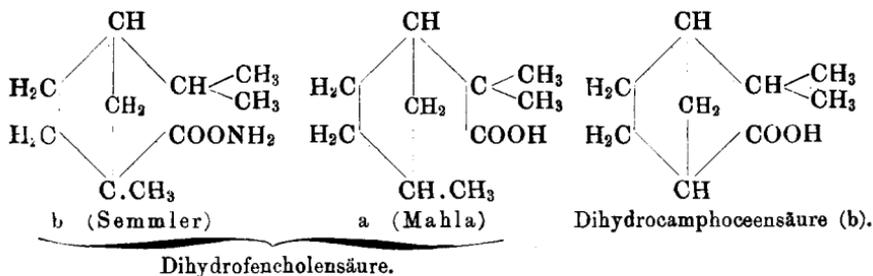


mässig glatte Bildung der Dimethylmalonsäure bei der Oxydation des Fenchons, ebenso die Bildung des Bromfenchons, wobei das der CO-Gruppe benachbart stehende Wasserstoffatom substituiert würde. Legen wir nun z. B. Formel I zu Grunde, so würden wir für die Dihydrofencholensäureamide u. s. w. ev. folgende Constitution haben:



Aus Formel II für das Fenchon lassen sich die entsprechenden Säuren mut. mut. ebenfalls ableiten. Auf die Constitution des Fenchons (I) wird an anderer Stelle eingegangen werden. Die von Kondakow¹⁾ gemachten Einwürfe, sowie weitere Derivate des Fenchons, ferner die Constitution des Letzteren (als eines der möglichen methylylirten Camphenilone) werden in ausführlicher Weise anderweitig erörtert werden.

Wir erkennen schon jetzt, dass im Natriumamid durch obige Aufspaltung ein vorzügliches Reagens auf Ringketone vorliegt, die neben der CO-Gruppe nur alkylirte Kohlenstoffatome aufweisen.

Berlin, im Juni 1906.

414. F. W. Semmler und Ch. Rimpel:

Synthese des $\Delta^8(9)$ Menthens und des activen $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadiäns.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1906; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Folgende Mittheilungen können an dieser Stelle nur ganz kurz Erwähnung finden; eine ausführliche Beschreibung aller Derivate, sowie der einschlägigen Versuche wird an anderer Stelle erfolgen.

Vom *p*-Menthan (*p*-Methyl-isopropyl-hexahydrobenzol) leiten sich theoretisch 6 *p*-Menthene ab, von denen die bekanntesten das Δ^1 -*p*-Men-

¹⁾ Chem. Ztg. 30, 497 [1906].

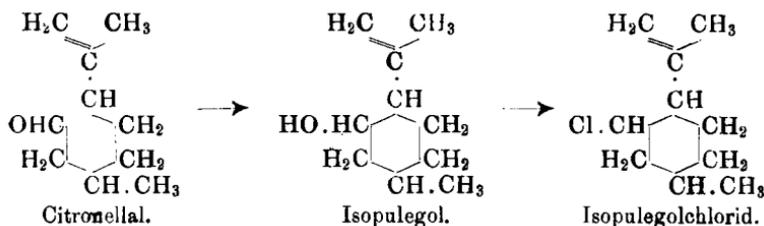
then und Δ^3 -*p*-Menthen sind; letzteres wurde wohl zuerst gewonnen, indem man dem Menthol Wasser entzog; es wird schlechthin »Menthen« genannt; ersteres lässt sich vom Carvomenthol aus darstellen und führt den Namen »Carvomenthen«, im Gegensatz zu dem eben erwähnten, das auch »Menthomenthen« genannt wird.

Das Δ^2 -Menthen ist in reinem Zustande bisher nicht isolirt worden, ist mit Sicherheit aber in dem »Rohmenthen« enthalten, das durch Wasserentziehung aus dem Menthol dargestellt wird. Das semicyclische Δ^1 (7)-Menthen konnte bisher nicht gewonnen werden; auf die Versuche Perkin's, die beiden in der Seitenkette ungesättigten Menthene, das Δ^4 (8)- und das Δ^8 (9)-Menthen zu synthetisiren, wird weiter unten eingegangen werden.

Im vorliegenden Falle gingen wir vom activen *d*-Citronellal aus; letzteres wurde nach dem Verfahren von Tiemann und Schmidt¹⁾ in Isopulegol übergeführt, das optisch activ war. Dieses Isopulegol wurde nun zunächst umgewandelt in das

Isopulegolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$.

10 g Isopulegol, in der vierfachen Menge Petroläther gelöst, lässt man zu der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (1 Mol. Isopulegol auf 1 Mol. Phosphorpentachlorid), das mit Petroläther überschichtet ist, hinzufließen; in ca. einer halben Stunde ist sämtliches Phosphorpentachlorid verbraucht. Man vermeide jede Erwärmung. Petroläther und Phosphoroxychlorid werden im Vacuum abdestillirt, worauf unter einem Druck von 12 mm bei 85—90° das Isopulegolchlorid quantitativ übergeht. Wir haben demnach folgende Umsetzungen:



Daten des Isopulegolchlorids: $d_{20} = 0.9600$, Pol. + 19.15° (10 cm-Rohr), $n_D = 1.47740$, Mol.-Ref. gef. = 50.62, während sich für $C_{10}H_{17}Cl$ $\bar{\mu} = 50.57$ berechnet.

0.1821 g Sbst.: 0.1435 g AgCl.

$C_{10}H_{17}Cl$. Ber. Cl 20.34. Gef. Cl 19.47.

Der etwas zu geringe Chlorgehalt erklärt sich daraus, dass die letzten Spuren Isopulegols nur schwer zu entfernen sind; setzt man

¹⁾ Diese Berichte 30, 27 [1897].

Phosphorpentachlorid im Ueberschuss hinzu, so besteht die Gefahr der Isomerisirung. Für vorliegenden Zweck genügt ein nach angegebenem Verfahren dargestelltes Isopulegolchlorid vollkommen, da das noch etwa vorhandene Isopulegol aus dem später gewonnenen Menthen mit Leichtigkeit durch Destillation über Natrium zu entfernen ist.

Als Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isopulegol können wir nun einmal das wahre secundäre Isopulegolchlorid erhalten, andererseits Chloride, die durch Isomerisation aus dem primär gebildeten, secundären entstanden sind, namentlich das Chlor-(4)-Menthan. Dass jedoch derartige tertiäre Chloride nicht vorliegen, wenn nach obigen Angaben gearbeitet wird, geht aus der grossen Beständigkeit hervor, welche das entstandene Chlorid Salzsäure abspaltenden Mitteln gegenüber zeigt; so entsteht z. B. beim Erwärmen des Chlorids mit alkoholischer Kalilauge der Aethyläther des Isopulegols: $C_{10}H_{17}.OC_2H_5$; es wurde für diesen Aether beobachtet: $d_{20} = 0.8972$, $Sdp_{14} = 85-88^{\circ}$, lässt sich unzersetzt über metallischem Natrium destilliren. — Secundäre Isopulegolchloride existiren nun in verschiedenen stereoisomeren Formen¹⁾; da vorliegendes Isopulegolchlorid schwer Salzsäure abspaltet, so dürfte das Chloratom mit dem benachbarten tertiären Wasserstoffatom nicht auf derselben Seite des Ringes liegen, sondern mit der Isopropenylgruppe zusammen.

8.9-Menthen, $C_{10}H_{18}$.

10 g Isopulegolchlorid werden in absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; hierzu setzt man allmählich ca. 20 g in Stücke geschnittenes, metallisches Natrium. Nach beendeter Reaction wird mit Wasserdampf abgetrieben und der durch Reduction entstandene Kohlenwasserstoff ausgeäthert. Durch mehrmaliges Fractioniren, schliesslich über metallischem Kalium im Vacuum, resultirte ein Kohlenwasserstoff, der in der Hauptsache unter einem Druck von 14 mm bei $53-55^{\circ}$ siedet; $d_{20} = 0.8104$, $n_D = 1.45662$, Mol.-Ref. gef. = 46.31, ber. für $C_{10}H_{18}$ $\bar{r} = 45.65$; optisch-inactiv.

0.0721 g Sbst.: 0.2300 g CO_2 , 0.0863 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.98, H 13.04.

Gef. » 87.00, » 13.29.

p-Methyl-hexahydro-acetophenon, $C_9H_{16}O$.

Wird der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ mit Kaliumpermanganat oxydirt, und zwar in sehr verdünnter Lösung, so gelingt es zunächst, das p-Menthan-8.9-diol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, zu fassen: $Sdp_{26} = 165^{\circ}$.

¹⁾ Semmler, diese Berichte 34, 708 [1901].

Durch Oxydation dieses Glykols mit Chromsäure lässt sich ein Methylketon, $C_9H_{16}O$, darstellen: Sdp.₁₃ = 70–73°, d_{20} = 0.8982, n_D = 1.44561, optisch-inactiv, Mol.-Ref. gef. = 41.61, während sich für Keton $C_9H_{16}O$ 41.59 berechnet.

0.1342 g Sbst.: 0.3780 g CO_2 , 0.1376 g H_2O .

$C_9H_{16}O$. Ber. C 77.12, H 11.42.

Gef. » 76.77, » 11.40.

Dieses Keton liefert ein Semicarbazon, $C_9H_{16}:N.NH.CONH_2$, vom Schmp. 164–165°.

0.1362 g Sbst.: 0.3031 g CO_2 , 0.1197 g H_2O .

$C_{10}H_{19}ON_3$. Ber. C 60.91, H 9.64.

Gef. » 60.69, » 9.76.

Das Keton ist bisher unbekannt, lässt sich jedoch mit alkalischer Bromlösung in die

p-Hexahydro-toluylsäure, $C_8H_{14}O_2$,

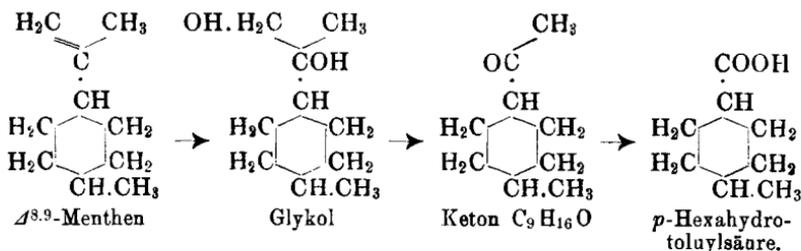
überführen, Schmp. 108°.

0.1149 g Sbst.: 0.2827 g CO_2 , 0.1024 g H_2O .

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67.60, H 9.86.

Gef. » 67.10, » 9.91.

Wir haben demnach folgende Uebergänge:



Durch diese Aboxydation zum Keton $C_9H_{16}O$ und zur *p*-Hexahydro toluylsäure ist die Constitution des durch Reduction aus dem Isopulegolchlorid mit Natrium und Alkohol gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ als $\text{A}^{8(9)}$ -Menthen sicher gestellt; die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. vom angewandten Isopulegol.

Das Terpen: $\text{A}^{3,8(9)}$ -Menthadiën.

10 g Isopulegolchlorid werden in der gleichen Menge Chinolin gelöst und zu auf ca. 200–210° erhitztem Chinolin tropfenweise hinzugefügt. Das erhitzte Chinolin befindet sich in einem Siedekölbchen, sodass der aus dem Isopulegolchlorid abgespaltene Kohlenwasserstoff sofort überdestillirt. Nach beendeter Reaction wird das Destillat mit

schwefelsäurehaltigem Wasser durchgeschüttelt, wodurch sich das Chinolin entfernen lässt. Der zurückbleibende Kohlenwasserstoff wird im Vacuum fractionirt destillirt, schliesslich über metallischem Kalium. Die Hauptmenge siedet unter 14 mm Druck zwischen 62—65°, unter gewöhnlichem Druck bei 174—177°; ausserdem wird ein geringer Vorlauf von bedeutend niedrigerem Volumgewicht und ein geringer Nachlauf von fast gleichen physikalischen Daten wie die Hauptfraction gewonnen; letztere zeigte: $d_{20} = 0.8420$, $n_D = 1.48422$, Mol.-Ref = 46.22, ber. für $C_{10}H_{16}$ $[\bar{\eta}] = 45.25$, polarisirt im 10 cm-Rohr + 15°.

0.0928 g Sbst.: 0.2995 g CO_2 , 0.1005 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 88.02, » 12.0

Aus der Molekularrefraction ergibt sich, dass ein Terpen mit zwei doppelten Bindungen vorliegen muss; von denen liegt die eine dem Ausgangsmaterial nach in der Stellung $\Delta^{8(9)}$, wie auch oben erwähnte Synthese des Menthens ergeben hat; die zweite doppelte Bindung kann nun Δ^3 oder Δ^2 sein. Dass aber Δ^3 vorliegt, ergibt sich aus dem Verhalten des Terpen gegen Brom, da es in absolut ätherischer Lösung bei guter Kühlung glatt zwei Atome Brom aufnimmt, während jeder weiterbin zugefügte Tropfen bleibende Gelbfärbung hervorruft. Hieraus folgt, dass ein conjugirtes System von zwei doppelten Bindungen vorliegen muss, sodass das aus dem Isopulegolchlorid mittels Chinolin dargestellte Terpen in der Hauptfraction aus dem $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien besteht. Ausser diesem Terpen werden in geringer Menge andere Terpene gebildet, die sich im Vor- und Nachlauf finden. Dass diese Reaction ohne Invertirung vor sich geht, ergibt sich daraus, dass auch nicht eine Spur von Terpinen entstanden ist, da Beckmann'sche Lösung mit dem resultirenden Terpen keine Flockenbildung hervorruft.

Vorstehende Versuche waren abgeschlossen, als Perkin jun.¹⁾ seine Resultate veröffentlichte, die ebenfalls auf die Synthese des $\Delta^{8(9)}$ -*p*-Menthens, $C_{10}H_{16}$, und des inactiven und activen Terpens $\Delta^{3,8(9)}$ -*p*-Menthadiens abzielten. Es sei bemerkt, dass die von Perkin erhaltenen Kohlenwasserstoffe sich in ihren physikalischen Daten vielfach von den unsrigen, die durch Aboxydation controllirt sind, unterscheiden. Dieser Umstand dürfte daher rühren, dass Perkin bei der Darstellung seiner Kohlenwasserstoffe von dem durch schöne Totalsynthese gewonnenen, zugehörigen Menthanol bezw. Menthenol hauptsächlich ausgeht und diesen Alkoholen mit Kaliumbisulfat Wasser entzieht. Nach allen unseren Erfahrungen auf diesem Gebiet wird

¹⁾ Soc. 87, I, 639 [1905] und 89, 839 [1906].

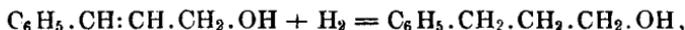
jedoch bei einer derartigen Einwirkung tiefgehende Invertirung hervorgerufen, sodass niemals ein reiner Kohlenwasserstoff zu erhalten ist. Auch in vorliegendem Falle konnten wir nachweisen, dass z. B. dem Perkin'schen inactiven und activen Terpen $\mathcal{A}^{3,8(9)}$ grosse Mengen Terpinen beigemischt waren. Auf diese Weise dürften sich unsere abweichenden Resultate in den physikalischen Daten hinreichend erklären.

Berlin, Ende Juni 1906.

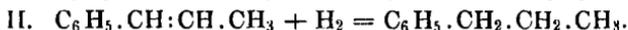
415. August Klages: Ueber die Reduction aromatischer Carbinole.

(Eingegangen am 11. Juli 1906.)

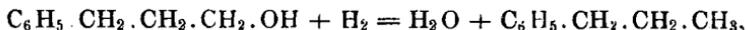
Bei der Reduction aromatischer Aldehyde und Ketone sind neben Carbinolen vereinzelt auch Kohlenwasserstoffe beobachtet worden. Es hängt das wesentlich von der Art des Reduktionsmittels ab. Benzophenon z. B. liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig vorwiegend Benzhydrol, während Natrium und Alkohol glatt Diphenylmethan erzeugen. Der Zimmtalkohol der nach Rügheimer¹⁾ mit Zinkstaub-Eisessig in Phenylpropylalkohol übergeht:



wird hingegen durch Natrium und Alkohol zu einem Kohlenwasserstoffgemisch reducirt, das aus Propylbenzol und Propenylbenzol zusammengesetzt ist.



Das Propylbenzol ist bei dieser Reaction nicht das Reduktionsproduct des primär entstehenden Phenylpropylalkohols:



sondern entsteht nach der Gleichung II durch Reduction des Propenylbenzols. Der Phenylpropylalkohol ist, wie der Phenyläthylalkohol und alle primären aromatischen Alkohole, deren Hydroxylgruppe dem Benzolkern nicht benachbart ist, völlig beständig gegen Natrium und Alkohol. Es ist ausschliesslich die Nachbarschaft der Doppelbindung, die diesen directen Ersatz der Hydroxylgruppe im Zimmtalkohol durch Wasserstoff zulässt. Die Folgerung, dass der Benzylalkohol, dessen Hydroxylgruppe einer Benzoldoppel-

¹⁾ Ann. d. Chem. 172, 122.