

Diese secundäre Reactionsgleichung, die in der Hauptsache mit der von Witt aufgestellten Gleichung II zusammenfällt, ergänzt in erwünschter Weise meine früher gegebene Erklärung, indem sie das dabei nicht berücksichtigte Auftreten von Eisenoxyduloxyd als Endproduct befriedigend zur Anschauung bringt.

Berlin, II. Chem. Institut der Universität.

343. O. Manasse und H. Rupe: Ueber die Oxydation des Menthons.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Zu den Beweisen, dass die Verbindungen der Mentholgruppe einen Hexamethylenring enthalten, gehört auch die durch Oxydation bewirkte Spaltung in fette Dicarbonsäuren mit einer offenen Kette von sechs Kohlenstoffatomen.

Diesen Nachweis hat zuerst Semmler¹⁾ geführt, indem er zeigte, dass das Pulegon, ein wahrscheinlich dehydrirtes Menthon, mittels Permanganat sich glatt in β -Methyladipinsäure überführen lässt. Die gleiche Säure ist schon vor mehreren Jahren von Arth²⁾ und von Mehrländer³⁾ aus dem Menthol dargestellt, bezüglich ihrer Constitution jedoch nicht richtig interpretirt worden.

Nach Arth entstehen bei der Oxydation des Menthols mit Permanganat in verhältnissmässig geringer Ausbeute zwei Säuren von der Formel $C_7H_{12}O_4$ und $C_{10}H_{18}O_3$, welche von ihm als β -Pimelinsäure und Oxymenthylsäure bezeichnet werden. Diese letztere Säure erhielt Mehrländer durch Behandeln des Menthols mit Chromsäure in grösseren Mengen und führte sie durch weitere Oxydation mit Permanganat in die Arth'sche β -Pimelinsäure über. Während Mehrländer jedoch die Oxymenthylsäure als Ketosäure richtig erkannte und als eine β -Propyl- δ -acetylvaleriansäure ansprach, vermuthet er in der anderen Säure die Normalpropylbernsteinsäure. Die Bezeichnung als β -Propyl- δ -acetylvaleriansäure ist allerdings umzuändern in δ -Iso-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3515. ²⁾ Ann. chim. phys. 7, 433.

³⁾ »Zur Kenntniss des Menthols«. Inauguraldissertation von Heinrich Mehrländer. Breslau 1887. — Die Dissertation von Mehrländer ist uns durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Haller in Nancy zur Verfügung gestellt worden, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. — In der Literatur haben wir keine Angaben über die Arbeit von Mehrländer gefunden.

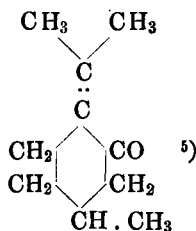
butyryl- β -methylvaleriansäure, seitdem durch die v. Baeyer'schen Untersuchungen festgestellt worden ist, dass im Menthol und Menthon die Alkohol- resp. Carbonylgruppe dem mit Isopropyl beladenen Kohlenstoffatom benachbart ist¹⁾. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass auch Semmler jene Oxymenthylsäure ohne Kenntniss der Arbeit von Mehrländer als eine Ketosäure aufgefasst und γ -Isobutyryl- β -methylvaleriansäure genannt hat²⁾.

Die irrthümliche Auffassung der Säure $C_7H_{12}O_4$ als β -Pimelinsäure oder Normalpropylbernsteinsäure ist durch die Semmler'schen Untersuchungen in ausführlicher Weise richtiggestellt worden³⁾.

Obwohl nun Semmler durch eine Reihe von Beweisen gezeigt hat, dass hier die β -Methyladipinsäure vorliegt, hält er es in seiner Publication über das Citronellal zur Vergleichung der »Pulegon- und Citronellapimelinsäure« doch für nöthig, noch weitere Aufklärungspunkte beizubringen⁴⁾.

Die Oxydation des Menthons mit Permanganat hat nun zu dem Ergebniss geführt, dass auch in diesem Falle die β -Methyladipinsäure entsteht. Die Arbeit über diesen Gegenstand hatten wir bereits im vorigen Sommer beendigt, können jedoch aus verschiedenen Gründen erst jetzt Mittheilung davon machen.

Wir glauben um so eher, dass unsere Untersuchung für die vorliegende Frage einiges Interesse besitzt, als dadurch einerseits die Richtigkeit der Pulegonformel



bestätigt, andererseits die Angaben über die β -Methyladipinsäure in wünschenswerther Weise ergänzt werden.

Nach einer Reihe mehr oder minder günstig verlaufender Versuche konnten wir feststellen, dass die Oxydation des Menthons am besten in der Kälte verläuft.

Portionen von je 20 g Menthon wurden mit 4procentiger Permanganatlösung übergossen und im Rührwerk oxydirt, bis beim Zusatz von

¹⁾ v. Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Diese Berichte 26, 820. ²⁾ Diese Berichte 25, 3520.

³⁾ Loc. cit. und diese Berichte 26, 774.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2254.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 3515. Beckmann und Pleissner, Ann. d. Chem. 262, 37.

Permanganat keine Entfärbung mehr eintrat. Den kleinen Ueberschuss des Oxydationsmittels entfernte man durch ein paar Tropfen Alkohol. Das Filtrat des Braunsteinniederschlags wurde stark concentrirt angesäuert, mit schwefelsaurem Ammoniak übersättigt und mehrmals ausgeäthert. Es hinterblieb nach dem Abdestilliren des Aethers ein stark nach Essigsäure und Ameisensäure riechendes Oel, das zur Entfernung dieser Säuren mehrmals mit Wasser eingedunstet wurde. Auf diese Weise hinterblieb schliesslich die Säure als Krystallkuchen, der zur weiteren Reinigung destillirt wurde. In völlig reinem Zustande erhält man die Verbindung aber erst durch mehrmaliges Füllen ihrer Lösung in Benzol mit Ligroïn. Die Ausbeute an roher Säure ist fast quantitativ. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz liegt bei 88.5 bis 89°, während Semmler 84.5° (uncorr.), Mehrländer 86° und Arth 86.5—87° angeben.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_4$.

Procente: C 52.50 H 7.50

Gef. » » 52.04, 52.6, 52.56, » 7.72, 7.67, 7.65.

Silbersalz. Ber. für $C_7H_{10}O_4Ag_2$.

Procente: Ag 57.75.

Gef. » » 57.77.

Kupfersalz. Ber. für $C_7H_{10}O_4Cu$.

Procente: Cu 28.6.

Gef. » » 28.1.

Dieses Kupfersalz, welches wir durch Fällen der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupfersulfat darstellten, ist äusserst charakteristisch. Der in der Kälte entstandene Niederschlag ist weissgrün un- amorph; lässt man jedoch den Niederschlag längere Zeit unter Wasser stehen oder kocht man in verdünnter Lösung, so verwandelt er sich in feine, blaugrüne, concentrisch gruppirte Prismen. Dieses Verhalten ist sehr bemerkenswerth und gleicht dem des adipinsäuren Kupfers.

Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit den alkalischen Erden keine Niederschläge, desgleichen nicht mit Zink- und Bleiacetat; mit Eisenchlorid erhält man eine gelbrothe voluminöse Fällung. Die Lösung des Ammoniaksalzes verliert beim Erwärmen leicht Ammoniak unter Bildung eines sauren Salzes.

Die Säure ist, wie Semmler constatirt hat, schwach rechtsdrehend. 2.463 g in 100 ccm Wasser gelöst ergaben im 1 dm-Rohr eine Ablenkung von + 0.2076. Daraus berechnet sich $(\alpha)_D = + 8.42$.

Die elektrische Leitfähigkeit der Säure ist im Laboratorium des Hrn. Prof. Ostwald untersucht worden, wofür wir demselben unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Hr. Dr. Th. Paul war so freundlich, uns die Resultate der Messungen mitzuthemen, welche Hr. Franke ausgeführt hat.

β -Methyladipinsäure $C_7H_{12}O_4$.

$$\mu_{\infty} = 351.$$

ν	μ_{ν}	100 m	100 k
32	12.33	3.51	0.00399
64	17.26	4.92	0.00397
128	24.23	6.90	0.00400
256	33.57	9.57	0.00395
512	46.57	13.27	0.00396
1024	63.90	18.20	0.00396

$$K = 0.00397.$$

Hr. Dr. Paul theilte uns ferner mit, dass im Laboratorium des Hrn. Prof. Ostwald die Leitfähigkeit einer synthetisch dargestellten β -Methyladipinsäure gemessen sei. Die Messungen ergaben: $K = 0.00401$.

Die Uebereinstimmung mit der aus Menthon erhaltenen Säure ist also so genau, dass ein Zweifel an ihrer Constitution kaum mehr bestehen kann.

Die β -Methyladipinsäure destillirt ohne Zersetzung unter etwa 15 mm Druck bei 211—213°, nach Semmler unter 14.5 mm Druck bei 210—212°.

Trotz dieser Beständigkeit bildet die Säure ein Anhydrid, wenn man sie einige Stunden mit Acetylchlorid kocht. Die Lösung der mit Acetylchlorid behandelten Säure erwärmt man zum Verjagen des Chlorides einige Zeit auf dem Wasserbade. Man erhält so ein wasserhelles Oel, das man durch Behandeln mit Bicarbonat reinigen kann und das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das Oel löst sich weder in Wasser noch in Soda; beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht es jedoch in Lösung und liefert nach dem Ansäuern und Ausäthern die Dicarbonsäure unverändert zurück.

Charakteristisch ist für das Anhydrid seine ungewöhliche Unbeständigkeit; es geht schon bei längerem Stehen an der Luft von selbst wieder in die Säure über.

Die Möglichkeit, dass hier vielleicht ein labiles Acetat der β -Methyladipinsäure vorliegen könne, wurde durch einen Verseifungsversuch geprüft.

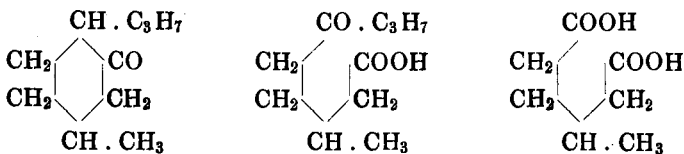
Es ergab sich jedoch, dass schon nach dem Erwärmen mit 2 Mol. $\frac{1}{10}$ norm. Kalilauge, bis klare Lösung eingetreten war, diese letztere schwach alkalisch reagirte, ein Beweis, dass ein Acetat ausgeschlossen war, dessen Neutralisirung mindestens 3 Mol. Kaliumhydroxyd verlangt hätte. Ausserdem war bei der spontanen Rückbildung der Säure durch Verweilen des Anhydrides an der Luft kein Geruch nach Essigsäure zu bemerken und es liess sich bei keiner Probe der mit Alkali verseiften Verbindung nach sorgfältiger Reinigung Essigsäure mit Hülfe der üblichen Reagentien nachweisen.

Die Thatsache, dass eine Monomethyladipinsäure zur Anhydridbildung befähigt ist, darf theoretisches Interesse beanspruchen; denn es liegt hier der erste Fall vor, in welchem die Anhydrisirung einer Säure der Adipinsäurereihe beobachtet wurde, und damit auch ein neuer Beleg, dass durch den Eintritt von Alkyl in Dicarbonsäuren die Carboxylgruppen einander genähert werden, wie es besonders die Arbeiten von Auwers und Meyer¹⁾ und von Bischoff²⁾ überzeugend dargethan haben.

Die Adipinsäure selbst lässt sich nach den Untersuchungen von Auwers und Meyer nicht anhydrisiren, und wir können diese Thatsache nur bestätigen, da auch uns es nicht gelang, durch längere Einwirkung von Acetylchlorid ein Anhydrid dieser Säure zu erhalten. Mit diesem Ergebniss stimmt auch die Unbeständigkeit des Anhydrids der β -Methyladipinsäure ganz gut überein.

Merkwürdig ist, dass Zelinsky in seiner Arbeit über die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren³⁾ nur angiebt, dass diesen Säuren das Anhydrisirungsvermögen bei höheren Temperaturen vollständig abgehe. Auch die β -Methyladipinsäure lässt sich stundenlang über den Schmelzpunkt erhitzen, ohne sich auch nur im geringsten zu verändern. Vielleicht ist schon in der öligen Substanz, deren Bildung Zelinsky bei wiederholter Destillation der Dimethyladipinsäuren beobachtete, das Anhydrid der Dimethylsäure enthalten. Nach dem Verhalten der Monomethyladipinsäure lässt sich erwarten, dass auch die Dimethyladipinsäure durch Behandeln mit Acetylchlorid ein Anhydrid liefern wird.

Wie die Oxydation des Menthons gezeigt hat, verläuft sie derjenigen des Menthols, welche schon von Semmler richtig interpretirt worden ist, analog:



Dass wir nur Spuren des Zwischenproductes zu isoliren vermochten, liegt daran, dass die Ketosäure leicht löslich ist und bei der verhältnissmässig rasch verlaufenden Oxydation sofort zur β -Methyladipinsäure weiter oxydirt wird. Auch Arth erhielt aus 3 kg Menthol nur mühsam geringe Mengen der Ketosäure in reinem Zustande.

¹⁾ Diese Berichte 23, 103, 293. ²⁾ Diese Berichte 23, 620.

³⁾ Diese Berichte 24, 3997.