

1 g Benzilsäure und 1 g Harnstoff wurden mit 5 ccm 66-prozentiger Kalilauge in etwa 30 g Alkohol zwei Stunden gekocht. Beim Ansäuern der mit Wasser reichlich verdünnten Lösung fiel die Benzilsäure unverändert wieder aus. Ebenso wenig bildete sich Diphenylhydantoin, als statt der Kalilauge 3 ccm konzentrierte Salzsäure verwandt wurden. Hieraus und ebenso aus dem vorhergehenden Versuche mit Dimethyl- bzw. Diäthylharnstoff ergibt sich die Berechtigung der im theoretischen Teile gegebenen Erklärung. Die Angelische Synthese der Diphenylhydantoinen aus Benzilsäure scheint also nur unter dem energischen Einflusse einer höheren Temperatur zu erfolgen.

Die Untersuchung zahlreicher, in dieser Arbeit gestreifter Stoffe ist schon weit gediehen und soll nach Abschluß ausführlich veröffentlicht werden; auch sollen die neuen Methoden zur Darstellung von Hydantoinen weiter auf ihre allgemeine Verwendbarkeit geprüft werden.

Für seine ausgezeichnete Mitarbeit möchte ich Hrn. Dr. Rimpel auch an dieser Stelle herzlichen Dank sagen.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

243. H. Rupe und F. Emmerich: Über die Einwirkung von Magnesiummethylhaloiden auf Carvon und Dihydrocarvon.

(Eingegangen am 18. April 1908.)

Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumhaloiden auf Carvon entsteht leicht, wie Rupe und Liechtenhan¹⁾, sowie Klages und Sommer²⁾ gezeigt haben, ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$. Isomer mit dem 2-Methyl-*p*-cymol und wie dieses 3 doppelte Bindungen besitzend, unterscheidet es sich in seiner Konstitution von ihm dadurch, daß eine der Doppelbindungen in der Stellung 8,9, also in der Seitenkette, sich befindet. Rupe und Liechtenhan ließen seinerzeit die Frage nach der Konstitution dieser Verbindung noch offen, doch schien Formel I (S. 1397) eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu haben; Klages und Sommer verwerfen diese Formel, weil der Körper sehr leicht unter dem Einflusse von Säuren in das Benzolderivat, das

¹⁾ Rupe und Liechtenhan, diese Berichte **39**, 1119 [1906].

²⁾ Klages und Sommer, diese Berichte **39**, 2306 [1906].

2-Methyl-*p*-cymol, übergeht. Bei der bekannten großen Beweglichkeit der Doppelbindungen in den Terpenkohlenwasserstoffen ließe sich natürlich Formel I mit diesem Befunde ebenso gut vereinigen¹⁾. In einer ausführlichen und interessanten Abhandlung kommt Klages²⁾ kurz darauf noch einmal auf diesen Körper zurück. Er kann nach ihm keine konjugierte doppelte Bindung enthalten, da die Erhöhung seines Lichtbrechungsvermögens (Exaltation) dafür nicht groß genug ist. Wie Brühl³⁾ nachgewiesen, und wie Klages an einigen von ihm untersuchten Kohlenwasserstoffen gezeigt hat⁴⁾, beträgt diese Erhöhung 1—1.5 und mehr. Diese Erhöhung beträgt für den Kohlenwasserstoff aus Carvon, den Klages und Sommer als 2-Methylmenthatrien bezeichnen, aber nur 0.45. Das ist aber die gleiche Erhöhung, welche auch die isomeren Alkylcymole aufweisen. Die einzige Konstitutionsformel, die deshalb für das Methylmenthatrien möglich ist, ist nach Klages die Formel II. Wir haben daraufhin die Untersuchung dieser Verbindung noch einmal aufgenommen. Es zeigte sich, daß weder Rupe und Liechtenhan, noch Klages und Sommer den Kohlenwasserstoff in optisch reiner Form in Händen hatten. Das geringe optische Drehungsvermögen des Körpers ist uns schon früher aufgefallen (R., L. $[\alpha]_D = +70.38^\circ$, K., S. $[\alpha]_D = +69.12^\circ$), zum mindesten hätte eine derartige Substanz das Drehungsvermögen des Limonens ($[\alpha]_D = \pm 104 - 132^\circ$) haben müssen, wirken doch wenigstens 2 Doppelbindungen auf den asymmetrischen Kohlenstoff ein. Bei der Darstellung der Körper dieser Klasse müssen aber starke Säuren möglichst vermieden werden, das Methylmenthatrien wird schon in der Kälte durch solche leicht invertiert zu Substanzen von geringerem Drehungsvermögen, ja verliert dieses auch vollständig. Ebenso verliert der Kohlenwasserstoff beim Kochen seine optische Aktivität. Dabei kann Racemisierung oder Umwandlung in das Ben-

¹⁾ O. Wallach, diese Berichte **39**, 2504 [1906]; **40**, 593 [1907].

²⁾ Klages, diese Berichte **40**, 2360 [1907].

³⁾ Brühl, diese Berichte **40**, 878 [1907].

⁴⁾ O. Wallach ist es bekanntlich vor einiger Zeit gelungen, »Methen-Kohlenwasserstoffe« darzustellen, welche sicher eine Äthylenbindung in der Seitenkette haben (Ann. d. Chem. **345**, 146 [1905]; **347**, 316 [1906]). Ausnahmslos übertrifft bei diesen Körpern die experimentell gefundene Molekularrefraktion die berechnete, und zwar etwa um 0.343 (im Mittel), so daß man für die semicyclische Methenbindung das Inkrement: 2.05 einsetzen muß. Bei den Methenkohlenwasserstoffen aus 1.3- und 1.4-Methylhexanon beträgt die Erhöhung sogar 0.5. Schlüsse auf die Konstitution der Menthatriene lassen sich also hieraus nicht ziehen.

zolderivat stattfinden. Wir halten das letztere für wahrscheinlicher, diese Kohlenwasserstoffe stellen eine sehr wenig stabile Form vom Typus C_nH_{2n-6} vor und haben eine sehr große Neigung, in die stabile Benzolform überzugehen.

Durch Behandeln des 2-Methyl-carveols (Formel VI) mit Essigsäureanhydrid¹⁾ unter ganz bestimmten Bedingungen erhielten wir ein Methyl-menthatrien von der bisher (für diese Substanz) höchsten optischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = +103.49^\circ$. Die Molekularrefraktion dieses Menthatriens fanden wir identisch mit der von Rupe und Liechtenhan, sowie von Klages und Sommer beobachteten, eine Beimengung von mehr oder weniger Cymol läßt sich dadurch nicht erkennen. Die Erhöhung der Molekularrefraktion über die berechnete beträgt, wie schon erwähnt, 0.45²⁾.

Wir sind nach diesem Befunde der Ansicht, daß die von Klages vorgeschlagene Formel vorläufig der beste Ausdruck für das Methylmenthatrien ist³⁾.

Klages beobachtete ferner, daß die arylierten Menthatriene, so das Phenylderivat, sich mit Natrium und Alkohol reduzieren lassen (Phenylmenthatrien und sein Reduktionsprodukt sind allerdings nicht rein gewonnen worden), im Gegensatz zu den alkylierten, und erklärt dies durch die Nachbarstellung der Phenylgruppe und der Doppelbindung. Hingegen ist es Rupe und Liechtenhan schon früher gelungen, das Methylmenthatrien zu reduzieren. Auch diese Arbeit

1) Bei der Darstellung des Propyl-menthatriens benutzte Klages das Verfahren, das Additionsprodukt mit Grignardschem Salz durch Eisessig-Essigsäureanhydrid zu zerlegen. Die für diesen Körper gefundene Drehung von $[\alpha]_D = +86.2^\circ$ dürfte deshalb wohl die richtige sein.

2) Neben Carvon und Dihydrocarvon haben wir noch Carvenon und Pulegon mit Magnesiumalkylhaloiden behandelt. Von Hrn. Ebert ist ferner das Isopulegon, von Hrn. Lagemann das Thujon in dieser Richtung bearbeitet worden. Aus diesen Untersuchungen, welche abgeschlossen sind und demnächst veröffentlicht werden, geht hervor, daß eine Refraktionserhöhung (Bildung einer konjugierten Doppelbindung) bei den auf solche Weise erhaltenen Kohlenwasserstoffen nur dann gefunden wird, wenn die Doppelbindung aus der Stellung 8.9 in den Kern getreten ist, also z. B. beim Carvenon.

3) Allerdings erwähnt Klages selbst das von Harries dargestellte $\Delta^{1,3}$ -Dihydrotoluol und das Dihydro-*m*-xylol von Wallach, die keine Refraktionserhöhung zeigen. Das Gleiche gilt für die beiden Phellandrene, die zweifellos konjugierte Doppelbindungen besitzen, allerdings weiß man nicht, ob sie schon in ganz reinem Zustande vorgelegen haben.

wurde wiederholt; da wir von einem reineren Menthatrien ausgingen, so bekamen wir auch ein viel stärker drehendes Dihydroderivat (früher $[\alpha]_D = -27.18^\circ$, jetzt -55.44°), auch stimmte die Analyse jetzt vollkommen. Diese sowie die starke Linksdrehung und das bedeutend kleinere spezifische Gewicht machen das Vorhandensein eines Dihydroderivates zweifellos ¹⁾.

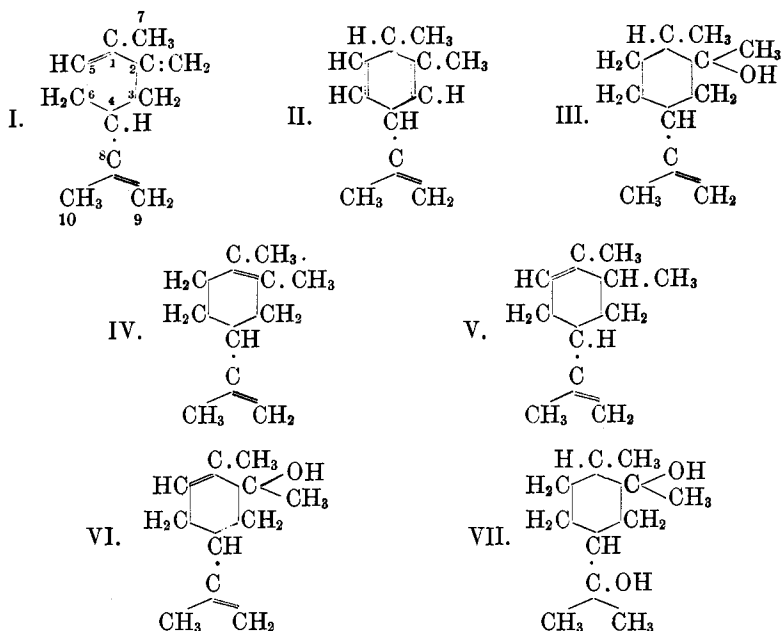
Da nun eine Reduktion nur dann stattgefunden haben kann, wenn zwei benachbarte doppelte Bindungen vorliegen, so muß, wenn man die Formel von Klages zugrunde legt, eine Verschiebung einer dieser Bindungen erfolgt sein, aus der Stellung 2.3 oder 5.6 in die Stellung 3.4 oder 4.5, dann ist eine Reduktion möglich. Da aber die neue Doppelbindung nun benachbart wäre zu der in Stellung 8.9 befindlichen, der neue Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ aber keine Refraktionserhöhung zeigt, so geht die Verschiebung in die Stellungen 1.6 oder 1.2 vor sich. Das neue Dihydroderivat enthält demnach eine Doppelbindung in einer dieser Stellungen.

Ein solcher Körper kann entstehen, wenn man an Dihydrocarvon Methylmagnesiumjodid anlagert und aus dem zunächst entstandenen Alkohol Wasser abspaltet. Eines dieser »Homolimone« müßte mit dem Dihydro-methyl-menthatrien (Formel IV und V) identisch sein.

Das 2-Methyl-dihydrocarveol (Formel III) spaltet nur schwierig Wasser ab. (Destillation mit Phthalsäure oder Überführung in das Chlorid und nachherige Wegnahme von Salzsäure.) Da aus dem rechtsdrehenden Carvon ein linksdrehendes Dihydrocarvon entsteht, so ist auch der neue Kohlenwasserstoff linksdrehend, aber bedeutend weniger stark als das Dihydromethylmenthatrien. Es kann also vorläufig noch nicht festgestellt werden, ob die beiden Körper identisch sind oder nicht²⁾. (Lichtbrechungsvermögen und spezifisches Gewicht sind für beide dieselben.) Bei dem Versuche, aus dem 2-Methyl-dihydrocarveol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser abzuspalten, entstand das gut krystallisierende Glykol, das 2-Methyl-2.8-dioxy-menthan (Formel VII).

¹⁾ Daß dieses Dihydroderivat ganz rein sei, wagen wir nicht zu behaupten. Immerhin glauben wir annehmen zu können, daß das Menthatrien beim Kochen in einem Lösungsmittel weit weniger rasch verändert wird, als ohne ein solches. Analyse und physikalische Eigenschaften sprechen dafür, daß es nicht sehr unrein sein kann.

²⁾ Wir sind damit beschäftigt, diese Versuche zu wiederholen, und hoffen, zu einem stärker drehenden Kohlenwasserstoff zu gelangen.



Versuche zur Darstellung des Menthatriens. Läßt man eine durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid oder -bromid auf Carvon erhaltene ätherische Lösung unter starker Kühlung in verdünnte Schwefelsäure von 10–20 % langsam einfließen, so erhält man in guter Ausbeute den tertiären Alkohol, das 2-Methyl-carveol¹⁾, neben sehr wenig oder gar keinem Kohlenwasserstoff. Nimmt man statt Schwefelsäure Phosphorsäure (Säure vom spezifischen Gewicht 1.70 mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt), so gewinnt man etwa gleiche Teile Kohlenwasserstoff und tertiären Alkohol. Merkwürdigerweise ist es uns nicht mehr gelungen, nach der von Rupe und Liechtenhan benutzten Methode den Kohlenwasserstoff zu erhalten, trotz zahlreicher Versuche, obgleich damals viel davon dargestellt worden ist. Mit verdünnter Schwefelsäure bekamen wir stets nur den Alkohol, mit konzentrierterer (40-prozentiger) mit Hilfe derer Klages und Sommer den Kohlenwasserstoff erhalten haben, bekamen wir ihn auch, aber entweder vollkommen optisch inaktiv oder von nur ganz geringer Drehung (1–2°). Viele Versuche ergaben immer das nämliche Resultat.

Darstellung des 2-Methyl-carveols. 90 g Äther, 9 g Magnesiumspäne, 50 g Brommethyl, 40 g Carvon. Das Additionsprodukt wurde nach Klages und Sommer mit Salmiaklösung zersetzt. Es wurden neben etwas Vorlauf sogleich 36 g einer Fraktion von 107–109°

¹⁾ Klages und Sommer, loc. cit.

unter 12 mm Druck erhalten. Die mehrfach fraktionierte Substanz hatte die Dichte $d_{20} = 0.9449$ und $[\alpha]_D^{20} = +40.44^\circ$. Ziemlich dickliches, farbloses Öl; $\text{Sdp}_{12} = 108^\circ$, $\text{Sdp}_{3.5} = 101-102^\circ$.

Als eine größere Menge des 2-Methylcarveols, welches etwas über ein halbes Jahr vorher dargestellt worden war, neuerdings destilliert wurde, konnte als Hauptfraktion eine reichliche Menge Menthatrien erhalten werden: $\alpha_D = +62.20^\circ$; zweifellos hatte der Körper schon beim längeren Aufbewahren Wasser verloren, ein guter Beweis für die Unbeständigkeit des tertiären Alkoholes.

Erhitzt man den Alkohol zum Sieden unter Atmosphärendruck, so scheidet sich reichlich Wasser ab, beim Destillieren unter 11 mm Druck wurde eine Fraktion vom $\text{Sdp. } 77-84^\circ$ erhalten. Der Körper zeigte $\alpha_D = \text{ca. } +45^\circ$. Nochmals 10 Minuten im Sieden erhalten, drehte die Substanz $+22^\circ$. Eine Portion von 20 g wurde je eine Viertelstunde auf $180-200^\circ$ erwärmt (ca. 20° unterhalb des Siedepunktes), dann ließ man erkalten, goß von den gebildeten Wassertropfen ab und polarisierte ohne weitere Destillation. Beim vierten Male wurde die Drehung $\alpha_D = +39^\circ$ erreicht, dann ging der Drehungswinkel zurück.

20 g Methylcarveol wurden 24 Stunden lang mit 200 g Schwefelsäure von 40 % geschüttelt. Ergebnis: 6.5 g roher Kohlenwasserstoff, $\alpha_D = +5.5^\circ$, daneben unveränderter Alkohol und viel Harz.

40 g Phosphorpentachlorid wurden in viel niedrig siedendem Petroläther suspendiert, dazu ließ man langsam eine Lösung von 20 g Methylcarveol in Petroläther hinzufießen. Nach beendigter Reaktion wurde vom unverbrauchten Phosphorchlorid abgegossen, die Lösung oft mit Eiswasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Es zeigte sich, daß hierbei ein durch Destillation nur schwierig zu trennendes Gemisch von Kohlenwasserstoff und Chlorid entstanden war. Durch Erwärmen mit Anilin konnte eine Salzsäureabspaltung leicht erreicht werden, doch wurde dieser Versuch nicht weiter verfolgt.

2-Methyl-menthatrien.

Da, wie unten gezeigt wird, der Kohlenwasserstoff ungemein empfindlich gegen länger dauerndes Erwärmen ist, mußte erst festgestellt werden, wie lange bei der Darstellung gekocht werden durfte. Es wurden zu diesem Zwecke je 20 g Methylcarveol mit 40 g entwässertem Natriumacetat und 60 g Essigsäureanhydrid gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, in der genügenden Menge Äther aufgenommen und nun unter guter Kühlung mit Eis unter Vermeidung jeglicher Erwärmung so oft mit kleinen Portionen verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, bis alles Essigsäureanhydrid zersetzt war.

Der Äther wurde hierauf über Pottasche getrocknet. Erhalten wurden jedesmal (ausgenommen bei Versuch 2) ca. 12 g einer Fraktion vom $\text{Sdp. } 74-76^\circ$ unter 9.5 mm Druck. Versuch 1. Dauer des Erhitzens 1 Stunde: $\alpha_D = +86^\circ 50'$. 2. Dauer des Erhitzens $\frac{1}{4}$ Stunde: $\alpha_D = +84^\circ 2'$.

Die Ausbeute betrug hier nur 7.1 g, es war offenbar noch ziemlich viel unveränderter Alkohol vorhanden. 3. Dauer des Erhitzens $\frac{1}{2}$ Stunde: $\alpha_D = + 89^\circ 32'$. Beim letzten Versuche war also die am stärksten drehende Substanz erhalten worden, nach diesem Verfahren wurden nun eine Reihe von Portionen zu 20 g verarbeitet. Vereinigt ergaben sie den Drehungswinkel $\alpha_D = + 90.32^\circ$.

Schon Rupe und Liechtenhan und besonders Klages und Sommer haben darauf hingewiesen, daß diese Kohlenwasserstoffe beim wiederholten Destillieren einen kleineren Drehungswinkel annehmen, ohne diesem Verhalten besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Es wurde eine gewisse Menge des Kohlenwasserstoffes, die ursprünglich nach der ersten Destillation $\alpha_D = + 76^\circ 35'$ zeigte, mehrfach unter vermindertem Drucke destilliert (unter 9–10 mm). Jede Destillation dauerte etwa 25 Minuten. Destillation 2. $\alpha_D = + 63^\circ 24'$. Destillation 3. $\alpha_D = + 61^\circ 29'$. Destillation 4. $\alpha_D = + 54^\circ 26'$. Nach 4 Destillationen unter vermindertem Drucke ist demnach der Drehungswinkel um mehr als 20° zurückgegangen. Als der Kohlenwasserstoff einige Zeit im Wasserstoffstrom unter gewöhnlichem Drucke am Rückflußkühler gekocht wurde, verwandelte er sich bald in eine dicke, harzige Masse.

Es ging aus diesen Versuchen hervor, daß der rohe Kohlenwasserstoff, wenn möglich, nur einmal destilliert werden sollte. Das geschah aus einem Claisenschen Destillierkolben, dessen zweites Rohr mit Glasperlen angefüllt war. $Sdp_8.:$ $72-73^\circ$, $Sdp_{10.}:$ $75-76^\circ$. Die Analyse zeigte, daß trotz des nur einmaligen Destillierens ein ganz reiner Körper erhalten wird.

0.2242 g Sbst.: 0.7320 g CO_2 , 0.2274 g H_2O .

$C_{11}H_{16}$. Ber. C 89.12, H 10.88.

Gef. » 89.02, » 11.10.

$d_{20}^{20} = 0.8747$ } Mol.-Ref. Ber. 49.46.
 $n_D^{20} = 1.50152$ } » Gef. 49.91.

$[\alpha]_D^{20} = + 90.32^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = + 103.49^\circ$.

Der Kohlenwasserstoff ist natürlich beim Aufbewahren sehr unbeständig, färbt sich, auch bei Luftabschluß, bald etwas und wird harzig. Am besten hält er sich noch in ätherischer Lösung.

1) Mittel aus 3 Bestimmungen: 0.8745, 0.8747, 0.8748.

2) Die Bestimmung des Brechungsvermögens wurde mit 2 verschiedenen Proben und mit 2 verschiedenen Prismen, deren Nullpunkt vor der Untersuchung noch einmal genau festgestellt worden war, ausgeführt. In beiden Fällen wurde für n_D^{20} dieselbe Zahl gefunden.

Dihydroderivat.

In eine Lösung von 20 g Menthatrien in kochendem Amylalkohol wurden rasch 17 g Natrium eingetragen, schließlich wurde noch etwas Amylalkohol dazu gegeben. Nach beendigter Reaktion wurde zuerst unter 100 mm Druck und dann unter größerem Vakuum der überschüssige Amylalkohol zusammen mit dem Kohlenwasserstoff abdestilliert. Da nach den Erfahrungen von Rupe und Liechtenhan¹⁾ eine einmalige Reduktion nicht genügt, so wurde nochmals so viel Amylalkohol hinzugefügt, bis die Flüssigkeit das ursprüngliche Gewicht hatte, und noch einmal mit der gleichen Menge Natrium reduziert. Es wurde nun vom Natriumamylat abdestilliert, und dann mußten die Destillate zur Entfernung des Alkohols so oft mit etwas Natrium gekocht werden, bis sie keinen Gewichtsverlust mehr bei dieser Operation erlitten. Schließlich wurde in ätherischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (zur Entfernung von Pyridin- und Piperidinbasen) und dann mit Soda gewaschen und über Pottasche getrocknet. Der reduzierte Kohlenwasserstoff siedet unter 9 mm Druck bei 72°. Ausbeute: 15.5 g.

0.1736 g Sbst.: 0.5613 g CO₂, 0.1876 g H₂O.

C₁₁H₁₈. Ber. C 88.00, H 12.00.

Gef. » 88.13, » 11.98.

$d_{20} = 0.8576$ } Mol.-Refr. Ber. 49.83.
 $n_D^{20} = 1.46502$ } » Gef. 50.13.

$[\alpha]_D^{20} = -47.55^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -55.44^\circ$.

2-Methyl-dihydrocarveol (Formel III, S. 1397).

45.5 g Dihydrocarvon wurden mit einem aus 75 g Äther, 10.3 g Magnesium und 58.5 g Jodmethyl bereiteten Gemische wie gewöhnlich in Reaktion gebracht. Die Zersetzung wurde vermittels eisgekühlter verdünnter Schwefelsäure bewirkt. Da das Rohprodukt noch etwas unverändertes Keton enthalten konnte, so wurde es in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumacetat behandelt, und mit Wasserdampf übergeblasen, bis die Krystalle des Dihydrocarvonoxims im Kühler auftraten. Ausbeute: 87 %.

Das Methyl-dihydrocarveol ist eine farblose, ziemlich leichtbewegliche Flüssigkeit; es kocht unter 13.5 mm Druck bei 102—103°.

0.1717 g Sbst.: 0.4966 g CO₂, 0.1838 g H₂O.

C₁₁H₂₀O. Ber. C 78.57, H 11.90.

Gef. » 78.84, » 11.88.

$d_{20} = 0.9230$ } Mol.-Refr. Ber. 51.76.
 $n_D^{20} = 1.4779$ } » Gef. 51.51.

¹⁾ loc. cit. 1122.

Beim Schütteln mit einer Lösung von Ferricyanwasserstoff entsteht eine weiße, krystallinische Verbindung.

2-Methyl-dihydrocarven (2-Methyl-homolimonen).

Zahlreiche Versuche wurden angestellt, um aus dem Methyl-dihydrocarveol Wasser abzuspalten¹⁾. Durch Schütteln mit Schwefelsäure der verschiedensten Konzentration konnte wohl etwas Kohlenwasserstoff erhalten werden, doch immer nur in kleiner Menge, die Trennung vom unveränderten Alkohol erwies sich als schwierig. Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure bewirkte die Entstehung eines Glykols (siehe unten). Beim Destillieren mit Camphersäure²⁾ wurde nur wenig Kohlenwasserstoff gebildet, besser ging die Wasserabspaltung beim Destillieren mit Phthalsäure, wobei eine unter 13.5 mm Druck bei 77—78° siedende Substanz erhalten wurde, die nach dem Destillieren über Natrium sauerstofffrei war und $[\alpha]_D^{20} = -7.99^\circ$ besaß. Ebenso wurde beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder Chlorzink der Kohlenwasserstoff erhalten, Kaliumbisulfat dagegen erwies sich hier als wenig vorteilhaft, ebenso Oxalsäure. Am besten ist es, aus dem Alkohol zuerst das Chlorid darzustellen und aus diesem Salzsäure abzuspalten.

2-Methyl-2-chlor- $\Delta^{8,9}$ -tetrahydro-cymol. 30 g Methyl-dihydrocarveol wurden, in leicht siedendem Petroläther gelöst, langsam zu einer Suspension von 45 g Phosphorpentachlorid in Petroläther zutropfen gelassen. Nach beendigter Reaktion wurde die Lösung abgegossen und zuerst öfters mit Eiswasser, dann mit Soda durchgeschüttelt und vom Petroläther durch Verdunsten im Vakuum befreit. Der Rückstand wurde mehrmals unter vermindertem Drucke fraktioniert, er kochte schließlich unter 10 mm bei 105—108°.

Das Chlorid ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, an der Luft sich gelb färbend.

0.2012 g Sbst.: 0.1562 g AgCl.

$C_{11}H_{19}Cl$. Ber. Cl 19.01. Gef. Cl 19.18.

Zur Wegnahme der Salzsäure aus diesem Chlorid eignet sich am besten Chinolin. In einem Fraktionierkölbchen wurden 3 Mol.-Gew. Chinolin auf 200—210° (Badtemperatur) erhitzt; durch einen Capillartrichter, der bis auf den Grund des Kolbens reichte, ließ man das Chlorid tropfenweise hinzufließen, in dem Maße, wie der gebildete Kohlenwasserstoff abdestillierte. Der durch Schütteln mit Schwefelsäure usw. in ätherischer Lösung gereinigte Körper wurde zuerst unter gewöhnlichem Drucke über Natrium und dann unter vermindertem Drucke destilliert. Er sott unter 10 mm Druck bei 72—74°.

¹⁾ Die Einzelheiten findet man in der Dissertation des Hrn. Emmerich, Basel 1908.

²⁾ Zelikow, diese Berichte 37, 1374 [1904].

Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nur schwachem Geruche, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien.

0.0806 g Sbst.: 0.2600 g CO₂, 0.0862 g H₂O. -- 0.0706 g Sbst.: 0.2276 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₁₁H₁₈. Ber. C 88.00, H 12.00.
Gef. » 87.96, 87.82, » 11.91, 11.75.

$d_{20} = 0.8598$ } Mol.-Refr. Ber. 49.83.
 $n_D^{20} = 1.48598$ } » Gef. 50.08.
 $\alpha_D^{20} = -21.78^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -25.33^\circ$.

Zwar liefert die Substanz mit Ferro- und Ferricyanwasserstoff weiße, krystallinische Verbindungen, sonst aber gelang es nicht, wohl definierte Abkömmlinge zu erhalten. Mit Bromwasserstoff (am besten leitet man direkt in die gekühlte Flüssigkeit trocknen Bromwasserstoff und läßt im Exsiccator über Kalk und Kali stehen) erhält man ein dickliches, braunes Öl, das durch Destillieren nicht gereinigt werden kann. Die Analyse (ber. Br 34.63, gef. Br 32.10) zeigte, daß sich nur 1 Mol. Bromwasserstoff angelagert hatte. Mit Nitrosylchlorid, salpetriger Säure usw. konnten keine krystallisierenden Verbindungen gewonnen werden. Brom wirkt unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein.

Als versucht wurde, den Kohlenwasserstoff ebenso wie das Methylmenthatrien mit Amylalkohol und Natrium zu reduzieren, wurde die Substanz unverändert zurückerhalten.

2-Methyl-2.8-dioxy-menthan.

Kocht man Methyl-dihydrocarveol mit der gleichen Gewichtsmenge 10-prozentiger Schwefelsäure und soviel Alkohol, daß in der Hitze alles gelöst ist, so scheidet sich bald ein Öl aus. Nach sechsständigem Kochen wird in Äther aufgenommen, mit Soda gewaschen und nach dem Trocknen über Pottasche unter vermindertem Druck fraktioniert. Zuerst geht etwas Kohlenwasserstoff, dann der unveränderte Alkohol über. Der Rückstand im Kolben erstarrte und konnte aus Benzol umkrystallisiert werden.

0.1310 g Sbst.: 0.3420 g CO₂, 0.1376 g H₂O.

C₁₁H₂₂O₂. Ber. C 70.96, H 11.82.
Gef. » 71.14, » 11.68.

Die Analyse zeigt, daß hier unter Anlagerung von 1 Mol. Wasser an die Doppelbindung in 8.9 ein Glykol entstanden ist¹⁾ (Formel VII, S. 1397).

¹⁾ Vergl. Rupe und Schlochoff, diese Berichte **38**, 1719 [1905].

Das Glykol bildet, aus Benzol umkrystallisiert, schöne, weiße, atlasglänzende Nadelchen vom Schmp. 135—136°. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, weniger schwer in Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol und Äther.

Basel, Universitätslaboratorium II.

244. Eug. Grandmougin: Über eine Reaktion zwischen Diazokörpern und Azofarbstoffen.

(Eingegangen am 25. April 1908.)

Unter dem gleichen Titel berichtet A. Lwoff in dem letztthin erschienenen Heft der Berichte¹⁾ über eine von ihm beobachtete Verdrängung eines Azorestes in einem Azofarbstoff durch Einwirkung einer Diazoverbindung.

Wir haben vor einiger Zeit einen ähnlichen Fall mitgeteilt²⁾: Durch Einwirkung von *p*-Nitrodiazoniumchlorid auf Benzolazosalicylsäure erhielten wir *p*-Nitrobenzolazosalicylsäure neben Phenoldisazo-*p*-nitrobenzol, dessen Bildung durch Abspaltung der Carboxylgruppe der Salicylsäure erklärt wurde. Es wäre aber auch denkbar, daß die voraussichtlich als Diazoniumchlorid verdrängte Azogruppe die Bildung des Disazokörpers in der alkalischen Lösung veranlaßt.

Vor vielen Jahren haben Hr. Noelting und ich³⁾ zwei weitere Fälle beschrieben, welche wohl auch dieselbe Beobachtung enthalten. Wie wir damals zeigten, entsteht durch Einwirkung diazotierter Amidobenzoessäure auf Benzolazo- α -naphthol ein Gemisch von Benzoldisazo- α -naphthol und Amidobenzoesäuredisazo- α -naphthol. Dieselbe Beobachtung wurde bei der Einwirkung der diazotierten Sulfanilsäure gemacht.

Die zwei erwähnten Fälle sind speziell deshalb interessant, weil sie zeigen, was aus dem als Diazoverbindung verdrängten Azorest wird.

Doch dürfte wohl nicht in allen Fällen ein ebenso glatter Verlauf der Reaktion eintreten.

Zürich. Chem.-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1096 [1908].

²⁾ Eug. Grandmougin, J. R. Guisan und H. Freimann, diese Berichte **40**, 3453 [1907].

³⁾ E. Noelting und E. Grandmougin, diese Berichte **24**, 1602 [1891].