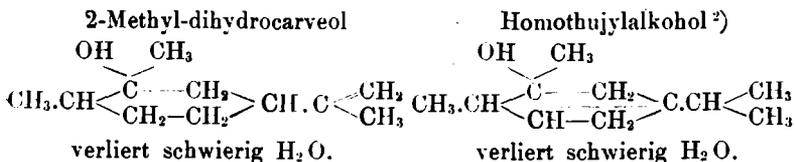
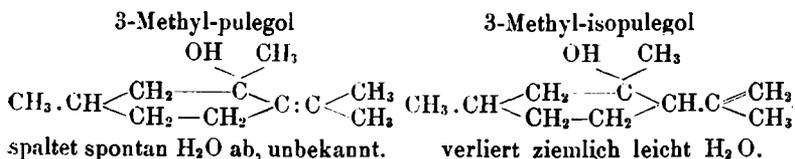
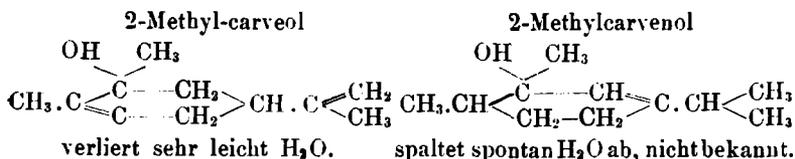


357. H. Rupe und A. Ebert: Über einen Kohlenwasserstoff aus Isopulegon.

(Eingegangen am 11. Juni 1908.)

Läßt man Magnesiummethyljodid auf Isopulegon einwirken, so erhält man einen tertiären Alkohol, das 3-Methyl-isopulegol. Es verliert verhältnismäßig leicht Wasser unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes. Was dieses Verhalten betrifft, so steht der Alkohol in der Mitte zwischen denjenigen Alkoholen, die leicht oder von selbst Wasser abspalten, und denjenigen, bei welchen dies sehr schwer verläuft. Unsere bisherigen Arbeiten ¹⁾ auf diesem Gebiete zeigen aufs deutlichste, wie die Beständigkeit eines tertiären, cyclischen Alkohols direkt abhängig ist von der Nachbarschaft einer doppelten Bindung. Je näher diese, um so leichter verliert der Alkohol Wasser:



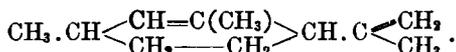
Die Abspaltung von Wasser wurde nach verschiedenen Methoden zu erreichen versucht. Während die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Additionsprodukt von Methylmagnesiumjodid an Isopulegon sich als ungeeignet erwies, ebenso das Erhitzen des Alkohols mit Kaliumbisulfat, konnte der Kohlenwasserstoff erhalten werden, indem das Methylisopulegol in das Chlorid übergeführt und dieses mit Kaliumcarbonat oder besser -acetat behandelt wurde.

¹⁾ Rupe und Lichtenhan, diese Berichte **39**, 1119 [1906]; Rupe und Emmerich, diese Berichte **41**, 1393, 1750 [1908].

²⁾ Nach Versuchen von Hrn. Lagemann, s. auch O. Wallach, Ann. d. Chem. **360**, 93 [1908].

Der optisch reinste, weil am stärksten drehende Kohlenwasserstoff entstand dagegen, als die Acetylverbindung des Methyl-isopulegols unter gewöhnlichem Drucke destilliert wurde. Es ist schon früher von uns darauf hingewiesen worden, daß zur Gewinnung derartiger Kohlenwasserstoffe aus tertiären, cyclischen Alkoholen in optisch reiner Form, die Verwendung von Mineralsäuren, Kaliumbisulfat u. dgl. wenn möglich, vermieden werden sollte. Allerdings wird das nicht immer durchzuführen sein.

Der neue Kohlenwasserstoff hat eine Molekularrefraktion, die der berechneten so nahe kommt, daß in ihm die Anwesenheit einer konjugierten Doppelbindung ausgeschlossen ist. Es ergibt sich für ihn daher mit ziemlicher Sicherheit die Formel eines 3-Methyl- $\Delta^{2,8}$ -menthadiens:



Wenn Wallach¹⁾ in seiner interessanten letzten Abhandlung über Ringkohlenwasserstoffe mit semicyclischer Bindung sagt: »Es scheint mir sogar recht zweifelhaft, ob es mit Hilfe der uns heute zu Gebote stehenden Methoden überhaupt möglich ist, absolut einheitliche Kohlenwasserstoffe so labiler Art, . . . zu erhalten«, so gilt dies selbstverständlich auch für die von uns bisher aus cyclischen tertiären Alkoholen dargestellten. Gemische von Isomeren sind nie ausgeschlossen.

Das Isopulegon wurde nach der Methode von Tiemann und Schmidt²⁾ dargestellt. Es besaß folgende physikalische Eigenschaften:

Sdp.₁₂: 90°, d₂₀: 0.9276, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 11.55°, n_D: 1.4696.

Mol.-Refr. Ber. 45.82. Gef. 45.71.

Der Schmelzpunkt des Semicarbazons lag bei 176—177°, der des Oxims bei 120—121°.

3-Methyl-isopulegol.

Magnesiummethyljodid, dargestellt mit 22 g Magnesiumspänen, 110 g Jodmethyl und 250 g Äther wurde wie gewöhnlich mit 100 g Isopulegol in Reaktion gebracht. Das Additionsprodukt wurde unter Eiskühlung mit Salmiaklösung zersetzt. Der rohe Alkohol mußte zur Entfernung von unverändert gebliebenem Keton in alkoholischer Lösung mit etwas Hydroxylamin behandelt werden, der Alkohol wurde dann abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Das reine 3-Methyl-isopulegol siedet unter 12 mm Druck bei 93—94°. Es ist ein leichtbewegliches Öl von angenehmem, an Geraniol erinnerndem Geruch.

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **360**, 35 [1908].

²⁾ Tiemann und Schmidt, diese Berichte **30**, 22 [1897].

0.2245 g Sbst.: 0.6442 g CO₂, 0.2461 g H₂O. — 0.1898 g Sbst.: 0.5448 g CO₂, 0.2104 g H₂O.

C₁₁H₂₀O. Ber. C 78.52, H 12.26.
Gef. » 78.26, 78.28. » 12.28, 12.24.

$d_{20} = 0.9108$ }
 $n_D = 1.4699$ } Mol.-Refr. Ber. 50.75. Gef. 51.50.
 $\alpha_D^{20} = +17.43^\circ$. [$\alpha_D^{20} = 19.54^\circ$]

3-Methyl-3-chlor-*l*⁸⁽⁹⁾-menthen. Da bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den tertiären Alkohol viel Harz entstand, so wurde mit viel Vortheil Phosphortrichlorid benutzt. 25 g des Alkohols wurden in 30 g absolutem Äther gelöst, mit 10 g Phosphortrichlorid versetzt und über Nacht unter Wasserkühlung stehen gelassen. Man goß von der phosphorigen Säure ab und destillierte nach dem Verjagen des Lösungsmittels unter vermindertem Drucke. Das Chlorid ging bei 92—93° unter 10 mm als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, aber schwachem Geruch über. Die Ausbeute betrug 75—80 % vom angewandten Alkohol.

0.2003 g Sbst.: 0.1545 g AgCl. — 0.2084 g Sbst.: 0.1612 g AgCl.

C₁₁H₁₉Cl. Ber. Cl 19.01. Gef. Cl 19.07, 19.12.

Der Körper ist nicht sehr beständig: schon nach wenigen Tagen hat er einen viel höheren Siedepunkt, und nach längerem Aufbewahren wird er gelb, harzig, und riecht sauer.

3-Methyl-*l*^{2.8(9)}-menthadien.

Um aus diesem Chloride Salzsäure abzuspalten, wurde zuerst mit Chinolin oder Anilin gekocht, ein Verfahren, das sich aber nicht bewährte, da ein großer Teil des Körpers verharzte. Besser erwies sich die Anwendung von geglühter Pottasche, mit welcher das Chlorid in alkoholischer Lösung 3 Stunden gekocht wurde. Es konnte hier ein nicht unbeträchtlicher Teil von reinem Kohlenwasserstoff erhalten werden, das Verfahren wurde aber verlassen, als es sich zeigte, daß Kaliumacetat noch besser wirkt.

10 g Chlorid wurden mit 15 g Kaliumacetat und der zur völligen Lösung nötigen Menge Alkohol 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Es schied sich reichlich Chlorkalium ab. Man goß dann in Wasser, ätherte aus, trocknete über Chlorcalcium und destillierte nach dem Verjagen des Äthers über Natrium. Es wurden schließlich 7 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 95—97° unter 10 mm Druck erhalten.

0.1816 g Sbst.: 0.5836 g CO₂, 0.1997 g H₂O. — 0.1956 g Sbst.: 0.6291 g CO₂, 0.2129 g H₂O.

C₁₁H₁₈. Ber. C 87.88, H 12.12.
Gef. » 87.65, 87.72, » 12.33, 12.20.

Das 3-Methyl-2^{2.8(9)}-menthadien ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von schwachem Menthen-Geruche. Die physikalischen Eigenschaften sind weiter unten angegeben.

Von den Versuchen zur direkten Gewinnung des Kohlenwasserstoffs seien erwähnt: Einwirkung von Schwefelsäure von verschiedener Konzentration auf die ätherische Lösung des Additionsproduktes von Methylmagnesiumjodid an Isopulegon, und: Erhitzen des tertiären Alkohols mit Kaliumbisulfat. Nach dem ersten Verfahren wurden nur ganz geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs erhalten, während das Hauptprodukt der Reaktion der tertiäre Alkohol war, nach dem zweiten entstand weder der eine noch der andere Körper, da selbst bei möglichst niedriger Temperatur, alles verharzte.

Darstellung aus dem Acetylderivate. 25 g des tertiären Alkohols, 25 g trocknes Natriumacetat und 75 g Essigsäureanhydrid wurden 6 Stunden im ruhigen Sieden erhalten. Dann wurde in Eiswasser gegossen, in Äther aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge unter Eiskühlung durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Es zeigte sich, daß dabei eine Zersetzung des Acetylderivates stattfand unter Abspaltung von Essigsäure; zwar wurde eine unter 12 mm bei 132—140° siedende Fraktion isoliert, doch enthielt diese Substanz 10 % Kohlenstoff mehr als berechnet. Indessen ließ sich nun diese Methode zu einer bequemen und sehr brauchbaren Darstellungsweise für den Kohlenwasserstoff ausarbeiten. Das rohe Acetylierungsprodukt wurde langsam unter gewöhnlichem Druck aus dem Ölbad destilliert, und das Destillat durch Fraktionieren über Natrium gereinigt. In guter Ausbeute konnte auf diese Weise ein sehr reiner Kohlenwasserstoff erhalten werden, er besaß denselben Siedepunkt wie der aus dem Chloride dargestellte.

0.1834 g Subst.: 0.5905 g CO₂, 0.1991 g H₂O.

C₁₁H₁₈. Ber. C 87.88, H 12.12.

Gef. » 87.81, » 12.17.

Es seien hier die physikalischen Eigenschaften der nach den beiden Verfahren gewonnenen Körper neben einander gestellt:

Kohlenwasserstoff	Aus dem Chlorid	Aus der Acetylverbindung
Sdp. ₇₅₀	180—185°	182—184°
Sdp. ₁₂	95—97°	95—97°
d ₂₀ ²⁰	0.8401	0.8400
α _D ²⁰	+ 24.37°	+ 38.87°
[α] _D ²⁰	+ 29.00°	+ 46.27°
n _D ²⁰	1.4734	1.4724
Mol.-Refr. Ber.	49.84	49.84
» » Gef.	50.17	50.08

Auffallend ist der hohe Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs unter vermindertem Drucke. Denn während jener unter Atmosphärendruck durchaus normal ist, so ist er unter vermindertem Drucke um wenigstens 25° zu hoch, ja der Siedepunkt liegt sogar höher als der des Methylisopulegols. Der von Rupe und Emmerich¹⁾ kürzlich beschriebene analoge Körper aus Pulegon siedet unter 13 mm sogar bei 66—67°, also fast 30° tiefer. Um zu ermitteln, ob dem Kohlenwasserstoff bei niederer Temperatur vielleicht ein größeres Molekelgewicht zukommt, haben wir eine Bestimmung des Mol.-Gewichts in Benzollösung nach der Gefrierpunktmethode ausgeführt. Unter diesen Umständen besitzt die Verbindung aber das einfache Molekelgewicht.

0.1508 g Sbst., 7.87 g Benzol: $\Delta = 0.6675^{\circ}$. — 0.1945 g Sbst., 9.38 g Benzol: $\Delta = 0.7160^{\circ}$.

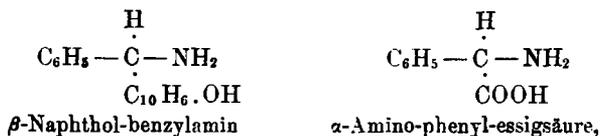
Mol.-Gew. Ber. 150. Gef. 143.5, 144.8.

Basel, Universitätslaboratorium II.

358. Mario Betti und Mario Mayer: Optische Spaltung der α -Amino-phenyl-essigsäure.

(Eingegangen am 11. Juni 1908.)

In einer früheren Mitteilung über optische Aktivität einiger Derivate des β -Naphthol-benzylamins hat der eine von uns²⁾, im April 1907, bereits auf die Analogie der beiden Verbindungen,



hingewiesen. Vorarbeiten bezüglich der Spaltung der α -Amino-phenyl-essigsäure wurden auch damals begonnen. Die ersten Versuche bereiteten aber Schwierigkeiten wegen der schwach sauren und basischen Funktion der Säure, sowie deren geringer Löslichkeit in fast allen indifferenten Lösungsmitteln. Derartige Schwierigkeiten hatte bereits A. Kossel³⁾, als er ohne Erfolg die Spaltung der Säure versuchte. Wir haben dann schließlich eine rasche und leicht zur Spaltung führende Methode aufgefunden. Die betreffende Arbeit war bereits

¹⁾ Rupe und Emmerich, diese Berichte **41**, 1750 [1908].

²⁾ Betti, Gazz. chim. Ital. **37** [2], 5 [1907].

³⁾ Kossel, diese Berichte **24**, 4147 [1891].