

Die Veröffentlichung dieser Arbeit wurde in der Absicht einer näheren Untersuchung des niedriger siedenden Productes, sowie auch anderer Nebenproducte aufgehalten. Wir beabsichtigten damals, diese Methode auch auf andere Alkohole anzuwenden. Der Uebergang des Einen von uns in ein anderes Gebiet wissenschaftlicher Untersuchungen verhinderte die Ausführung dieser Absicht.

Die vorläufigen Untersuchungen zeigen, dass diese Reaction bei dem dem Caprylalkohol so nahe stehenden Methylcyclohexanol bedeutend schwieriger eintritt. Es bildet in verhältnissmässig kleineren Mengen ein Condensationsproduct und eine Säure, vielleicht Methylcapronsäure, die durch eine Spaltung entstanden ist.

Es wird später darüber berichtet werden.

Moskau, <sup>27. Mai.</sup>  
9. Juni.

#### 488. N. Zelinsky und J. Zelikow: Ueber Umwandlung von Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Einwirkung der Oxalsäure.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie an der Universität Moskau.]  
(Eingegangen am 14. August 1901.)

Den, wie uns schien, theoretisch möglichen Uebergang von Pinakolinalkohol,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , in Trimethyltrimethylen (1.1.2-Trimethylcyclopropan),  $\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2$ , studirend, versuchten wir die

Abspaltung der Elemente des Wassers aus diesem Alkohol mit Hilfe einer Reaction zu Stande zu bringen, bei welcher möglicherweise die Bedingungen, welche zur Isomerisation des erwarteten Productes führen, umgangen werden konnten. Deshalb benutzten wir, um den Uebergang von Pinakolinalkohol in den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  auszuführen, nicht die gewöhnlich in solchen Fällen gebrauchten Reagentien, wie Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid, saures Kaliumsulfat und Schwefelsäure. Wir haben auch nicht die Xanthogenmethode von Tschugajew<sup>1)</sup> benutzt, halten es aber für wünschenswerth, dass diese Methode auf Pinakolinalkohol angewendet wird.

Die Arbeit von Couturier<sup>2)</sup> — Einwirkung von trockenem Aetzkali auf Pinakolinalkoholbromid — wiederholend, kamen wir zu dem Schlusse, dass dies Bromid ein Gemisch von Isomeren darstellt, das unter dem Einfluss der Kalilauge drei verschiedene Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  mit den Siedepunkten 56–58°,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3332 [1899].

<sup>2)</sup> Ann. de chim. [6] 26, 470.

65—67°, 70—73° liefert. Der Kohlenwasserstoff, welcher bei 56—58° siedet, war für uns von besonders hohem Interesse wegen der Möglichkeit seiner Identität mit dem von uns bei einer anderen Reaction<sup>1)</sup> erhaltenen Trimethyltrimethylen.

Zur unmittelbaren Abspaltung der Elemente des Wassers aus Pinakolinalkohol wandten wir uns zu der Oxalsäure. In der Litteratur existirt eine Angabe der bekannten Firma C. A. F. Kahlbaum<sup>2)</sup>, dass Oxalsäure, auch Weinsäure, Citronensäure und Phosphorsäure, auf tertiären Amylalkohol reagirend, Trimethyläthylen liefert<sup>3)</sup>. Uns ist unbekannt, ob Oxalsäure<sup>4)</sup> als wasserabspaltendes Mittel in der ganzen Reihe anderer Alkohole von verschiedener Structur und verschiedenem Charakter überhaupt Anwendung gefunden hat, deshalb erlauben wir uns, die von uns in dieser Richtung erlangten Resultate mitzutheilen.

Die Oxalsäure wurde bei 110° getrocknet. Folgende Versuche zeigten, dass man auch gewöhnliche, wasserhaltige Oxalsäure anwenden kann, obschon man dabei zuweilen etwas andere Resultate als mit der wasserfreien Oxalsäure erhält.

1. Pinakolinalkohol (8 g) vom Sdp. 119—121° wurde in einem Würtz'schen Kolben mit wasserfreier Oxalsäure (30 g) bis 100—110° erhitzt; dabei bildete sich leicht und in guten Ausbeuten ein Kohlenwasserstoff, der mit Wasserdampf destillirt wurde und nach der Fractionirung über Natrium in zwei gleiche Theile zerfiel (B = 748 mm):

$$\text{I. Sdp. } 65-67^{\circ} \quad d_{40}^{19^{\circ}} = 0.6956.$$

$$\text{II. } \quad \text{» } 70-72^{\circ} \quad d_{40}^{19^{\circ}} = 0.7006:$$

Diese Kohlenwasserstoffe weisen einen ungesättigten Charakter auf; ihre Formel ist  $C_6H_{12}$ . Die Fraction 65—67° wurde vorläufig nicht näher untersucht; die Fraction 70—72° besteht aus Tetramethyläthylen. Der gesuchte Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 56—58° wurde bei dieser Reaction nicht erhalten. Somit geht auch bei dieser Reaction die Abspaltung der Elemente des Wassers nicht ausschliesslich in einer Richtung vor sich, dies aber weist darauf hin, dass Pinakolinalkohol sich theilweise in Dimethyl-

<sup>1)</sup> S. unsere Abhandlung: »Ueber Trimethyltrimethylene« in Heft 12, S. 2856 dieser Berichte.

<sup>2)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, III, 980.

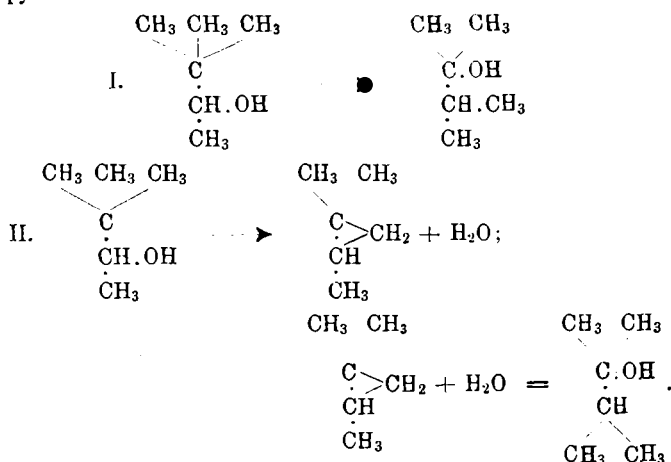
<sup>3)</sup> Diese Darstellungsweise von Trimethyläthylen hat sich die Firma Kahlbaum sogar patentiren lassen.

<sup>4)</sup> Unlängst hat Krassusky wasserfreie Oxalsäure benutzt, um die Elemente des Wassers aus Isobutylchlorhydrin zu eliminiren. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 32, 84.

isopropylcarbinol isomerisirt, weil nur über diesen Alkohol der Uebergang zu Tetramethyläthylen mit dem Sdp. 70–72° stattfinden kann<sup>1)</sup>.

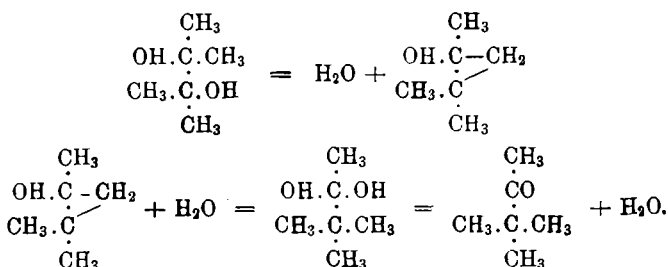
2. Cyclohexanol (synthetisches),  $\text{CH}_2 \langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{OH}$ , vom Sdp. 160.4° (B = 751 mm).

<sup>1)</sup> Anmerkung. Der Mechanismus der Umwandlung von Pinakolinalkohol in Dimethylisopropylcarbinol kann auf zwei Wegen zu Stande kommen: entweder durch wechselseitige Umlagerung der Methyl- und Hydroxyl-Gruppen, oder durch die wegen Wasserabspaltung vorangehende Bildung von 1.1.2-Trimethyltrimethylen, welches, durch Hydratation unter dem Einflusse von Säure seinen Ring wieder öffnend, Dimethylisopropylcarbinol liefert.



Die Bildung eines cyclischen Kohlenwasserstoffes als Zwischenproduct bei der Isomerisation von Pinakolinalkohol halte ich für sehr wahrscheinlich.

Von diesem Standpunkte aus wird auch die Umwandlung von Pinakonen in Pinakoline — diese merkwürdige, unter totaler Atomverschiebung verlaufende Reaction — verständlicher:



Ueber eine ähnliche Betrachtung in der Reihe des Benzpinakolins vergl. Klinger und Lonnes, diese Berichte 29, 2160 [1896]. N. Z.

Dieser Alkohol (4 g), unter den oben beschriebenen Bedingungen mit 20 g Oxalsäure bearbeitet, gab einen Kohlenwasserstoff (3 g) mit einer Siedetemperatur — über Natrium — von 83—84° bei B = 753 mm. Derselbe ist Tetrahydrobenzol, welches zum ersten Mal von Baeyer<sup>1)</sup> beschrieben wurde, der es bei der Reaction des Chinolins auf Monobromhexamethylen erhielt. Weil Baeyer nur von der Siedetemperatur (82—84°) dieses Kohlenwasserstoffes spricht und andere Constanten nicht angiebt, sind diese von uns bestimmt worden.

0.1608 g Sbst.: 0.5179 g CO<sub>2</sub>, 0.1794 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 87.80, H 12.20.

Gef. » 87.81, » 12.39.

$d_{40}^{27^{\circ}} = 0.8054$ ;  $n_D^{27^{\circ}} = 1.4428$ .

R<sup>2</sup> = 27. Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> = 27.21.

Dieser Uebergang vom Alkohol zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist viel einfacher.

Der Kohlenwasserstoff mit der Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> ist auch von Markownikow<sup>2)</sup> aus dem Chlorid des (aus Naphta gewonnenen) Hexanaphtens erhalten worden und als Tetrahydrobenzol (Naphtylen) mit dem Sdp. 83—84° (B = 752 mm) und dem spec. Gewicht  $d_{40}^{0^{\circ}} = 0.8089$ , welches bedeutend von dem von uns gefundenen spec. Gewicht ( $d_{40}^{27^{\circ}} = 0.8054$ ) abweicht<sup>3)</sup>, beschrieben worden. Dieser Forscher giebt weder Analyse, noch andere Constanten an, welche die Individualität seines Naphtylens feststellen könnten.

3. β-Methylcyclohexanol<sup>4)</sup>,  $\text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{ --- CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{OH}$ , lieferte unter dem Einfluss von krystallisirter Oxalsäure die theoretische Ausbeute an Kohlenwasserstoff:

I. Sdp. 105—106° (11 g)

II. » 106—108° (kleine Menge bis ca. 1 g) } B = 745 mm.

Fraction I (Sdp. 105—106°):

0.1718 g Sbst.: 0.5497 g CO<sub>2</sub>, 0.1937 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. » 87.26, » 12.53.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 107.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 302, 28.

<sup>3)</sup> Die Differenz in den specifischen Gewichten tritt besonders scharf hervor, wenn man diese Constanten bei einer und derselben Temperatur vergleicht.

<sup>4)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 289, 338. — Zelinsky, diese Berichte 30, 1534 [1897].

$$d_{40}^{20} = 0.8019. \quad n_D^{20} = 0.4444.$$

$$R^2 = 31.83. \quad \text{Berechnet für } C_7H_{12}(\text{?}) = 31.82.$$

Das von uns erhaltene Methylcyclohexen besitzt das spezifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +17.78^\circ$  und ist mit dem Kohlenwasserstoffe von Wallach<sup>1)</sup>, der bei der Reaction des Chinolins auf das Jodid ( $C_7H_{13}J$ ) des  $\beta$ -Methylcyclohexanols entsteht, isomer. Das Tetrahydrotoluol von Wallach scheint nicht vollkommen rein zu sein; für die Siedetemperatur ist  $103-105^\circ$  angegeben, die Analyse ist nicht ganz befriedigend.

Bei dem Erhitzen des  $\beta$ -Methylcyclohexanols mit wasserfreier Oxalsäure erhält man:

$$\text{I. Fraction. Sdp. } 105-106^\circ \quad . \quad . \quad . \quad 9 \text{ g.}$$

$$d_{40}^{19} = 0.8032. \quad n_D^{19} = 1.4456.$$

$$\text{II. Fraction. Sdp. } 107-108^\circ \quad . \quad . \quad . \quad 3 \text{ g.}$$

Beide Fractionen wurden vereinigt; die Hälfte des Kohlenwasserstoffes wurde in der Kälte mit 1-procentiger Permanganatlösung oxydirt, der übrig gebliebene Kohlenwasserstoff ging bei der Destillation ohne Rest bei  $105-106^\circ$  über. Oxydirt wurde also die höhere Fraction des Kohlenwasserstoffes. Die übrigen Constanten stimmen vollkommen mit den oben angeführten überein.

#### 4. Menthol

(30 g) lieferte bei dem Erhitzen mit einem Ueberschusse von krystallisirter Oxalsäure auf ungefähr  $120-130^\circ$  Menthen (21 g) mit dem Sdp.  $166-168.5^\circ$ . Der Haupttheil siedete bei  $166.5-167^\circ$  (B = 745 mm).

$$d_{40}^{26} = 0.8021. \quad n_D^{26} = 1.4463.$$

$$R^2 = 45.81. \quad \text{Berechnet für } C_{10}H_{18}(\text{?}) = 45.63.$$

$$[\alpha]_D = +12.3^\circ.$$

Die Anwendung von wasserfreier Oxalsäure gab dasselbe Resultat.

#### 5. Rechts-Borneol

[Präparat von Schimmel & Co., Schmp.  $206^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +18^\circ$ ] gab bei andauerndem, allmählichem Erhitzen auf  $120-130^\circ$  mit krystallisirter Oxalsäure in guter Ausbeute einen flüssigen Kohlenwasserstoff, dessen Hauptfraction (5 g) bei  $155-156^\circ$  unter B = 742 mm siedete, und eine kleine Menge vom Sdp.  $157-160^\circ$  (2 g).

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 343.

Analyse der ersten Fraction:

0.1335 g Sbst.: 0.4317 g CO<sub>2</sub>, 0.1443 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 88.20, » 12.01.

$$d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.8622. \quad n_D^{25^{\circ}} = 1.4656.$$

R<sup>2</sup> = 43.67. Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>(<sup>-</sup>) = 43.53.

Dies Terpen erstarrte bei 0° zu federförmigen Krystallen, die bei 3—4° schmolzen; es ist optisch activ und sein spezifisches Drehungsvermögen ist:  $[\alpha]_D = + 8.12^{\circ}$ .

Die höhere Fraction (157—160°), die bei 0° ebenfalls krystallinisch wurde, enthält augenscheinlich vorwiegend denselben Kohlenwasserstoff.

Somit haben wir hier ein Camphen vor uns, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt, bei 0° aber krystallisirt. Sehr wahrscheinlich ist es, dass eben dieses Camphen den unmittelbaren Uebergang des Borneols in den Kohlenwasserstoff charakterisirt. Dieser Uebergang erfolgt bei verhältnissmässig niedriger Temperatur unter Bedingungen, welche, wie anzunehmen ist, wenig die Isomerisationserscheinungen begünstigen. Man wird das Verhalten unseres Camphens bei der Oxydation untersuchen, seine Isomerisation studiren und dadurch seine Stellung und seine Beziehung zu dem gewöhnlichen Camphen und dem Bornylen (Schmp. 98°) von Wagner und Brickner<sup>1)</sup>, sowie zu dem Camphen (Schmp. 103°) von Tschugajew<sup>2)</sup> bestimmen müssen.

Bei dem Erhitzen desselben Rechts-Borneols mit wasserfreier Oxalsäure erhält man zwei Terpene, von denen das eine (8 g) bei 160—161° (B = 770 mm), das andere (4 g) bei 165—167° siedet.

Analyse der ersten Fraction (160—161°):

0.1872 g Sbst.: 0.6035 g CO<sub>2</sub>, 0.1992 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 87.87, » 11.81.

$$d_{\frac{21^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.8579. \quad n_D^{21^{\circ}} = 1.4658.$$

R<sup>2</sup> = 43.9. Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>(<sup>-</sup>) = 43.53.

Analyse der zweiten Fraction (165—167°):

0.1985 g Sbst.: 0.6410 g CO<sub>2</sub>, 0.2126 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 88.01, » 11.88.

$$d_{\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.8607. \quad n_D^{20^{\circ}} = 1.4700.$$

R<sup>2</sup> = 44.14. Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>(<sup>-</sup>) = 43.53.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 212! [1900].

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 32, 361.

Beide Terpene sind optisch inactiv und werden bei 0° nicht krystallinisch.

Der Umstand, dass wir, von einem und demselben Borneol ausgehend, bei der Einwirkung von wasserfreier Oxalsäure ein vom früheren etwas abweichendes Resultat erhielten, bleibt vorläufig noch nicht aufgeklärt.

#### 6. Links-Borneol

(Präparat von Schimmel, Schmp. 205°,  $[\alpha] = -36'$ ) lieferte beim Erhitzen mit krystallisirter Oxalsäure auf 120—130° einen Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften:

I. 156—157° (B = 750 mm) (Hauptmenge)  $d_{40}^{260} = 0.8545$ .

$n_D^{260} = 1.4620$ .  $R^2 = 43.74$ .

Ber. für  $C_{10}H_{16}(\text{---}) = 43.53$ .

II. 157—160° (eine geringe Menge).

Das Terpen, 156—157°, ist optisch inactiv und erstarrt nicht bei 0°.

#### 7. Das Dimethyl-(1.3)-cyclohexanol-(3)<sup>1)</sup>

(Sdp. 67—68° unter 16 mm Druck) wurde durch Erhitzen mit krystallisirter Oxalsäure auf 120° mit theoretischer Ausbeute in einen Kohlenwasserstoff übergeführt; dieser siedete bei 126—127° (B = 750 mm).

0.1998 g Sbst.: 0.6366 g CO<sub>2</sub>, 0.2296 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 87.27, H 12.73.

Gef. » 87.33, » 12.83.

$d_{40}^{220} = 0.8015$ .

$n_D^{220} = 1.4466$ .

$R^2 = 36.61$ . Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>14}(\text{---}) = 36.43.</sub>

Dieser Kohlenwasserstoff dreht die Polarisationsebene stark nach rechts:  $[\alpha]_D = +95°$ .

#### 8. Aus dem Methyl-(1)-äthyl-(3)-cyclohexanol-(3)<sup>1)</sup>

(Sdp. 80—81° unter 16 mm Druck) wurde ein Kohlenwasserstoff vom Sdp. 147—150° (der Haupttheil siedet bei 148—149°) bei B = 743 mm erhalten.

0.1866 g Sbst.: 0.4328 g CO<sub>2</sub>, 0.1575 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 87.18, H 12.82.

Gef. » 86.91, » 12.81.

$d_{40}^{250} = 0.8087$ .

$n_D^{250} = 1.4514$ .

$R^2 = 41.30$ . Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16}(\text{---}) = 41.03.</sub>

$[\alpha]_D = +56.8°$ .

<sup>1)</sup> Vgl. die Abhandlung von Zelinsky in Heft 12 dieser Berichte, S. 2877.

9. Das Dimethyl-(1.3)-isopropyl-(4)-cyclohexanol-(3)<sup>1)</sup> (Sdp. 100° bei 20 mm Druck) lieferte einen Kohlenwasserstoff C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>, vom Sdp. 180–182° bei B = 753 mm.

0.1037 g Sbst.: 0.3318 g CO<sub>2</sub>, 0.1222 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 86.85, H 13.15.

Gef. » 87.20, » 12.80.

$$d_{40}^{26^{\circ}} = 0.8192. \quad n_D^{26^{\circ}} = 1.4561.$$

$$R^2 = 50.43. \quad \text{Ber. für C}_{11}\text{H}_{20} (\text{''}) = 50.24.$$

$$[\alpha]_D = + 88.53^{\circ},$$

10. Methylfenchylalkohol, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sup>1)</sup>,

vom Sdp. 100–102° (B = 22 mm) und Schmp. = 51–52°, gab einen Kohlenwasserstoff C<sub>11</sub>H<sub>18</sub> — Methylfenchon — vom Sdp. 172–173° (B = 743 mm).

0.1280 g Sbst.: 0.4119 g CO<sub>2</sub>, 0.1395 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 88. H 12.

Gef. » 87.81, » 12.11.

$$d_{40}^{27^{\circ}} = 0.8638. \quad n_D^{27^{\circ}} = 1.4643.$$

$$R^2 = 47.97. \quad \text{Ber. für C}_{11}\text{H}_{18} (\text{''}) = 48.14.$$

$$[\alpha]_D = + 19.68^{\circ}.$$

Wir können diesen Kohlenwasserstoff als ersten Repräsentanten der methylirten Terpene von der Formel C<sub>11</sub>H<sub>18</sub> ansehen.

Die Entscheidung der Frage über die Constitution der von uns erhaltenen Kohlenwasserstoffe behalten wir für die nächste Zeit vor.

Die Untersuchung über die Einwirkung der Oxalsäure auf Terpenalkohole<sup>2)</sup>, sowie auf Pinakone und Glykole wird von uns fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Vgl. die Abhandlung von N. Zelinsky in Heft 12 dieser Berichte, S. 2877.

<sup>2)</sup> Das Studium der in vielen Fällen so leicht verlaufenden Einwirkung von Oxalsäure auf Terpenalkohole scheint mir über die in der Pflanzenwelt stattfindenden Reactionen der ätherischen Oele einige Aufklärung bringen zu können. Die ätherischen Pflanzenöle stellen zuweilen Gemische von Alkoholen und Terpenen dar. Diese Letzteren könnten sich unter dem dehydratisirenden Einfluss der Oxalsäure, welche in Pflanzen weit verbreitet ist, gebildet haben.