

Aus unseren Versuchen geht also als Endergebniss hervor, dass das Platin eines der Metalle ist, welche mit grosser Leichtigkeit im Zustande sehr hoher Reinheit erhalten werden können.

Charlottenburg, den 15. Februar 1892.

102. A. Berkenheim: Ueber Menthol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Moskau.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzter Zeit gewannen die den Uebergang von den Fettkörpern zu den aromatischen Verbindungen bildenden Körper mit einer ringförmig geschlossenen Kohlenstoffkette, wie auch die Polymethylene immer mehr und mehr Interesse. Zu diesen Verbindungen müssen viele natürlich vorkommende Stoffe gerechnet werden: so nach den letzten Untersuchungen wahrscheinlich die meisten Terpene, die Kohlenwasserstoffe und Säuren der kaukasischen Naphta, der Gegenstand der Untersuchungen von Markownikoff und seinen Schülern. Derselbe fasst diese Verbindungen in die Klasse der Naphtene mit den ihnen isologen Naphtilenen, $C_n H_{2n-2}$, und Terpenen, $C_n H_{2n-4}$, zusammen. Zu den Alkoholen der Naphtenreihe, $C_n H_{2n}$, rechnet derselbe auch das Menthol, was ich auf dessen Veranlassung durch eine Untersuchung zu bestätigen übernahm. Ausserdem schien das Menthol ein grosses Interesse zu bieten, da verschiedene Thatsachen darauf hinwiesen, dass es nicht schwer halten wird, von ihm einen Uebergang zu den Terpenen zu finden.

Zur Lösung der ersten Aufgabe, d. h. zur Aufklärung der Beziehung des Menthols zu den Naphtenen, unternahm ich die Reduction des Menthols, indem ich zu diesem Zwecke zuerst die Einwirkung des Wasserstoffs in statu nascendi auf das Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, in Arbeit nahm.

Etwas über die berechnete Menge von Phosphorpentachlorid wurde mit Petroläther übergossen und das Menthol in kleinen Portionen unter Umschütteln und sorgfältiger Eiskühlung eingetragen, indem jedesmal das Aufhören der Salzsäureentwicklung abgewartet wurde. Nach Entfernung des Petroläthers wird das erhaltene Product fractionirt, wobei aus 100 g Menthol 70 g einer bei 209—210.5 g (uncorr.) siedenden Fraction und 15 g einer bei 167—169° (uncorr.) siedenden Fraction erhalten wird.

Die Analyse der ersten Fraction gab die für Menthylchlorid sich berechnenden Zahlen:

- I. 0.2812 g Substanz gaben 0.7126 g Kohlensäure und 0.2795 g Wasser.
 II. 0.1744 g Substanz gaben 0.4388 g Kohlensäure und 0.1718 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{19}Cl$
	I.	II.	
C	69.09	68.67	68.67 pCt.
H	11.02	10.94	10.89 >

Das Chlorid siedet im reinen Zustande ohne Zersetzung bei 209.5 bis 210.5 (uncorr.), ist inactiv und besitzt das specifische Gewicht $D \frac{0}{0} = 0.9565$ und $D \frac{15}{15} = 0.947$.

Die zweite bei 167—169° siedende Fraction gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Zusammensetzung eines Menthens hindeuten:

0.2100 g Substanz gaben 0.6664 g Kohlensäure und 0.2458 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}$
C	86.55	86.94 pCt.
H	13.00	13.06 >

Die Entstehung des Menthens, welche auf die wasserentziehend Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Menthol zurückzuführen ist, erklärt, wie Walter, der schon früher die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthol untersuchte, ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, erhalten konnte. Wie meine Versuche zeigten, erhält man um so mehr Menthen, je höher man die Temperatur bei der Reaction steigen lässt. Andererseits zeigte es sich, dass Phosphorpentachlorid auf das erhaltene Menthen unter Bildung des oben erwähnten Chlorids, $C_{10}H_{17}Cl$, von Walter einwirkt. Danach erscheint die Entstehung des Chlorids $C_{10}H_{17}Cl$ aus Menthol und Phosphorpentachlorid unter den Versuchsbedingungen von Walter, der Phosphorpentachlorid in geschmolzenes Menthol ohne Kühlung eintrug und starke Temperaturerhöhung beobachtete, vollkommen erklärlich.

Ein Gemenge von Menthen und Phosphorpentachlorid reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim gelinden Erwärmen aber findet eine heftige Reaction unter starker Entwicklung von Salzsäure statt, und man bekommt nach geeigneter Behandlung eine bei 204—203° siedende Fraction, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.1534 g Substanz gaben 0.4402 g Kohlensäure und 0.1564 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{17}Cl$
C	70.12	69.56 pCt.
H	10.15	9.84 >

Danach kann kein Zweifel bestehen, dass Walter¹⁾ wirklich diesen Körper $C_{10}H_{17}Cl$ unter den Händen gehabt hat und nicht, wie Oppenheim²⁾ vermuthet, Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$.

Zum Zwecke der Reduction versuchte ich zuerst die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Menthylchlorid, ferner von Zink und alkoholischer Salzsäure und zuletzt von Zinkstaub und Essigsäure. Alle Versuche blieben erfolglos — das Chlorid blieb fast unverändert; nur im letzten Falle erhielt ich eine bei $167-169^{\circ}$ (uncorr.) siedende Fraction, die sich als Menthen erwies:

0.2136 g Substanz gaben 0.6740 g Kohlensäure und 0.2508 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{20}$
C	86.28	86.95	85.71 pCt.
H	13.06	13.05	14.29 »

Nach diesen Versuchen schien die Reduction des Menthylchlorids wenig Aussicht zu bieten, und ich ging zur Reduction des Menthols vermittelt Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenem Rohr über.

$7\frac{1}{2}$ g Menthol werden mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.8) und 1 g rothem Phosphor 30 Stunden bei 200° erhitzt, indem von Zeit zu Zeit die Gase abgelassen werden. Nach geeigneter Reinigung geht das ganze Product bei $169-170.5^{\circ}$ über. Die Verbrennung gab für Menthonaphten, $C_{10}H_{20}$, stimmende Zahlen:

I. 0.1510 g Substanz gaben 0.4752 g Kohlensäure und 0.1993 g Wasser.

II. 0.1728 g Substanz gaben 0.5428 g Kohlensäure und 0.2256 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{20}$
	I.	II.	
C	85.82	85.85	85.72 pCt.
H	14.63	14.48	14.28 »

Der Kohlenwasserstoff stellt eine Flüssigkeit vor, die im rohen Zustande stark nach Petroleum riecht, im reinen Zustande dagegen einen schwachen Geruch besitzt; er ist inactiv und besitzt das spec. Gewicht $D_{0}^{0} = 0.8067$ und $D_{15}^{15} = 0.796$. Er addirt kein Brom; concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Erwärmen giebt rauchende Salpetersäure einen flüssigen Nitrokörper, der schwerer als Wasser ist; Aluminiumbromid und Brom geben ein dickflüssiges unkrystallisiertes Bromid. Offenbar ist dieser Körper ein Naphten mit allen typischen Eigenschaften, die dieser Klasse von Verbindungen zukommen.

Erwärmt man mit Jodwasserstoffsäure bloß 15 bis 20 Stunden bei $150-170^{\circ}$, so enthält das Product noch ziemlich viel Jod; bei

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 32, 288.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 351 und 130, 176.

der Fractionirung mit Wasserdampf lassen sich drei Portionen isoliren, von denen die erste fast reiner Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, die zweite ein Gemenge der ersten und dritten und die letzte eine schwere Flüssigkeit ist, welche hauptsächlich aus einem Jodür besteht. Nach mehrfachen fractionirten Destillationen unter vermindertem Druck geht dieses bei 30 mm zwischen 140 und 143° über. Die Jodbestimmung gab folgendes Resultat:

0.8547 g Substanz gaben 0.7417 g Jodsilber oder 46.3 pCt. Jod. $C_{10}H_{19}J$ fordert 47.74 pCt.

Offenbar enthält das Jodür etwas beigemengten Kohlenwasserstoff. Das Spec. Gewicht dieses Präparats ist $D_{15}^{15} = 1.357$ und die Substanz ist inactiv.

Nicht minder interessant, als dieser Uebergang von Menthol zu einem Naphten, erscheint die Verwandlung des letzteren in ein Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ und die Darstellung eines Alkohols aus diesem. Um zu einem Chlorid zu gelangen, lässt man Chlor auf die Dämpfe des Menthonaphtens einwirken. Das Reactionsproduct wird mit Wasserdämpfen destillirt und fractionirt, wobei der grösste Theil bei 208° bis 215° übergeht. Der bei 208 bis 210° siedende Antheil gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.3044 g Substanz gaben 0.2497 g Chlorsilber; Chlor = 19.66 pCt.

II. 0.2104 g Substanz gaben 0.1666 g Chlorsilber; Chlor = 19.63 pCt.

Der bei 210—212° übergehende Theil gab folgende Zahlen:

0.1800 g Substanz gaben 0.1461 g Chlorsilber; Chlor = 20.05 pCt.

Diese Zahlen deuten auf ein Monochlorid $C_{10}H_{19}Cl$ ($Cl = 20.34$ pCt.)

Die Portion 208—210° besitzt ein Spec. Gewicht $D_0^0 = 0.9553$.

Im Vergleiche mit dem oben beschriebenen Menthylchlorid zeigt dieses Chlorid dieselben physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt; Spec. Gewicht); auch haben sie den gleichen Geruch und sind beide inactiv. Angesichts dieser Aehnlichkeit der Eigenschaften und der verhältnissmässig geringen Zugänglichkeit des Chlorids aus Menthonaphten entschloss ich mich vorläufig die weiteren Versuche auf das Menthylchlorid zu beschränken, um späterhin dieselben mit dem Menthonaphtenchlorid zu wiederholen.

Ich versuchte aus dem Menthylchlorid durch Einwirkung von essigsaurem Kali in zugeschmolzenen Röhren den Essigsäureester zu erhalten. Die Röhren wurden mit gleichen Gewichtstheilen des Chlorids, essigsaurem Kali und Essigsäure beschickt und ca. 20 Stunden auf 150° erhitzt. Nach sorgfältiger fractionirter Destillation lassen sich aus dem Reactionsproduct zwei Portionen isoliren, von denen die erste bei 167—169° (corrig. 169—171°), die andere bei 209—210° siedet. Ueber 210° geht beinahe nichts mehr über. Aus 70 g Men-

thylchlorid erhielt ich 25 g der ersten und 20 g der zweiten Portion. Letztere besteht aus einem Theil des Chlorids, der unangegriffen geblieben ist und von dem weiter die Rede ist. Die erste Portion gab bei der Analyse auf ein Menthen stimmende Zahlen:

0.2086 g Substanz gaben 0.6635 g Kohlensäure und 0.2480 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}$
C	86.74	86.95 pCt.
H	13.21	13.05 »

Wir haben hier also ein Menthen, das seine Entstehung nicht der Abspaltung von Wasser aus Menthol, sondern der Abspaltung von Salzsäure aus Menthylchlorid verdankt. Es siedet bei $170-171^{\circ}$ (Quecksilber im Dampf). Sein Spec. Gewicht ist $D^0 = 0.8287$ und $D^0_{20} = 0.816$.

Die Dampfdichte wurde nach der verbesserten Methode von V. Meyer in Wasserstoffatmosphäre bestimmt (in Anilindämpfen).

	Versuch	Theorie für $C_{10}H_{18}$
I	4.98	4.76
II	4.80	

Herr Professor O. Wallach hatte die Liebenswürdigkeit die Molecularrefraction des Kohlenwasserstoffs zu bestimmen und fand bei 20° und Spec. Gewicht = 0.816 $n_D = 0.145359$, woraus sich nach der Formel von Brühl eine Molecularrefraction 45.06 berechnet. Für $C_{10}H_{18}$ mit einer doppelten Bindung berechnet sich 45.64 und mit zwei doppelten Bindungen 47.34.

Das Menthen oxydirt sich ähnlich den meisten Naphtylenen sehr leicht an der Luft.

Da das als Ausgangsmaterial benutzte Menthylchlorid inactiv war, so sollte man erwarten, dass das Menthen ebenfalls inactiv sein würde. Es erwies sich jedoch, dass das Menthen die Polarisationssebene des Lichts ablenkt und zwar eine 200 mm dicke Schicht auf $\alpha_D = -56^{\circ}$. Es liegt ein interessanter Fall des Auftretens der Activität nach der Abspaltung von Salzsäure aus dem inactiven Chlorid vor. Das Menthen aus Menthol dreht bekanntlich nach rechts mit dem Maximum von $+20^{\circ}$. Nun untersuchte ich auch das oben erwähnte bei Einwirkung von essigsäurem Kali unangegriffen gebliebene Chlorid auf sein Verhalten zum polarisirten Licht und fand, dass dieses ebenfalls activ ist, und zwar dreht es nach links; eine Schicht von 200 mm auf $\alpha_D = -62^{\circ}$. Dieses Verhalten führte zu dem Schlusse, dass das ursprüngliche Chlorid aus einem Gemenge von rechtsdrehendem und linksdrehendem Menthylchlorid bestand, von denen das erstere beim Erhitzen mit essigsäurem Kali in linksdrehendes Menthen übergeht, das zweite zum grössten

Theil unverändert bleibt. Ist diese Ansicht richtig, so sollte das linksdrehende Menthylchlorid bei erneuertem Erhitzen mit essigsauerm Kali ein rechtes Menthen geben. In der That erhielt ich auf diese Weise aus ihm eine Fraction, die bei 167—169° siedete und, wie erwartet, nach rechts drehte und zwar gaben 50 mm eine Ablenkung von $\alpha_D = +28^\circ$.

Unter anderen Versuchsbedingungen bekommt man bei der Einwirkung von essigsauerm Kali andere Resultate: zum Beispiel geben 20 g Chlorid, 12 g essigsaueres Kali und 10 ccm Essigsäure, 5 Stunden auf 250° erwärmt, ausschliesslich ein Menthen, von dem 100 mm auf $\alpha_D = +13^\circ$ ablenken.

Ich werde auf diese eigenthümlichen und interessanten Verhältnisse zurückkommen, sobald meine Versuche zum Abschluss gelangt sein werden. Hier möchte ich nur bemerken, dass man bei etwas veränderten Bedingungen der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthol ein Chlorid bekommt, das eine Ablenkung nach links zeigt.

So erhält man den Essigsäureester bei der Einwirkung von essigsauerm Kali auf das Chlorid nicht. Mit essigsauerm Silber erhält man allerdings den Ester, aber in sehr geringen Mengen, so dass es nothwendig erschien, um ihn in grösseren Mengen darzustellen, zuerst das Chlorid in ein Jodür überzuführen, da die Naphtenjodüre überhaupt zu diesem Zwecke geeigneter sind.

Vorläufige Versuche mit dem oben beschriebenen aus Menthol und Jodwasserstoffsäure erhaltenen Jodür haben gezeigt, dass es leicht den Ester liefert, welcher verseift einen Alkohol giebt, der eine Flüssigkeit von mentholartigen Geruch vorstellt.

Weitere Versuche zur Darstellung des Alkohols aus dem Menthonaphten sind noch im Gange.

Ich gehe nun zu dem anderen Theil der Untersuchung über, welcher den Zweck verfolgt, die Beziehungen zwischen Menthol und der Terpinengruppe aufzuklären. Dass diese Verbindungen verwandt sind, war aus verschiedenen Thatsachen zu folgern. Schtschukarew¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Terpinhydrat den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der von dem oben beschriebenen Menthonaphten nicht zu unterscheiden war. Boucharlat und Lafont²⁾ erhielten beim Erwärmen desselben Terpinhydrats mit Jodwasserstoffsäure im offenen Gefässe und nachfolgender Bearbeitung des Reactionproductes mit essigsauerm Kali den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der

¹⁾ Journal der russischen chem. Gesellschaft 1890, 296.

²⁾ Bulletin 1889, 8.

dem Menthen ähnlich zu sein scheint. Ausserdem haben Beckett und Wright¹⁾ aus Menthol und Terpinen das gleiche Cymol erhalten.

Um zu einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung der Terpene $C_{10}H_{16}$ zu gelangen, wurde vor allen Dingen versucht, aus Menthon, $C_{10}H_{18}O$, Wasser abzuspalten. Der dem Menthon analoge Campher, $C_{10}H_{16}O$, giebt bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid bekanntlich Cymol, $C_{10}H_{14}$.

Das Menthon wurde durch Einwirkung von Chromsäureanhydrid auf die Lösung des Menthols in Essigsäure bereitet. Das so erhaltene Menthon zeigte fortwährende Schwankung des Drehungsvermögens und der Drehungsrichtung, für welches Verhalten in der organischen Chemie keine Analogie zu finden war, bis Beckmann²⁾ auf diesen selben Umstand stiess und die Existenz zweier Menthone von entgegengesetztem Drehungsvermögen, die leicht in einander übergehen, nachwies.

Bei der Einwirkung der berechneten Mengen von Phosphorsäureanhydrid auf Menthon (aus dem entsprechenden Menthonoxim nach Beckmann regenerirt) findet nach gelinder Erwärmung eine heftige Reaction statt und man erhält eine dickflüssige Schicht und darüber eine leichtbewegliche, welche hauptsächlich aus dem unangegriffenen Menthon bestand. Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man das Phosphorsäureanhydrid in kleinen Mengen einträgt und das Ganze dann auf dem Wasserbade erhitzt. Die obere Schicht, von dem dickflüssigen abgehoben, muss noch mehrere Male mit Phosphorsäureanhydrid behandelt werden, um alles Menthon in den Kohlenwasserstoff überzuführen; doch ist die Ausbeute am letzteren sehr gering. Der Kohlenwasserstoff wird von der Phosphorsäure getrennt und giebt bei der fractionirten Destillation folgende Fractionen: 1. 130—150°, 2. 150—160°, 3. 160—165°, 4. 165—170° und 5. 170—173°. Die drei ersten sind sehr gering, die letzte ist die Hauptfraction. Alle Fractionen sind inactiv.

Die Analysen der letzten Fractionen gaben folgende Resultate:

I.	0.1800 g	Substanz	gaben	0.5786 g	Kohlensäure	und	0.2001 g	Wasser
II.	0.1312 g	«	«	0.4225 g	«	«	0.1448 g	«
III.	0.1844 g	«	«	0.5938 g	«	«	0.2054 g	«

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_{16}$	für $C_{10}H_{18}$
C	87.65	87.74	87.82	88.23	86.95 pCt.
H	12.35	12.26	12.37	11.77	13.05 »

Die vorbergehenden Fractionen gaben ähnliche Resultate. Aus den Analysenzahlen ist zu ersehen, dass hier ein Gemisch von Kohlen-

¹⁾ Journ. of Chem. Soc. 1876, I. 1.

²⁾ Ann. chem. Pharm. 250, 332.

wasserstoffen vorliegt, doch neigen sie mehr zu der Formel $C_{10}H_{16}$. Brom und Chlorwasserstoff werden addirt, doch ist es nicht gelungen, ein krystallinisches Product zu isoliren.

Mehr Interesse bietet die Untersuchung der dickflüssigen Schicht. In Aether gelöst und von der anhängenden Phosphorsäure durch Auswaschen mit Wasser gereinigt, wurde sie der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge geht bei $320-325^{\circ}$ über. Die Analyse dieser Fraction gab folgende Zahlen.

	I. 0.2140 g	Substanz gaben	0.6880 g	Kohlensäure und	0.2320 g	Wasser
	II. 0.2134 g	«	«	0.6854 g	«	«
		Gefunden			Berechnet	
		I.	II.		für $C_{10}H_{16}$	
C	87.68		87.60		88.23 pCt.	
H	12.05		11.88		11.77 »	

Es liegt hier offenbar ein Diterpen vor, was von einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult bestätigt wird:

	Versuch		Theorie
	I.	II.	für $C_{20}H_{32}$
	266	265	272

Das Diterpen stellt ein äusserst dickflüssiges, fluorescirendes inactives Liquidum vor und besitzt das Spec. Gewicht $D_0^0 = 0.9535$ und $D_{20}^{20} = 0.9414$. Es addirt Brom und Chlorwasserstoff; doch erhielt ich kein krystallinisches Product. Bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure geht dieses Diterpen in ein amorphes, schwach gelbes Nitroproduct über. Die Ausbeute an diesem Polymeren ist bedeutend grösser, als die des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffes.

Offenbar findet unter dem Einflusse von Phosphorsäure Polymerisation statt. Um dies zu vermeiden, versuchte ich die Reaction in Petrolätherlösung auszuführen. Doch findet hierbei keine Wasserabspaltung statt; nur verändert das Menthon sein Drehungsvermögen. Ebenso wirkt saures schwefelsaures Kali bei einstündigem Erhitzen auf 170° .

Mehr Aussicht zum reinen Terpen zu gelangen bot die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthon und die Abspaltung von Salzsäure aus dem Dichlorid. Campher $C_{10}H_{16}O$ geht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid sehr leicht in Cymol über.

Etwas über die berechnete Menge von Phosphorpentachlorid wurde mit niedrigsiedendem Ligroin übergossen und unter Abkühlen und Umschütteln das Menthon ($\alpha_D = +6.5^{\circ}$) allmählich eingetragen, wobei sich fortwährend Salzsäure entwickelt. Nach Aufhören der Salzsäure-

entwicklung wurde das Product verarbeitet und der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck (60 mm) unterworfen, wobei zwei Producte isolirt worden sind.

Das erste siedet bei 205—208° unter Atmosphärendruck und stellt das Monochlorid $C_{10}H_{17}Cl$ vor, wie die Analysen zeigten:

- I. 0.1914 g Substanz gaben 0.4862 g Kohlensäure und 0.1914 g Wasser.
 II. 0.4346 g Substanz gaben 0.3530 g Chlorsilber.
 III. 0.1426 g Substanz gaben 0.1166 g Chlorsilber.

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$
	I.	II.	III.	
C	69.28	—	—	69.56 pCt.
H	10.18	—	—	9.84 »
Cl	—	20.10	20.24	20.57 »

Es besitzt das Spec. Gewicht $D_0^0 = 0.9833$ und $D_{15}^{15} = 0.970$ und lenkt die Polarisationsebene des Lichtes stark nach rechts ab: eine Schicht von 50 mm gab $\alpha_D = +30^\circ$, von 75 mm gab $\alpha_D = +45^\circ$.

Das zweite siedet bei 60 mm zwischen 150° und 155° und die Analyse gab folgende auf ein Dichlorid stimmende Zahlen:

0.1676 g Substanz gaben 0.3578 g Kohlensäure und 0.1330 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}Cl_2$
C	57.62	57.42 pCt.
H	8.82	8.61 »

Sein Spec. Gewicht $D_0^0 = 1.0824$.

So erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthon ein Dichlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, von dem der grösste Theil sich sofort nach seiner Entstehung unter Salzsäureabspaltung in das Monochlorid zersetzt, denn die Ausbeuten am letzteren sind doppelt so gross, als die des ersten.

Die Versuche, das zweite Molekül Salzsäure abzuspalten und aus dem Monochlorid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zu erhalten, führen zu der auffallenden Beobachtung, dass das Chlor im Monochlorid äusserst fest gebunden ist, so dass beim zehnstündigen Erwärmen auf 250° mit gleichen Mengen von essigsaurem Natron und Essigsäure das Chlorid vollkommen unverändert blieb und auch die Rotationsgrösse fand sich kaum verändert (34° statt 30°). Ebenso verändert sich das Chlorid nicht beim Erhitzen und Destilliren mit Chinolin.

Dieses Verhalten scheint mir einige Schlüsse auf die Structur des Chlorids zu gestatten.

So schien auch dieser Weg zur Darstellung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ aus Menthol keine Aussicht zu bieten und versuchte ich deshalb auf eine dritte Weise zu diesem Ziele zu gelangen, indem

ich das Menthen aus Menthylchlorid in ein Dibromid verwandelte, um aus diesem 2 Moleküle Bromwasserstoff abzuspalten.

Man löst Menthen $C_{10}H_{18}$ in der vierfachen Menge Essigsäure und fügt tropfenweise unter Kühlung Brom hinzu. Das vermittels Wasser ausgeschiedene und gereinigte Product wurde sorgfältig unter Druck von 50 mm fractionirt, wobei bei weitem der grösste Theil zwischen 167° und 172° übergeht und bei der Analyse die für das Mentendibromid, $C_{10}H_{18}Br_2$ ¹⁾, stimmenden Zahlen giebt:

0.2803 g Substanz gaben 0.4178 g Kohlensäure und 0.1684 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}Br_2$
C	40.63	40.27 pCt.
H	6.67	6.04 >

Beim Abkühlen krystallisirte das Dibromid nicht; im reinen Zustande stellt es ein ziemlich dickflüssiges Oel vom spec. Gewicht $D_0^0 = 1.4453$ vor.

Beim Erwärmen mit Anilin erhielt ich aus dem Dibromid einen immer noch bromhaltigen Kohlenwasserstoff, so dass ich zur Einwirkung von alkoholischem Kali griff. Das Dibromid wurde mit diesem Reagens 15 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das erhaltene Product siedet zwischen 172° und 177° und enthielt nur Spuren von Brom. Die Hauptfraction $172-174^{\circ}$ (uncorr.) wurde analysirt.

I. 0.1594 g Substanz gaben 0.5134 g Kohlensäure und 0.1730 g Wasser.

II. 0.1666 g Substanz gaben 0.5384 g Kohlensäure und 0.1794 g Wasser.

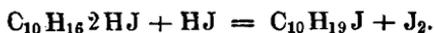
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_{16}$
C	87.85	88.14	88.24 pCt.
H	12.05	11.96	11.76 >

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ besitzt einen limonenartigen Geruch und ein Spec. Gewicht $D_0^0 = 0.8540$ und $D_{20}^{20} = 0.8408$; er addirt Brom und Chlorwasserstoff; doch sind bis jetzt keine krystallinischen Additionsproducte erhalten.

Die Thatsache, dass die Reductionsproducte des Terpinhydrats und des Menthols identisch zu sein scheinen, bestimmte mich, einen Uebergang von Terpinhydrat zu einem Alkohol der Zusammensetzung

¹⁾ Beckett und Wright glaubten aus Menthen ein Tetrabromdecan erhalten zu haben; nach diesen Versuchen und der oben erwähnten Molecularrefraction des Menthens ist diese Angabe als unwahrscheinlich zu bezeichnen.

und der Eigenschaften des Menthols zu suchen. Oben erwähnte ich, das Bouchardat und Lafont durch Erwärmen des Terpinhydrats mit Jodwasserstoffsäure im offenen Gefäss und Behandeln des so erhaltenen Productes mit essigsaurem Kali einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der dem Menthen ähnlich sieht, erhalten haben. Bekanntlich giebt das Terpinhydrat mit Jodwasserstoffsäure sofort das Dijodhydrat, bei weiterer Behandlung mit diesem Reagenz konnte das letztere nach folgender Gleichung ein Naphtenjodid $C_{10}H_{19}J$ geben:



Dies Jodid aber musste beim Erwärmen mit essigsaurem Kali durch Abspaltung von Jodwasserstoff den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ geben.

Ich beschloss daher die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Terpinhydrat nochmals zu studiren, um mein Augenmerk auf das hier zu erwartende Jodid $C_{10}H_{19}J$ zu richten.

Ein Theil Terpinhydrat wird mit 8 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 20 Stunden erwärmt, das entstehende Product durch Zusatz eine grossen Menge Wasser ausgeschieden und der wiederholten Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Ein Theil bleibt stets im Destillationskolben zurück; der zuerst übergehende Theil ist leichter als Wasser und besteht aus einem Kohlenwasserstoff. Dann geht eine viel grössere Fraction über, die schwerer als Wasser ist, und die aus dem erwarteten Jodid besteht.

Die Kohlenwasserstofffraction geht beim Destilliren unter Atmosphärendruck bei $167-170^{\circ}$ über. Dieser Kohlenwasserstoff hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$, doch halte ich es für möglich, dass hier eine Beimischung des von Schtschoukarew erhaltenen Naphtens $C_{10}H_{20}$ und des Dipentens vorhanden ist. Deswegen untersuchte ich dieses Product nicht weiter.

Die ganze Menge des Jodids wurde einer fractionirten Destillation beim Druck von 30 mm unterworfen, wobei die Hauptfraction zwischen $138-142^{\circ}$ übergeht und ein ziemlich dickes Oel von dem charakteristischen Geruch der Naphtenjodide bildet. Die Jodbestimmung gab folgende Resultate:

- I. 0.4580 g Substanz gaben 0.3960 g Jodsilber;
 II. 0.4164 g Substanz gaben 0.3612 g Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{19}J$
	I.	II.	
J	46.73	46.88	47.74 pCt.

Hier liegt also das Jodid, $C_{10}H_{19}J$, vor. Das Spec. Gewicht $D_{15}^{15} = 1.370$.

Der beim Destilliren mit Wasserdämpfen zurückgebliebene Rückstand geht hauptsächlich zwischen 320° und 330° über. Die Fraction $320-325^{\circ}$ wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

0.4742 g Substanz gaben 1.5298 g Kohlensäure und 0.5000 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}$
C	87.96	88.24 pCt.
H	11.72	11.76 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult gab folgendes Resultat:

Versuch		Theorie
I.	II.	für $C_{20}H_{32}$
264	263	272

Das specifische Gewicht ist $D_0^0 = 0.9521$ und $D_{20}^{20} = 0.9428$.

Die physikalischen Eigenschaften dieses Diterpens kommen denen des Diterpens aus Menthon ausserordentlich nahe. Das specifische Gewicht wurde bei beiden Temperaturen mit demselben Pyknometer bestimmt und die Zahlen sind fast vollkommen identisch. Das Aussehen, der Geruch, der Geschmack sind dieselben; bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Product aus Terpinhydrat erhält man auch ein amorphes, gelbes Nitroproduct.

Um aus dem oben erwähnten Jodid $C_{10}H_{19}J$ einen Essigsäureester zu erhalten, zeigte es sich als genügend einen Theil Silberacetat mit der gleichen Menge Jodid zu übergiessen und unter Zusatz von 3 Theilen Aether 2 Tage stehen zu lassen. Unter diesen Bedingungen wird alles Jodid zersetzt. Schneller geht die Reaction auf dem Wasserbade vor sich. Es entsteht hierbei der erwartete Ester, der zwischen 220 und 225° übergeht und ausserdem entsteht immer selbst bei noch so vorsichtig gewählten Bedingungen ein Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt $168-170^{\circ}$. Diesem Kohlenwasserstoff kommt unzweifelhaft die Formel $C_{10}H_{18}$ zu, wie eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer in Wasserstoffatmosphäre bestätigt (in Anilindämpfen):

Versuch	Ber. für $C_{10}H_{18}$.
4.75	4.76

Prof. Wallach hatte wiederum die Güte, die Molecularrefraction zu bestimmen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle demselben meinen Dank auszusprechen.

Bei 21° und specifisches Gewicht 0.813 ist $n_D = 1.45339$. Nach der Formel von Brühl berechnet sich daraus 45.89; für einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ mit einer Aethylenbindung berechnet sich 45.64.

Der Essigsäureester des zu erwartenden Alkohols wird mit der nach der Theorie berechneten Menge alkoholischer Kalilauge auf dem

Wasserbade erwärmt und das erhaltene Product fractionirt. Die Hauptmenge geht bei 210—214° über und wurde noch weiter fractionirt. Die Portion I siedete bei 210—112°; die Portion II siedete bei 212—214.5°.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

- I. 0.1612 g Substanz gaben 0.4536 Kohlensäure und 0.1866 g Wasser.
 II. 0.1987 g Substanz gaben 0.5607 g Kohlensäure und 0.2288 g Wasser.

	I.	II.	Ber. für $C_{10}H_{20}O$
C	76.74	76.95	76.92 pCt.
H	12.86	12.79	12.82 >
O	10.40	10.26	10.26 >

Dieser Alkohol besitzt einen starken Menthageruch und Geschmack, aber unterscheidet sich vom Menthol dadurch, dass er eine Flüssigkeit vorstellt und beim Erkalten nicht erstarrt. Sein spezifisches Gewicht ist $D_0^0 = 0.9151$ und $D_{15}^{15} = 0.9063$. Er ist inactiv.

Die Resultate der vorstehenden bei weitem noch nicht vollendeten Arbeit zusammenfassend, sehen wir, dass die im Anfang gestellten Fragen ihrer Lösung näher gerückt worden sind. Die Zugehörigkeit des Menthols zur Classe der Naphtene erhellt aus der Verwandlung in einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der in allen physikalischen Eigenschaften und in seinem chemischen Verhalten durchaus mit den bereits bekannten Naphtenen übereinstimmt. Angesichts des Uebergangs, den andere Forscher vom Menthol zum Cymol gefunden haben, ist unserem Naphten ein Ring von 6 Kohlenstoffatomen zuzuschreiben. Hier mag auf den Umstand hingewiesen werden, der zur Unterscheidung der Naphtene von den Paraffinen und Olefinen eine hervorragende Rolle spielen kann, nämlich auf das bedeutend höhere spezifische Gewicht der Naphtene. Der Zusammenhang mit den Terpenen ist aus dem Uebergange des Terpinhydrats in einen dem Menthol nahestehenden Alkohol $C_{10}H_{20}O$ ersichtlich. Ausserdem ist ein einfacher Uebergang aus dem Menthol zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ bewerkstelligt worden. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt durchaus den Charakter eines Terpens, addirt Brom, Halogenwasserstoff, oxydirt sich leicht an der Luft u. s. w. Weitere Untersuchungen werden entscheiden, ob dieser Kohlenwasserstoff eines der bereits bekannten Terpene ist, oder ein neues.

Zum Schluss sei es mir gestattet Hrn. Prof. Markownikoff auch an dieser Stelle meinen besten Dank für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und für den öfters gewährten werthvollen Rath auszusprechen.