

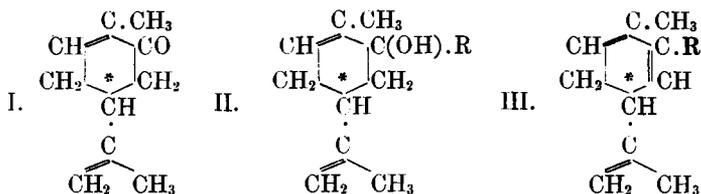
deutung ist in einer der vorangehenden Arbeiten beschrieben. Das Vorhandensein der gelben Farbe bei einem Tetramethoxystilben ist für die Auxochromtheorie von größter Wichtigkeit, denn es wird dadurch bewiesen, daß das Stilben durch den Eintritt eines Methoxyls Farbe gewinnt, mit anderen Worten, daß das Methoxyl als ein Auxochrom gewirkt hat.

### 321. August Klages: Über Menthatriene; ein Beitrag zur Ermittlung der Konstitution auf optischem Wege.

(Eingegangen am 29. April 1907.)

Rupe und Liechtenhahn<sup>1)</sup> und gleichzeitig Klages und Sommer<sup>2)</sup> haben Kohlenwasserstoffe beschrieben, die sich vom Menthan (Hexahydrocymol) durch Eintritt von drei Doppelbindungen ableiten. Ich habe sie Menthatriene genannt. Ihr hervorragendstes Merkmal ist, daß sie durch Bindungsverschiebung leicht in Benzolderivate übergehen. Von diesen unterscheiden sie sich scharf durch ihre optische Aktivität, ihren Geruch, durch ihr Verhalten gegen Permanganat, gegen Brom und konzentrierte Schwefelsäure, gleichen ihnen dagegen in bezug auf Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Brechungs- und Zerstreuungsvermögen<sup>3)</sup> so außerordentlich, daß ein Unterschied nicht aufzufinden ist.

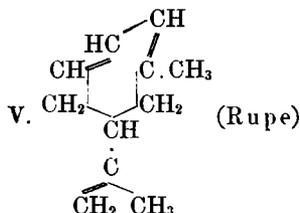
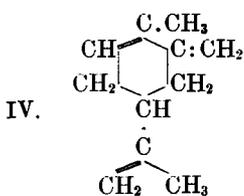
Der erste Vertreter dieser Reihe, und der cyclischen Kohlenwasserstoffe mit drei Doppelbindungen überhaupt, war das 2-Methylmenthatrien, das aus Carvon und Methylmagnesiumbromid dargestellt wurde. Später zeigte sich, daß die Menthatriene ganz allgemein durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Carvon (I) erhalten werden können: entweder durch Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten »Carveol« (II) oder auch direkt durch Zersetzen der Grignard-Lösungen mit 40-proz. eiskalter Schwefelsäure oder 20-proz. Eisessig-Essigsäureanhydrid.



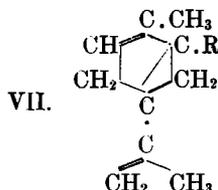
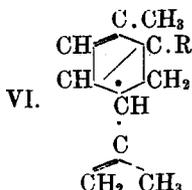
Die Menthatriene, denen ich früher die Formel III zuerteilt hatte, entstehen in der Weise, daß die Hydroxylgruppe der Carveole mit dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1119 [1906]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 2307 [1906].  
<sup>3)</sup> Vergl. J. W. Brühl, diese Berichte **40**, 887 ff. [1907].

benachbarten cyclischen Wasserstoffatom austritt. Die Möglichkeit, daß die Wasserabspaltung mit einem Wasserstoffatom der Seitenkette



erfolgt, ist von Rupe diskutiert worden. Die Anwesenheit eines Pentamethylenringes (Formel VI) ist ebenso wie die eines Trimethylenringes (Formel VII) wegen der optischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe von vornherein ausgeschlossen.



Im letzteren Falle müßten zudem wegen der gestörten Asymmetrie des Kohlenstoffatoms der Stellung 4 inaktive Kohlenwasserstoffe entstehen.

Ich werde nun im nachfolgenden zeigen, daß auch die Formeln III, IV und V aus der Betrachtung ausscheiden müssen.

Nach der von mir und Sommer aufgestellten Formel III enthalten die Menthatriene eine konjugierte Doppelbindung. Sie sollten daher eine Erhöhung der Molrefraktion zeigen. Für Natriumlicht war allerdings eine geringe Erhöhung von +0.5 von Sommer und mir bei diesen Kohlenwasserstoffen beobachtet worden, die immerhin als Exaltation gedeutet werden konnte, da über die numerische Größe der Erhöhung bei cyclischen konjugierten Äthenoidbindungen nichts bestimmtes bekannt war.

Die genaue Durchprüfung einer ganzen homologen Reihe mit Wasserstofflicht ergab, daß diese Erhöhung tatsächlich besteht, daß sie aber lediglich auf feinere konstitutive Einflüsse zurückzuführen ist. Das zeigte sich besonders bei der spektrochemischen Vergleichung der mit den Menthatrienen isomeren Cymole, die genau dieselben Exaltationen, trotz ihrer neutral konjugierten Doppelbindungen, aufwiesen. Klarer als die Molrefraktion ergab die Bestimmung der molekularen Dispersion  $M_{\gamma}-M_{\alpha}$ , daß eine Exaltation jedenfalls nicht vorliegt.

	$[\alpha]_D,$ 1-dcm- Rohr	spez. Gew. $\frac{15}{4}$	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_{11}H_{16} \cdot \frac{1}{3}$					
2-Methyl- menthatrien	+ 77.04°	0.8776	Gef. 49.43 } Ber. 49.17 } 0.26	49.79 } 49.46 } 0.33	1.94 } 1.69 } 0.25
2-Methyl- cymol	0°	0.8740	Gef. 49.46 } Ber. 49.17 } 0.29	49.84 } 49.46 } 0.38	1.94 } 1.69 } 0.25
$C_{12}H_{18} \cdot \frac{1}{3}$					
2-Äthyl- menthatrien	+ 86.19°	0.8880	Gef. 54.06 } Ber. 53.74 } 0.32	54.51 } 54.05 } 0.46	2.07 } 1.81 } 0.26
2-Äthyl- cymol	0°	0.8713	Gef. 54.24 } Ber. 53.74 } 0.5	54.57 } 54.05 } 0.52	2.07 } 1.81 } 0.26

Die Exaltation für  $M_\gamma - M_\alpha$  betrug rund + 0.25, ein Wert, der nach Brühl (vergl. J. W. Brühl, diese Berichte 40, 887 [1907]) bei drei neutral konjugierten (aromatischen) und bei drei isolierten Äthenoidbindungen vorkommt. Es müssen somit, da neutrale Konjugation den Cymoltypus bedingen würde, in den Menthatrienen drei isolierte Doppelbindungen vorhanden sein.

Systeme, die »aktuell« konjugierte Doppelbindungen enthalten, zeigen dagegen erheblich höhere Exaltationen. Über die numerische Größe einer solchen Exaltation war, abgesehen von einigen komplizierten Terpendervaten, nichts näheres bekannt. Im Gegenteil zeigte z. B. das von Harries<sup>1)</sup> dargestellte  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrotoluol überhaupt keine Exaltation. Ich habe daher das  $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-*m*-xylol<sup>2)</sup>,  $C_8H_{12}$ , und das *symm.*  $\Delta^{1,3}$ -Dihydroäthyl-*m*-xylol,  $C_{10}H_{16}$ , dargestellt und gemessen. Beide Kohlenwasserstoffe:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1172 [1902].

<sup>2)</sup> Das von Wallach (Ann. d. Chem. 258, 326 [1890]) aus Methylheptenon und Chlorzink dargestellte Dihydro-*m*-xylol zeigt keine Exaltationen. Gefunden wurde:

$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. 36.29 } Ber. 35.83 } 0.46	36.53 } 36.13 } 0.5	1.35 } 1.204 } 0.15

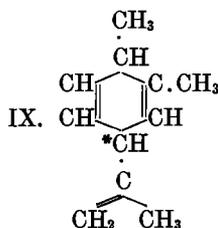
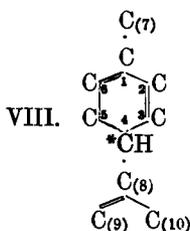
Es gehört daher dieser Kohlenwasserstoff wohl in die Reihe des  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrobenzols. Eine genaue Untersuchung ist bereits in Angriff genommen.

A. K.

zeigen Exaltationen, die viel größer sind, als die bei den Menthatrienen beobachteten Erhöhungen.

	$M_r$	$M_D$	$M_r - M_D$
$C_8H_{12}\overline{9}$ Dihydro- <i>m</i> -xylol	Gef. 36.83 Ber. 35.83	37.10 36.03	1.64 1.204
	1.0	1.07	0.44
$C_{10}H_{16}\overline{9}$ Dihydro- <i>symm.</i> -äthylxylol	Gef. 46.35 Ber. 44.96	46.71 45.22	2.09 1.426
	1.39	1.49	0.67

Sämtliche bisher in Betracht gezogenen Formeln (III, IV, V) enthalten konjugierte Doppelbindungen, was mit dem spektrochemischen Verhalten (den geringen Exaltationen) nicht in Übereinstimmung steht. Andere Formeln lassen sich durch Wasserabspaltung aus den Carveolen nicht **direkt** ableiten. Es bleibt daher nur eine Möglichkeit übrig, nämlich eine Lagenänderung der Doppelbindungen anzunehmen. Erwägt man die hier sichtbaren Möglichkeiten, so kann man leicht feststellen, daß von den drei vorhandenen Doppelbindungen in  $\Delta^2$ ,  $\Delta^6$  und  $\Delta^8$  (9), nur die in  $\Delta^6$  eine Verschiebung erleiden kann, weil eine Wanderung der anderen Doppelbindungen



in jedem Falle die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms der Stellung 4 stören, und eine starke spektrochemische Exaltation die alsdann konjugierten Doppelbindungen kennzeichnen würde. Stellt sich dagegen die Doppelbindung  $\Delta^6$  parallel zur Doppelbindung  $\Delta^2$  ein (IX), so entsteht ein System, das in vollem Umfange dem Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen polarisiertes Licht und gegen gebrochenes Licht Rechnung trägt. Denn die Formel IX ergibt sowohl Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms, als auch Abwesenheit von Konjugation äthenoider Bindungen; es ist die einzige mögliche Formel, welche dem gesamten optischen Verhalten entspricht. Damit ist auf rein optischem Wege die Frage nach der

Konstitution der alkylierten Menthatriene mit hinreichender Sicherheit gelöst worden.

Ich habe es mir angelegen sein lassen, auch auf chemischem Wege die Konstitution der Kohlenwasserstoffe aufzuklären. Hier bietet jedoch schon der Nachweis der drei Doppelbindungen, ohne Rücksicht auf ihre Stellung, Schwierigkeiten, da Brom nicht normal addiert wird und das Verhalten gegen gelinde Reduktionsmittel im Stiche läßt. Einzig die Isomerisation zu Cymolen weist auf die Anwesenheit der drei Doppelbindungen hin. Es kann diese Umwandlung aber auch anders gedeutet werden. Gegen Oxydationsmittel sind die Menthatriene so empfindlich, daß sie schon durch 1-proz. Permanganatlösung in der Kälte in kleine Bruchstücke zerlegt werden.

## II. Die Konstitution der arylierten Menthatriene.

Das Phenylmenthatrien zeigt eine so ausgesprochene Neigung, in Phenylcymol überzugehen, daß es bisher nicht gelungen ist, es rein zu erhalten. Daß es stets Phenylcymol enthält, ergab sich aus dem Verhalten bei der Reduktion. Während man nämlich bei der Darstellung der alkylierten Menthatriene bei verschiedenen Versuchen Kohlenwasserstoffe von praktisch fast gleicher Drehung bekam, erhielt man das Phenylmenthatrien trotz einheitlichen Siedepunktes einmal mit einer Drehung von  $66^\circ$ , ein zweites Mal mit einer solchen von  $100^\circ$  und ein drittes Mal mit einer Rotation von  $88^\circ$ . Bei der Reduktion eines Öles von  $\alpha_D + 88^\circ$  zeigte sich, daß es ungefähr  $7^\circ$  unterhalb des Siedepunktes des Phenylmenthatriens zu kochen begann. Es destillierte eine geringe Menge Öl bei dieser Temperatur über, der Rest zeigte den Siedepunkt des Phenylcymols. Der Vorlauf bestand aus den Reduktionsprodukten des Phenylmenthatriens, zeigte eine veränderte Drehung und einen durchaus veränderten Geruch; eine Trennung vom Phenylcymol war aber wegen der naheliegenden Siedepunkte nicht möglich. Jedenfalls ist im Gegensatz zu den alkylsubstituierten Menthatrienen die Tendenz zur Umwandlung in das Benzolderivat eine so ausgeprägte, daß selbst beim schnellen und sorgfältigen Arbeiten eine Umlagerung nicht vermieden werden konnte.

Die höchste bisher gefundene Rotation betrug beim Phenylmenthatrien  $\alpha_D + 110.2^\circ$ . Die Exaltation für Natriumlicht betrug, wie ich bereits angegeben habe,  $+1.3^\circ$ ; für rotes Wasserstofflicht beträgt sie  $+1.2^\circ$ . Die Exaltation für  $M_\gamma - M_\alpha$  beträgt  $+0.98^\circ$ , sie war also viermal so groß, wie die der alkylierten Menthatriene. Sie ist, wie aus nachfolgender Zusammenstellung zweier Beobachtungen an phenylierten Tetrahydrobenzolen hervorgeht:

$M_x$	$M_D$	$M_\gamma - M_x$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Gef. 51.74 } Ber. 51.16 } 0.58	52.17 } 51.55 } 0.62	2.514 } 1.892 } 0.622
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Gef. 56.23 } Ber. 55.73 } 0.5	56.84 } 56.15 } 0.69	2.700 } 2.003 } 0.697

höher als die Exaltation, welche infolge von Konjugation eines Benzolkerns mit einer cyclischen Äthenoidbindung entsteht. Aber diese bei dem Phenylmenthatrien vorhandenen Exaltationen sind kleiner als diejenigen, welche auftreten, wenn ein Benzolkern mit einem konjugierten cyclischen System in direkter Verbindung steht:

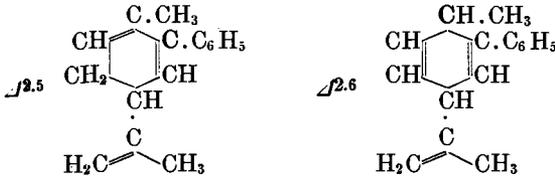
$M_x$	$M_D$	$M_\gamma - M_x$	
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3\text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Gef. 57.55 } Ber. 55.37 } 2.18	58.21 } 55.76 } 2.45	4.072 } 2.161 } 1.911
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3\text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Gef. 62.61 } Ber. 59.94 } 2.67	62.83 } 60.36 } 2.47	4.016 } 2.272 } 1.744

Doppelbindungen, die dem Phenylrest nicht benachbart sind, zeigen dagegen normale Refraktion und Dispersion:

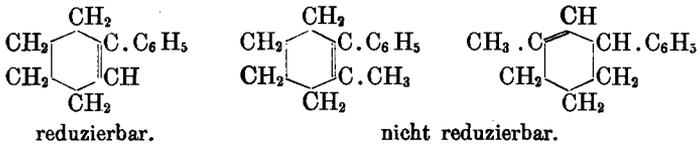
	$M_x$	$M_D$	$M_\gamma - M_x$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Gef. 55.65 } Ber. 55.73 } - 0.08	56.44 } 56.15 } 0.29	2.230 } 2.003 } 0.227
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3\text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Gef. 60.70 } Ber. 60.30 } 0.30	61.03 } 60.76 } 0.27	2.412 } 2.112 } 0.300

Es läßt sich also in diesem Falle, da das Phenylmenthatrien nicht rein dargestellt werden konnte, nicht entscheiden, ob der Kohlenwasser-

stoff der  $\Delta^{2.6}$ - oder, wie die alkylierten Menthatriene, der  $\Delta^{2.5}$ -Reihe angehört:



Wie ich schon erwähnte, ist das Phenylmenthatrien im Gegensatz zu den alkylierten Kohlenwasserstoffen durch Natrium und Äthylalkohol reduzierbar. Es ist das eine Eigenschaft, die allen solchen cyclischen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen zukommt, deren Doppelbindung einer Phenylgruppe benachbart ist, vorausgesetzt, daß diese Doppelbindung noch ein Wasserstoffatom trägt. Ist dieses durch Alkyle ersetzt, so ist der Kohlenwasserstoff nicht reduzierbar:



Durch Jodwasserstoff werden auch die durch Natrium und Alkohol nicht reduzierbaren Kohlenwasserstoffe hydriert. Die Reduktionsprodukte verhalten sich in bezug auf Refraktion und Dispersion wie Benzolderivate:

	M $\alpha$	M $D$	M $\gamma$ —M $\alpha$
	Gef. 52.18 Ber. 51.53	52.53 51.94	1.987 1.734
	}	}	}
	0.65	0.59	0.253
	Gef. 56.59 Ber. 56.10	56.98 56.10	2.086 1.845
	}	}	}
	0.49	0.43	0.241

Das durch Umlagerung des Phenylmenthatriens entstehende 2-Phenylcymol gab bei der optischen Untersuchung starke Exaltationen. Phenylcymol ist als 2.4-Methylisopropyldiphenyl zu betrachten, und verhält es sich in der Tat optisch wie das von Eykman untersuchte Diphenyl. Schiebt man die beiden Phenylreste des Diphenyls durch eine Methylengruppe aus einander, konstruiert also den Fall des Diphenylmethans,



so zeigt das erhaltene Benzyl-cymol oder 2.4-Methylisopropyldiphenylmethan, wie zu erwarten war, die normale Refraktion und Dispersion der Benzole:

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
$\begin{array}{c} \text{C. CH}_3 \\ \text{CH} \diagdown \quad \diagup \text{C. C}_6\text{H}_5 \\   \quad \quad   \\ \text{CH} \diagup \quad \diagdown \text{CH} \\ \text{C. C}_3\text{H}_7 \end{array}$	Gef. 69.68 } Ber. 68.71 } 0.97	70.25 } 69.18 } 1.07	3.44 } 2.65 } 0.79
$\begin{array}{c} \text{C. CH}_3 \\ \text{CH} \diagdown \quad \diagup \text{C. CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad \quad   \\ \text{CH} \diagup \quad \diagdown \text{CH} \\ \text{C. C}_3\text{H}_7 \end{array}$	Gef. 73.78 } Ber. 73.28 } 0.5	74.36 } 73.77 } 0.59	3.25 } 2.76 } 0.49

Die Exaltationen bei dem Diphenylmethanderivat entsprechen der Gegenwart zweier »isolierter« Benzolkerne, diejenigen des Diphenylderivates aber der Gegenwart zweier »konjugierter« Benzolkerne<sup>1)</sup>.

#### Experimenteller Teil.

##### 2-Methyl-menthatrien.

$$d_4^{15} = 0.8776, [\alpha]_D^{21} = + 69.12^\circ.$$

Brechungsindices n bei 15°.

$H_{\alpha}$	$N_{\alpha}$	$H_{\beta}$	$H_{\gamma}$
1.49803	1.50217	1.51260	1.52188
$N_{\alpha}$	$N_{N_{\alpha}}$	$N_{\gamma}$	
0.3340	0.3364	0.3471	
$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$	
Ber. 49.17 } Gef. 49.43 }	0.26	49.79 } 49.46 }	0.33
		1.94 } 1.69 }	0.25.

##### 2-Methyl-cymol.

$$d_4^{15.5} = 0.8740, [\alpha]_D = 0^\circ.$$

Brechungsindices n bei 15.5°.

$H_{\alpha}$	$N_{\alpha}$	$H_{\beta}$	$H_{\gamma}$
1.49601	1.50001	1.51030	1.51913
$N_{\alpha}$	$N_{N_{\alpha}}$	$N_{\gamma}$	
0.3342	0.3367	0.3473	
$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$	
Gef. 49.46 } Ber. 49.17 }	0.29	49.84 } 49.46 }	0.38
		1.94 } 1.69 }	0.25.

<sup>1)</sup> Vergl. J. W. Brühl, diese Berichte 40, 893 ff. [1907].

2-Äthyl-*p*-cymol.

In meiner ersten Mitteilung<sup>1)</sup> über die Menthatriene hatte ich betont, daß es wichtig sei, die Konstitution des dort beschriebenen 2-Äthyl-cymols durch direkte Synthese zu erhärten. Das ist inzwischen geschehen. Es hat sich die völlige Identität des nach der Fittigschen Reaktion dargestellten Kohlenwasserstoffs mit dem aus Carvon erhaltenen erwiesen.

Das für die Synthese nötige 2-Jod-*p*-cymol<sup>2)</sup> wurde aus 2-Cymidin nach der Sandmeyerschen Reaktion gewonnen. Sdp. 125° unter 14 mm Druck. 24 g des Jodids in 50 g Äther werden mit 12 g Äthylbromid und 6 g *Natriumstaub* zwei Tage beiseite gesetzt. Nach dieser Zeit war das Natrium in ein feines Mehl verwandelt. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand mit freier Flamme destilliert. Bei 160° beginnt ein Teil des Öls zu destillieren, der Rest geht zwischen 206—208° über. Die hochsiedende Fraktion wurde nochmals im Vakuum über Natrium destilliert. Sdp. 100° bei 17 mm Druck. Schmelzpunkt des Sulfanilids 150—151°.

## 2-Äthyl-cymol, synthetisch.

$$d_{4}^{15.7} = 0.8706.$$

Brechungsindices n bei 15°			
H <sub>α</sub>	Na	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>
1.49275	1.49670	1.50669	1.51530
	N <sub>α</sub>	N <sub>Na</sub>	N <sub>γ</sub>
	0.3336	0.3359	0.3465
	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>γ</sub> —M <sub>α</sub>
Gef. 54.04	} 0.30	54.42	} 0.26
Ber. 53.74		54.05	

## 2-Äthyl-cymol aus 2-Äthyl-menthatrien.

$$d_{4}^{15.6} = 0.8708.$$

Brechungsindices n bei 15.6°			
H <sub>α</sub>	Na	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>
1.49494	1.49878	1.50878	1.51739
	N <sub>α</sub>	N <sub>Na</sub>	N <sub>γ</sub>
	0.3348	0.3368	0.3476
	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>γ</sub> —M <sub>α</sub>
Gef. 54.24	} 0.5	54.57	} 0.26
Ber. 53.74		54.05	

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> A. Klages u. Storp, Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 572 [1902].

## 2-Äthyl-menthatrien.

$$d_4^{15} = 0.8880, [\alpha]_D^{16} + 86.19^\circ.$$

Brechungsindices  $n$  bei  $15^\circ$ .

$H_\alpha$	$N_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$
1.50429	1.50847	1.51920	1.52763
$N_\alpha$	$N_{Na}$	$N_\gamma$	
0.3337	0.3359	0.3465	
$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Gef. 54.06	54.51	2.07	} 0.26.
Ber. 53.74	54.05	1.81	

2-Propyl- $\Delta^{6,8(9)}$ -menthadienol-(2)(2-Propyl-carveol).

Zu einer aus 2.4 g Magnesium und 12.5 g Propylbromid bereiteten Grignard-Lösung werden langsam 12 g Carvon gefügt und das Gemisch nach einer halben Stunde mit eiskalter Chlorammoniumlösung zersetzt. Nach der üblichen Reinigung des Ätherauszuges resultierten 11 g 2-Propylcarveol vom Schmp.  $125^\circ$  bei 15 mm Druck. Das Carbinol ist ein farbloses, viscoses Öl von schwachem Geruch.

0.1393 g Subst.: 0.4096 g  $CO_2$ , 0.1428 g  $H_2O$ . $C_{13}H_{22}O$ . Ber. C 80.41, H 11.34.

Gef. » 80.20, » 11.51.

$$\alpha_D^{21} = +45.12^\circ, [\alpha]_D^{21} = +49.16^\circ \text{ (1-dm-Rohr).}$$

$$\left. \begin{array}{l} n_D^{21} = 1.4885 \\ d_4^{21} = 0.9178 \end{array} \right\} \begin{array}{l} M_D \text{ Ber. } 60.57 \\ \text{Gef. } 60.99. \end{array}$$

2-Propyl- $\Delta^{2,5,8(9)}$ -menthatrien.

Man bereitet aus 5 g Magnesium, 25 g Propylbromid und 150 ccm absolutem Äther das notwendige Propylmagnesiumbromid und läßt langsam 25 g Carvon eintropfen. Nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird der abgekühlte Kolbeninhalt in ein eiskaltes Gemisch von 120 g Eisessig und 30 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Es entsteht ein dicker Salzbrei, den man durch Zusatz von 200 ccm Eiswasser leicht in Lösung bringt. Man neutralisiert unter Kühlung nahezu mit Natronlauge, äthert aus, wäscht mit etwas Ammoniak, dann mit Wasser und destilliert das Öl im Vakuum. Ausbeute 22 g. Sdp.  $107-108^\circ$  bei 13 mm Druck. Propylmenthatrien ist ein dünnflüssiges Öl, das Brom momentan entfärbt.

0.1311 g Subst.: 0.4247 g  $CO_2$ , 0.1343 g  $H_2O$ . $C_{13}H_{20}$ . Ber. C 88.64, H 11.36.

Gef. » 88.35, » 11.50.

$$\alpha_D^{22} = +75.94^\circ, [\alpha]_D^{22} = +86.20^\circ \text{ (1-dm-Rohr).}$$

$$d_4^{15} = 0.8804.$$

Brechungsindices  $n$  bei  $15^{\circ}$ .

$H_{\alpha}$	$N_{\alpha}$	$H_{\beta}$	$H_{\gamma}$
1.49900	1.50273	1.51312	1.52141
$N_{\alpha}$	$N_{N_{\alpha}}$	$N_{\gamma}$	
0.3335	0.3355	0.3461	
$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$	
Gef. 58.69	59.05	2.22	} 0.30.
Ber. 58.31	58.65	1.92	

## 2-Propyl-cymol

erhält man beim vierstündigen Erwärmen des Propylmenthatriens mit 3-proz. Chlorwasserstoff-Eisessig. Ausbeute 60 %. Das Propyl-cymol siedete bei  $106-107.5^{\circ}$  unter 13 mm Druck, addiert in der Kälte nicht eine Spur Brom und löst sich leicht in schwach rauchender Schwefelsäure. Bei 766 mm Druck siedet es bei  $226^{\circ}$  (i. D.).

0.1412 g Sbst.: 0.4577 g  $CO_2$ , 0.1435 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{20}$ . Ber. C 88.64, H 11.36.

Gef.  $\approx$  88.40,  $\approx$  11.41.

$d_4^{15} = 0.8685$ .

Brechungsindices  $n$  bei  $15^{\circ}$ .

$H_{\alpha}$	$N_{\alpha}$	$H_{\beta}$	$H_{\gamma}$
1.49198	1.49585	1.50549	1.51386
$N_{\alpha}$	$N_{N_{\alpha}}$	$N_{\gamma}$	
0.3340	0.3359	0.3466	
$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$	
Gef. 58.79	59.12	2.21	} 0.29
Ber. 58.31	58.65	1.32	

2-Propylcymol wurde durch gelindes Erwärmen mit der fünffachen Menge 6 % Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure sulfuriert.

Die Sulfosäure scheidet sich beim Stehen des Sulfurierungsprodukts an feuchter Luft in feinen, farblosen Nadeln aus. Sie kann aber auch durch Eintragen von Eis in Form eines bald erstarrenden Öls oder durch Eingießen in konzentrierte Kochsalzlösung direkt in feinen Nadeln abgeschieden werden. Sie schmilzt ziemlich scharf bei  $69-71^{\circ}$ .

Das Sulfochlorid, das durch Lösen der auf Ton abgepreßten Sulfosäure in Phosphortrichlorid und darauffolgende Behandlung mit Phosphor-pentachlorid erhalten wurde, krystallisiert aus Ligroin in schön ausgebildeten rhombischen Tafeln, die scharf bei  $61^{\circ}$  schmelzen.

Das Anilid der Sulfosäure scheidet sich aus heißem Alkohol in stark glitzernden, lichtbrechenden Tafelchen aus. Schmp.  $138^{\circ}$ .

0.1623 g Sbst.: 5.8 ccm N ( $16^{\circ}$ , 756 mm).

$C_{19}H_{25}NSO_2$ . Ber. N 4.23. Gef. N 4.14.

Brom und Bromaluminium verwandeln Propylcymol schon in der Kälte unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung und Abspaltung der Propyl- und der Isopropylgruppe in Pentabrom-toluol, Schmp. 283° (Brom gef. 82.41, ber. 82.13).

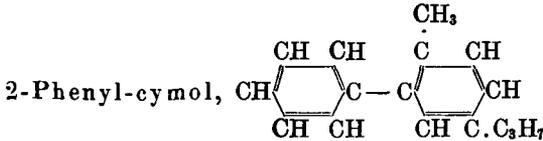
2-Phenyl-menthatrien,

vergl. darüber das in der Einleitung Gesagte und diese Berichte **39**, 2314 [1906].

Untersucht wurde ein Kohlenwasserstoff  $\alpha_D^{13.8} + 110.2^\circ$ ,  $d_4^{15} = 0.9752$ .

Brechungsindices n bei 15°.

$H_\alpha$	Na	$H_\beta$	$H_\gamma$
1.56307	1.56914	1.58476	1.59911
$N_\alpha$		$N_{Na}$	$N_\gamma$
0.3331		0.3359	0.3504.
$M_\alpha$		$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. 69.95 } Ber. 68.71 }	1.24	70.53 } 69.18 }	1.35
		3.63 } 2.65 }	0.98.



Untersucht wurde ein über Natrium destilliertes Präparat, Sdp. 143° bei 14 mm.  $d_4^{15} = 0.9776$ .

Brechungsindices n bei 15°.

$H_\alpha$	Na	$H_\beta$	$H_\gamma$
1.56228	1.56797	1.58266	1.59626
$N_\alpha$		$N_{Na}$	$N_\gamma$
0.3318		0.3344	0.3482.
$M_\alpha$		$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. 69.68 } Ber. 68.71 }	0.97	70.25 } 69.18 }	1.07
		3.44 } 2.65 }	0.79.

Phenyl-cymol-sulfosäure.

In der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure (6 %  $SO_3$ ) löst sich das Phenylcymol in der Kälte zu einer Sulfosäure, die sich beim Stehen des Sulfurierungsgemisches an feuchter Luft als Hydrat in glänzenden Krystallen abscheidet. Schmp. 109—115°. Das Natriumsalz der Sulfosäure scheidet sich beim Eingießen in das fünffache Volumen gesättigter Kochsalzlösung in voluminösen Massen aus. Aus dem bei 110° getrockneten Natriumsalz wurde in der üblichen Weise das Chlorid der Sulfosäure bereitet, das aus Aceton

in kleinen Blättchen vom Schmp. 173° krystallisiert. Das Anilid krystallisiert aus Alkohol in kleinen glänzenden Tafeln, Schmp. 209°

0,2026 g Sbst.: 6.5 ccm N (15°, 765 mm).

$C_{22}H_{28}O_2$  NS. Ber. N 3.83. Gef. N 3.80.

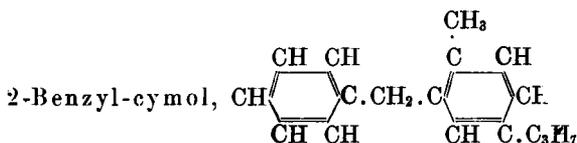
*o*-Methyl-octobrom-diphenyl,  $C_{13}H_4Br_8$ .

5 g Phenylcymol wurden in 50 g mit Bromaluminium versetztes Brom eingetragen. Nach 24 Stunden wurde das Brom verdampft, das feste Reaktionsprodukt mit etwas verdünnter Salzsäure und Äthylalkohol ausgekocht und die rückständige Krystallmasse aus heißem Xylol umkrystallisiert. Die erhaltenen kleinen, schwach gelblichen Nadeln schmelzen zwischen 345—350°. Wie die Analyse zeigt, ist auch hier die Isopropylgruppe, wie in den übrigen Fällen, abgespalten worden.

0.1777 g Sbst.: 0.1275 g  $CO_2$ , 0.0150 g  $H_2O$ . — 0.0892 g Sbst.: 0.1681 g Ag Br.

$C_{13}H_4Br_8$ . Ber. C 19.50, H 0.50, Br 80.00.

Gef. » 19.57, » 0.88, » 80.16.



Der Kohlenwasserstoff wurde durch Umlagerung des 2-Benzyliden-menthadiens,  $[\alpha]_D^{21} + 177.35^\circ$ , bereitet, über dessen Eigenschaften und Konstitution später berichtet werden wird. Benzylcymol ist, im Gegensatz zu seinem Isomeren, optisch völlig inaktiv, siedet bei 17 mm Druck zwischen 176—177°, unter 743 mm bei 296—297°. Es ist indifferent gegen Brom, leicht sulfurierbar und besitzt schwach diphenylmethanartigen Geruch.  $d_4^{15} = 0.9690$ .

0.1333 g Sbst.: 0.4439 g  $CO_2$ , 0.1057 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{20}$ . Ber. C 91.07, H 8.93.

Gef. » 90.82, » 8.90,

Brechungsindices  $n$  bei 15°.

$H_\alpha$	Na	$H_\beta$	$H_\gamma$
1.55138	1.55650	1.56958	1.58098
$N_\alpha$	$NNa$	$N_\gamma$	
0.3294	0.3320	0.3439	
$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Gef. 73.78	74.36	3.25	} 0.49
Ber. 73.28	73.77	2.76	

Disulfosäure des 2-Benzyl-cymols wurde durch Lösen des Kohlenwasserstoffs in der 5-fachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure erhalten. Aus der Lösung scheidet sich an der Luft die freie Sulfosäure in fettglänzenden Blättchen aus; Schmp. 71—72°. Beim Eingießen des Sulfurierungsgemisches in gesättigte Kochsalzlösung bildet sich das Natriumsalz, aus dem sich leicht das Sulfochlorid gewinnen läßt. Gut ausgebildete Krystalle aus Ligroin. Schmp. 134°. Das Sulfanilid bildet federartige farblose Krystalle, die, obwohl die Substanz rein ist, keinen festen Schmelzpunkt besitzen. Er liegt zwischen 88—103°.

0.1974 g Sbst.: 6.1 ccm N (14°, 748 m).

$C_{23}H_{25}O_2NS$ . Ber. N 3.70. Gef. N 3.55.

*o*-Methyl-nonobrom-diphenylmethan entsteht durch ausgiebige Behandlung des Benzylcymols mit Brom-Bromaluminium unter Abspaltung der Isopropylgruppe und Ersatz sämtlicher Kernwasserstoffatome durch Brom.

Es krystallisiert aus heißem Benzol in feinen Nadelchen von der Farbe der Schwefelblumen, die ziemlich scharf bei 281° schmelzen.

0.1459 g Sbst.: 0.2763 g AgBr. — 0.1613 g Sbst.: 0.1100 g  $CO_2$ , 0.0099 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_5Br_9$ . Ber. C 18.63, H 0.56, Br 80.63.

Gef. » 18.59, » 0.68, » 80.60.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 322. B. Goßner:

#### Das spezifische Gewicht bei isomorphen Reihen.

(Eingegangen am 3. Mai 1907.)

Bei Gasen stehen unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes die spezifischen Gewichte im Verhältnis der Molekulargewichte, d. h. die Quotienten  $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{spez. Gew.}}$  sind gleich. Die Glieder einer und derselben isomorphen Reihe bilden ihrerseits auch analoge Zustände, entsprechend einer gewissen analogen Anordnung gleich vieler ähnlicher Moleküle; der Quotient  $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{spez. Gew.}}$ , den man als Molekularvolumen bezeichnete, hat deswegen bei isomorphen Körpern auch eine besondere Bedeutung, indem isomorphe Körper ein mehr oder minder ähnliches Molekularvolumen besitzen. Aus unserer Gegenüberstellung scheint zu folgen, daß bei isomorphen Substanzen die spezifischen Gewichte nach der Größe der Molekulargewichte sich