

297. H. Rupe und F. Emmerich: Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvenon und Pulegon.

(Eingegangen am 8. Mai 1908.)

Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvenon (Formel I) entsteht zuerst ein augenscheinlich sehr unbeständiger tertiärer Alkohol, der sich größtenteils schon von selbst unter Wasserverlust zersetzt und dessen Reste von dem als Hauptprodukt gebildeten Kohlenwasserstoff durch Destillation nicht getrennt werden können. Der neue Kohlenwasserstoff zeichnet sich dadurch aus, daß er der einzige der bisher von uns aus hydrierten cyclischen Ketonen und Methylmagnesiumhaloiden erhaltenen ist, der eine bedeutende Erhöhung der Molekularrefraktion über die berechnete zeigt, nämlich 1.37. Carvenon selbst hat eine hohe Molekularrefraktion (Erhöhung: 0.97).

Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden¹⁾, daß α, β -ungesättigte Ketone sich in dieser Beziehung wie zweifach ungesättigte Alkohole verhalten und demnach eine höhere Molekularrefraktion besitzen. Da diesem Kohlenwasserstoff aus Carvenon ein bedeutendes Inkrement zukommt, muß man annehmen, daß in ihm eine konjugierte Äthylenbindung vorhanden ist, daß ihm somit mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit die Formel eines 2-Methyl- $\Delta^{1,3}$ -dihydrocymols erteilt werden kann (Formel II). Ein derartiger Kohlenwasserstoff entsteht also nur dann, wenn sich keine Äthylenbindung in der Seitenkette (Stellung 4.8 oder 8.9) befindet. In allen anderen von uns untersuchten Fällen, bei den Kohlenwasserstoffen aus Carvon, Dihydrocarvon²⁾, Pulegon und Isopulegon³⁾, ist eine solche Verstärkung des Lichtbrechungsvermögens nicht beobachtet worden.

Demnach hätte sich der Kohlenwasserstoff aus Carvenon reduzieren lassen müssen; dies war aber merkwürdigerweise nicht der Fall, denn alle Versuche, ihn zu reduzieren, waren vergebens.

Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Pulegon (Formel III) ist schon von Grignard⁴⁾ selbst kurz beschrieben worden. Er erhielt dabei sogleich einen Kohlenwasserstoff, dem er die Formel eines Methen-3-terpen-4.8 erteilte (Formel IV). Der hierbei zuerst intermediär entstehende tertiäre Alkohol muß sehr unbeständig

¹⁾ O. Wallach, Ann. d. Chem. **331**, 328 [1904]; **339**, 98 [1905]. Diese Berichte **28**, 1964 [1895]. Knoevenagel, Ann. d. Chem. **297**, 114 [1897].

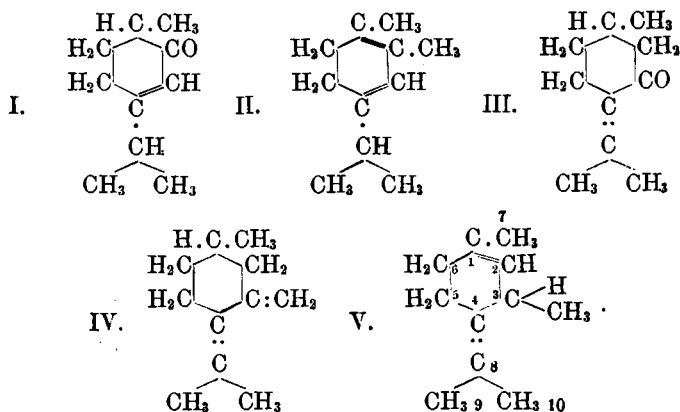
²⁾ Rupe und Emmerich, diese Berichte **41**, 1393 [1908].

³⁾ Nach Untersuchungen von Hrn. Ebert, die demnächst mitgeteilt werden.

⁴⁾ Grignard, Chem. Zentralbl. **1901**, II, 624.

sein, da er nach unseren Beobachtungen jedenfalls sofort vollkommen unter Abspaltung von Wasser zerfällt zum Kohlenwasserstoff, denn dieser ist unschwer rein zu erhalten. Er zeigt keine nennenswerte Erhöhung der Molekularrefraktion, dürfte also kein konjugiertes Paar doppelter Bindungen enthalten. Demnach käme ihm die Formel eines 3-Methyl-2^{1,4}(⁸)-Menthadiens zu (Formel V). Bei seiner Bildung aus dem Alkohol muß also die zuerst entstandene Äthylenbindung in der Stellung 2 sich in die Stellung 1 verschoben haben. Das Pulegon hat eine verhältnismäßig geringe optische Drehung von + 22.34°, beim Übergang in den Kohlenwasserstoff verliert das Kohlenstoffatom bei 1 seine ursprüngliche Asymmetrie, dafür entsteht ein neues asymmetrisches Atom bei 3. Da dieses sich zwischen 2 Doppelbindungen befindet, so ist die Drehung des Kohlenwasserstoffs eine verhältnismäßig sehr starke: + 97.55°.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes lieferte neben etwas Aceton und schmierigen Säuren in kleiner Menge eine feste, krystallisierende Säure. Ihre kleine Menge erlaubte vorläufig eine nähere Untersuchung nicht, doch soll der Versuch in Anbetracht seiner Wichtigkeit sogleich wiederholt werden.



2-Methyl-carvenen.

Das zu diesen Versuchen benutzte Carvenon wurde nach der Methode von Klages¹⁾ dargestellt durch 3—4-stündiges Erhitzen von Dihydrocarvon²⁾ mit dem gleichen Gewichte wasserfreier Ameisensäure. Sdp_{10.5}. = 98—99°.

¹⁾ Klages, diese Berichte **32**, 1519 [1899].

²⁾ Von Schimmel & Co. bezogen.

45.5 g Carvenon wurden mit einer aus 80 g Äther, 10.3 g Magnesiumspänen und 58.5 g Jodmethyl bereiteten Magnesiummethyljodid-Lösung in bekannter Weise in Reaktion gebracht. Die Zersetzung des Additionsproduktes erfolgte zuerst mit eisgekühlter, verdünnter Schwefelsäure. Das Rohprodukt wurde ausgeäthert, der Äther zur Entfernung von Jod mit Natronlauge gewaschen und über Pottasche getrocknet. Die Reinigung des so erhaltenen rohen Gemisches von Kohlenwasserstoff mit tertiärem Alkohol erwies sich als schwierig. Das zuerst gewonnene Produkt destillierte unter 10–11 mm Druck von 84–94°, eine Trennung der Bestandteile (viel Kohlenwasserstoff und wenig Alkohol) war aussichtslos. Durch oft wiederholtes, langsames Destillieren über Natrium unter gewöhnlichem Drucke wurde schließlich eine Substanz vom Sdp. 84–85° unter 10 mm Druck erhalten, die Analysen ergaben jedoch stets einen zu großen Gehalt an Kohlenstoff.

Ein besseres Ergebnis wurde erzielt, als das Additionsprodukt von Grignardschem Salze an Carvenon mit eisgekühlter Salmiaklösung zersetzt wurde. Es wurde hier schließlich nach mehrmaligem Destillieren über Natrium ein Kohlenwasserstoff erhalten, der unter 10 mm Druck bei 86–87° destillierte.

0.1288 g Sbst.: 0.4149 g CO₂, 0.1416 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 0.3796 g CO₂, 0.1286 g H₂O.

C₁₁H₁₈. Ber. C 88.00, H 12.00.

Gef. » 87.81, 88.16, » 12.18, 12.18.

$d_{20} = 0.8563$. $n_D^{20} = 1.49613$ ¹⁾. $[\alpha]_D = + 0.67$ ²⁾.

Mol.-Ref. Ber. 49.83. Gef. 51.20.

Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose, klare, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, süßlichem Geruche. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, nur nicht in Wasser.

Die Versuche zur Reduktion des Methylcarvenens wurden so ausgeführt, daß entweder in die kochende Lösung in Amylalkohol Natrium eingetragen wurde, oder daß die heiße Lösung rasch auf Natrium gegossen wurde. Ein Reduktionsprodukt war nicht zu erhalten, das spezifische Gewicht des Körpers blieb unverändert.

3-Methyl-2^{1,4}(6)-menthadien.

Es wurde durch die Bisulfitverbindung gereinigtes Pulegon benutzt.

$d_{20} = 0.9367$, $[\alpha]_D^{20} = + 22.34$ ^o.

Sdp. 14 mm: 100–101°, Sdp. 11 mm: 96–97°.

¹⁾ Die Bestimmung gab, ausgeführt mit 2 Proben von verschiedener Darstellung herrührend, beide Male genau das gleiche Ergebnis.

²⁾ Der Kohlenwasserstoff enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr, die kleine Rechtsdrehung rührt also entweder von etwas Carvon her (aus dem Dihydrocarvon), oder es ist ein wenig eines Körpers von anderer Konstitution entstanden.

Mit 80 g Äther, 10.3 g Magnesiumspänen, 58.5 g Jodmethyl wurde eine Lösung von Magnesiummethyljodid bereitet, sie wurde mit 45.5 g Pulegon in Reaktion gebracht und das Additionsprodukt nach dem Stehen über Nacht mit Salmiaklösung unter Kühlung zersetzt. Um das Rohprodukt von allfällig vorhandenem unverändertem Pulegon zu befreien, wurde es in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumacetat behandelt (es wurde angenommen, der vierte Teil der Substanz bestünde aus Pulegon). Nach 2-tägigem Stehen, und nachdem noch 2 Stunden lang erwärmt worden war, wurde das gereinigte Produkt mit Wasserdampf abgeblasen. Es konnte leicht durch Destillieren über Natrium unter gewöhnlichem Drucke sauerstofffrei erhalten werden, unter 16 mm destillierte es schließlich bei 71—73°.

0.1658 g Subst.: 0.5342 g CO₂, 0.1807 g H₂O.

C₁₁H₁₈. Ber. C 88.00, H 12.00.

Gef. » 87.81, » 12.06.

$d_{20} = 0.8402$, $n_D^{20} = 1.47252$.

Mol.-Ref. Ber. 49.83. Gef. 50.18.

$[\alpha]_D^{20} = -81.41^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -96.89^\circ$.

Der Kohlenwasserstoff bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, an den des Menthens erinnernden Geruche.

Bei einem anderen Versuche wurde das Additionsprodukt von Grignardschem Salze an Pulegon unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Der auf diese Weise erhaltene Körper kochte unter 13 mm Druck bei 66—67°. Er besaß $d_{20} = 0.8395$ und $[\alpha]_D^{20} = -97.55^\circ$ ¹⁾. Die Versuche, diesen Kohlenwasserstoff mit Natrium und Amylalkohol zu reduzieren, schlugen alle fehl.

Oxydation mit Permanganat. 20 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit 4-prozentiger Permanganatlösung in Portionen von je 100 ccm bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die rote Farbe stehen blieb. Verbrauch: 2900 ccm Permanganatlösung. Unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure wurden mit Wasserdampf 100 ccm abdestilliert, im Destillat wurde mit der Legalischen Reaktion²⁾ und mit Hilfe von Semicarbazid Aceton nachgewiesen (Schmp. des Semicarbazons: 185—186°). Die Menge des letzteren war allerdings sehr unbedeutend. Der Rückstand wurde wie gewöhnlich verarbeitet, nach dem Ansäuern wurde im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen. Der Abdampfrückstand der Ätherlösung wurde zur Entfernung von Essigsäure öfters auf dem Wasserbade mit Wasser eingedampft, dann mit verd. Natronlauge genau

¹⁾ Grignard (loc. cit.) gibt für den von ihm aus Pulegon erhaltenen Kohlenwasserstoff folgende Konstanten an:

$$K_p = 64-65^\circ, \quad d_4^{8.9} = 0.8479, \quad n_D^{8.9} = 1.47860.$$

²⁾ Fresenius, Ztschr. für analyt. Chem. 24, 148.

neutralisiert und heiß mit Kupferacetatlösung behandelt. Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die organische Säure ausgeäthert. Sie krystallisierte sogleich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und wurde nach dem Abpressen auf Ton aus Wasser, in dem sie in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Sie bildet feine, weiße, glänzende Prismen vom Schmp. 153—154° (Adipinsäure schmilzt bei 149—150°, ein Gemisch der beiden Säuren schmolz dagegen schon bei 120—127°).

Neben dieser Säure waren noch braune, schmierige Produkte aus dem Filtrate vom Kupfersalze zu isolieren; sie waren nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Basel, Universitätslaboratorium II.

298. Heinrich Biltz: Über die Bromierung des Diphenylglyoxalons I.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Rimpel.)

(Eingegangen am 9. Mai 1908.)

Diphenylglyoxalon I nimmt beim Kochen mit Brom und Chloroform in jedem Benzolkerne je ein Bromatom, unter Substitution in Parastellung auf und liefert Bisbromphenyl-glyoxalon II.



Die Darstellung des Bisbromphenyl-glyoxalons gelingt nur unter bestimmten Umständen; es wurden die Gründe dafür aufgedeckt und der Mechanismus der Bromierung aufgeklärt.

Diphenylglyoxalon addiert nämlich zunächst an der Doppelbindung 4.5 zwei Bromatome und liefert das in Chloroform leicht lösliche 4.5-Diphenyl-4.5-dibrom-2-oxo-tetrahydroglyoxalin III, das gegen Brom sehr unbeständig ist, indem seine zwei Phenylgruppen je ein Bromatom aufnehmen. In dem entstandenen 4.5-Bis-*p*-bromphenyl-4.5-dibrom-2-oxo-tetrahydroglyoxalin IV werden durch den bei der Bromierung entstandenen Bromwasserstoff die zwei an Stellung 4.5 stehenden Bromatome aber leicht durch Bromwasserstoff ersetzt, und es fällt als Produkt der Bromierung das in Chloroform sehr schwer lösliche 4.5-Bis-*p*-bromphenyl-4-brom-2-oxo-tetrahydroglyoxalin V aus.

