache, daß alle Öle, in denen bisher „Crithmen“ und „Moslen“ nachgewiesen wurden, auch γ -Terpinen enthalten⁷⁾, scheint uns die Bündigkeit dieses Schlusses zu erhärten. Daß man aus dem synthetischen γ -Terpinen kein Nitrosochlorid erhalten kann⁸⁾, erklärt sich zwanglos aus der Uneinheitlichkeit dieses Präparats und darf ebensowenig wundernehmen wie die Feststellung von Walbaum und Müller⁹⁾, daß bei Gemengen, in denen γ -Ter-

⁵⁾ A. **362**, 297 [1908].

⁶⁾ Ber. Schimmel & Co., Okt. **1909**, 15; Gildemeister, Müller, Wallach-Festschrift (Göttingen 1909), S. 448.

⁷⁾ Im Öl von *Mosla japonica* von Hoshino (Kogyo Kagakkwai Zasshi **1919**, 557) aufgefunden.

⁸⁾ Aus dem gewöhnlichen Terpinen aus invertiertem Pinen konnte Wallach, A. **245**, 273 [1888], kein festes Nitrosochlorid erhalten. Ob jemals wieder Versuche in dieser Richtung unternommen worden sind, läßt sich aus der Literatur nicht ersehen. Ein Versuch, den wir mit einem durch nasse Hydrochlorierung von Sabinen und Zersetzung des Chlorids mit Anilin gewonnenen Terpinen machten, blieb ebenfalls ohne Erfolg.

⁹⁾ Wallach-Festschrift S. 663. — Zur Zusammensetzung der verschiedenen Terpinen-Gemische vergl. auch Wallach, A. **374**, 224 [1910].

pinen gegenüber dem α -Terpinen vorwiegt, die Nitrosit-Reaktion ausbleiben kann. Es verdient in diesem Zusammenhang erwähnt zu werden, daß auch die Baeyersche Chromschwefelsäure-Reaktion auf Terpinen¹⁰⁾ sowohl beim Crithmen als auch bei der Terpinen-Fraktion des Ajowanöles versagt. Auch sie scheint demnach nur für α -Terpinen charakteristisch zu sein.

Mit der genaueren Untersuchung der Terpinen-Fraktion des Ajowanöls sind wir zur Zeit beschäftigt¹¹⁾.

Berlin, den 18. Januar 1927. Laborat. d. Hofmann-Hauses.

85. Hermann O. L. Fischer, Carl Taube und Erich Baer: Über den krystallisierten Glycerinaldehyd und seine Umwandlung in Dioxy-aceton.

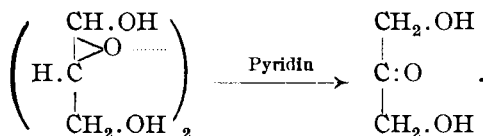
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1927.)

Durch die Untersuchungen, vor allem von Lobry de Bruyn¹⁾, ist es für die höheren Zuckerarten nachgewiesen, daß Aldose und Ketose durch Verschiebung einer Hydroxylgruppe in alkalischer Lösung ineinander übergehen. Wohl und Neuberg²⁾ haben gezeigt, daß sowohl aus Dioxy-aceton wie aus Glycerinaldehyd in alkalischem Medium dieselbe β -Acrose, identifiziert als Osazon, entsteht. Es ist also auch bei den Triosen indirekt der Übergang von Aldose und Ketose ineinander nachgewiesen³⁾. Neuere Untersuchungen von Evans und Hass⁴⁾ über die Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf Glycerinaldehyd sind ebenfalls eine Stütze für diese Auffassung.

Wir konnten nun den Übergang von Glycerinaldehyd in Dioxy-aceton einfach durch Kochen in Pyridin-Lösung bewirken und die Ketose dabei in Substanz isolieren. Die Ausbeute wurde mit Hilfe von Derivaten bestimmt und betrug im besten Falle 49% der Theorie.

Dieser leichte Übergang des krystallisierten, dimolekularen Glycerinaldehyds in monomolekulares Dioxy-aceton wird vielleicht zweckmäßig durch die folgende Formulierung versinnbildlicht:



¹⁰⁾ Baeyer, B. **27**, 815 [1894].

¹¹⁾ Wir benutzen diese Gelegenheit, um zwei Versehen aus unserer vorigen Publikation (B. **59**, 1733 [1926]) richtigzustellen: eine strukturelle Umlagerung unter dem Einfluß von Edelmetall-Katalysatoren ist auf anderem Gebiete schon von Scheibler (B. **58**, 1205 [1925]) beobachtet worden. Eine Umwandlung von β -Pinen in α -Pinen unter dem Einfluß organischer Säuren fand bereits vor Austerweil Delépine (Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 1475, 1478 [1924], **39**, 1679 [1926]).

¹⁾ B. **28**, 3078 [1895].

²⁾ B. **33**, 3099 [1900].

³⁾ vergl. auch E. Fischer und Tafel, B. **20**, 1092, 2566, 3384 [1887] a. a. O., sowie Schmitz, B. **46**, 2327 [1913].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2703 [1926].