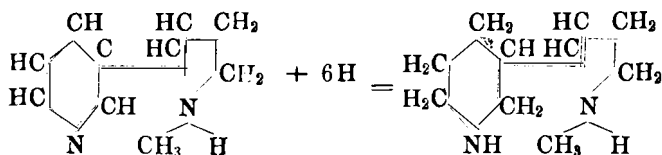


nahme, die sich aus der Constitution des von Pinner¹⁾ dargestellten Metanicotins sehr wohl erklären lässt:



Ob nun das von mir dargestellte Hexahydrometanicotin völlig rein ist, oder ob ein Basengemisch zwischen Hexa- und Octo-Verbindung vorliegt, sollen weitere Versuche lehren, die ich in Gemeinschaft mit dem dipl. Ing. Hildebrandt anstellen werde.

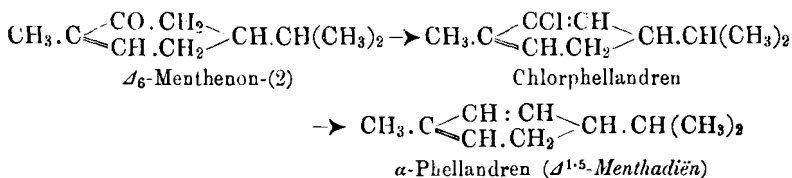
Chem. Institut der Königl. Kriegsakademie zu Berlin.

315. C. Harries und Manuel Johnson: Ueber die Ueberführung des Carvons in α -Phellandren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. April 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Hesse.)

Das Phellandren war bis vor kurzem das einzige der wohl untersuchten Terpene der Parareihe, welches mit dem Carvon nicht in directem Zusammenhang stand. Wallach²⁾ hat dann gezeigt, dass durch geeignete Reduction der activen Nitrophellandrene die activen Δ_6 -Menthenone-(2) zu erhalten sind, welche nach dem älteren Verfahren von Harries³⁾ durch Reduction des Hydrobromcarvons mit Zinkstaub leicht gewonnen werden können. Es bleibt nur noch übrig, den umgekehrten Weg einzuschlagen und das Δ_6 -Menthenon (2) in α -Phellandren umzuwandeln, denn damit ist auch die Ueberführung des Carvons in diesen Kohlenwasserstoff gelungen. Hierzu waren zweierlei Methoden vorhanden: erstens, Umsetzung des Δ_6 -Menthenon-(2) mit Phosphorpentachlorid, wobei ein Chlorphellandren entstehen sollte:



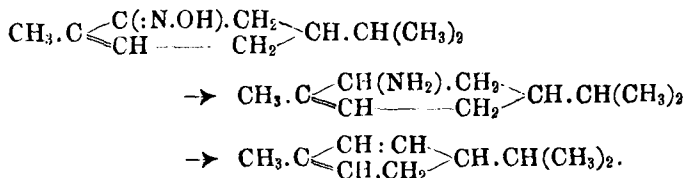
und Reduction des Chlorphellandrens zu α -Phellandren.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1053 [1896].

²⁾ Ann. d. Chem. 336, 30 [1904].

³⁾ Diese Berichte 34, 1924 [1901].

Zweitens: Reduction des Oxims des Δ_6 -Menthenons-(2) mit Zinkstaub und Essigsäure zum ungesättigten Amin und Abspaltung der Aminogruppe durch Destillation des Phosphats.



Beide Methoden lieferten Phellandren-ähnliche Kohlenwasserstoffe, indessen ist es bisher nur bei dem nach dem ersten Verfahren gewonnenen Product möglich gewesen, durch Ueberführung in α -Phellandrennitrosit nachzuweisen, dass wirklich α -Phellandren vorliegt.

I. Versuch zur Synthese des α -*d*-Phellandren. 38 g Phosphorpentachlorid werden mit 50 g Petroläther überschichtet und hier herein nach und nach kleine Portionen von 25 g frisch destillirten *d*-Menthenons eingetragen. Die Reaction darf nicht zu heftig werden, weil sonst Chlorcymol entsteht. Nachher erwärmt man noch 10 Stdn. auf dem Wasserbade, bis kein Salzsäuregas mehr entweicht. Das Ganze wird in Eis gegossen und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung öfters mit verdünnter Salzsäure, darauf mit Soda und Wasser gewaschen und der Aether im Vacuum abgedunstet. Das zurückbleibende Oel besteht aus einem Gemisch von $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ und $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}$.

Um die Abspaltung des Chlorwasserstoffs vollständig zu bewirken, kann man erstens das rohe Dichlorproduct mit Chinolin im Vacuum destilliren. Zur Entfernung des Chinolins aus dem Destillat wird dann tüchtig mit verdünnter Mineralsäure durchgeschüttelt, darauf mit Soda und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat siedet das Monochlorphellandren bei 108° unter 15 mm Druck. Zweitens kann man das Dichlorproduct allein für sich 2 Mal im Vacuum destilliren und so das Monochlorphellandren erhalten; es besitzt dann denselben Siedepunkt. Die letztere Methode ist der ersteren der Einfachheit wegen vorzuziehen. Ausbeute 15 g.

Das Monochlor-phellandren (*l*- $\Delta^{2,5}$ -*p* 2 Chlor-Menthadiën) ist ein farbloses Oel, stark lichtbrechend, riecht schwach ätherisch und dreht 28° bei 20° im Decimeterrohr nach links, während das Ausgangsmaterial $49^\circ 5'$ nach rechts dreht.

0.1842 g Sbst.: 0.4744 g CO_2 , 0.1503 g H_2O . — 0.2142 g Sbst.: 0.1791 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Ber. C 70.38, H 8.8, Cl 20.8.
Gef. » 70.24, » 9.1, » 20.7.

Um das Monochlorphellandren in Phellandren zu verwandeln, bedienen wir uns des Zinkstaubs in methylalkoholischer Lösung und schüttelten 15 g Chlorphellandren, 200 g Methylalkohol und 50 g Zinkstaub 30 Stunden in Stickstoffatmosphäre. Nach dem Absaugen des Zinks wird der Methylalkohol im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit wenig 2-procentiger Salzsäure versetzt, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum mehrere Mal über Natrium destillirt. Der Kohlenwasserstoff enthielt immer noch etwas Chlor, welches auch durch längeres Reduciren nicht herauszubringen war; die bei 70° unter 15¹/₂ mm Druck übergehende Fraction wurde gesondert aufgefangen. Die Analyse ergab daher auch keine ganz befriedigenden Werthe.

0.1732 g Sbst.: 0.5506 g CO₂, 0.18 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.22, H 11.78.

Gef. » 86.96, » 11.48.

Der Kohlenwasserstoff dreht im Decimeterrohr 45° nach rechts bei 21°; $n_D^{21} = 1.48825$, $d_{210} = 0.8473$.

α -Phellandren-nitrosit. Zur weiteren Identificirung wurde der so erhaltene Kohlenwasserstoff nach Wallach's Vorschrift mit salpetriger Säure behandelt und das Nitrit hergestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform wurden Nadeln erhalten, die bei 112—113° schmolzen und mit dem α -Phellandrennitrosit aus *d*-Phellandren identisch waren.

C₁₀H₁₆N₂O₃. Ber. N 13.21. Gef. N 13.10.

II. Versuch zur Synthese des α -*d*-Phellandrens. Das Oxim des *d* Menthenons (20 g) wird in der Kälte in Eisessig aufgelöst und hierzu unter starker Kühlung Zinkstaub (40 g) gegeben¹⁾. Nach 3-stündigem Stehen wird allmählich, zuletzt auf dem Wasserbade, 20 Minuten erwärmt. Nach dem Absaugen des Zinkstaubs wird mit starker Natronlauge alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf abgeblasen. Die Destillate werden mit Salzsäure eingedampft; der Rückstand krystallisirt, das Chlorhydrat schmilzt bei 188°. Aus dem Chlorhydrat lässt sich durch Alkali die freie Base, das Δ_6 -Menthenamin, abscheiden, welche bei 89° unter 14 mm Druck als farbloses Oel siedet und basisch campherartig riecht.

Sie dreht 104° 40' im Decimeterrohr bei 20° nach rechts; $n_D^{20} = 1.47957$, $d_{200} = 0.8896$; Mol. Ref. ber. | 49.20, gef. 48.8.

Das Amin bildet beim Stehen an der Luft ein festes Carbaminat. Ausbeute 7.5 g Amin.

0.0881 g Sbst.: 0.2535 g CO₂, 0.0995 g H₂O.

C₁₀H₁₉N. Ber. C 78.43, H 12.42.

Gef. » 78.47, » 12.55.

¹⁾ Vergl. Goldschmidt, diese Berichte 30, 2068 [1897].

Mit der Untersuchung der Derivate dieses Δ_6 -Menthenamins-(2) sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Ueberführung des Δ_6 -Menthenamins-(2) in ein Menthadiën. 6 g der Base werden mit 4 g krystallisirter Phosphorsäure vermengt und das Phosphat im Vacuum unter starker Kühlung der Vorlage destillirt¹⁾.

Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt, weiter mit Soda und Wasser gewaschen und endlich nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vacuum über Natrium destillirt. Das wasserklare Oel siedet bei 66° unter 14 mm Druck sehr constant.

0.1169 g Subst.: 0.3757 g CO₂, 0.1233 g H₂O.
 C₁₀H₁₆. Ber. C 88.22, H 11.78.
 Gef. » 87.86, » 11.80.
 $n_D^{20} = 1.48345$, $d_{20} = 0.8447$.

Wallach giebt für eine sehr reine Fraction des α -Phellandrens aus Elemiöl folgende Zahlen an:

$n_D = 1.4732$; $d_{19} = 0.844$, Sdp. 61° unter 11 mm Druck.

Man sieht, dass nach dieser Methode ein ziemlich reiner Kohlenwasserstoff erhalten wird; die Ausbente beträgt 3.9 g. Dieses Product soll noch eingehend untersucht werden.

Man muss aber in Rücksicht ziehen, dass die Phosphatmethode häufig nicht einheitliche Kohlenwasserstoffe liefert, worauf früher wiederholt hingewiesen wurde²⁾.

Wir haben die Darstellung des *l*-Menthenons nach der Methode von Harries in Angriff genommen und wollen dasselbe auf demselben Wege in α -*l*-Phellandren überführen.

316. J. H. Doliński: Ueber die Löslichkeit einiger organischer Verbindungen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

(Eingegangen am 25. April 1905.)

Ich beabsichtige, hiermit einige Schlussfolgerungen hinsichtlich der Löslichkeit gewisser organischer Verbindungen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen anzugeben, welche eine Bedeutung, sowohl als Charakteristik der Verbindungen selbst, wie auch für technische Verwendung haben können. Ich habe nämlich folgende Löslichkeiten

¹⁾ Harries, Ann. d. Chem. 328, 322 [1903].

²⁾ Harries, Antoni, Ann. d. Chem. 328, 91 [1903].