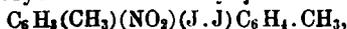
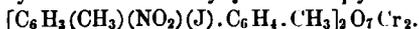
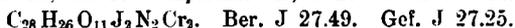
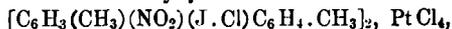


4. *o*-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumjodid,

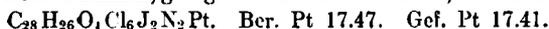
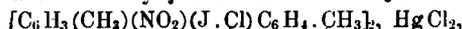
wird mittels Jodkalium amorph und von hellgelber Farbe erhalten. In kochendem Wasser löst es sich und scheidet sich aus demselben mikrokrySTALLINISCH aus; sein Zersetzungspunkt liegt bei 116°.

5. *o*-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumpyrochromat,

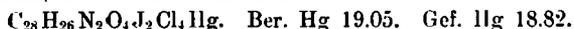
Versetzt man die Lösung der Base mit Kaliumbichromatlösung, so erhält man einen amorphen, orangefarbenen Niederschlag, der nach dem Auswaschen das reine Pyrochromat darstellt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist dasselbe unlöslich; bei 136° explodiert es, ohne vorher zu schmelzen.

6. *o*-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid,

fällt aus einer heißen, mit Salzsäure angesäuerten Chloridlösung auf Zusatz von Platinchlorid in dünnen, goldglänzenden Blättchen aus, die bei 158° schmelzen.

7. *o*-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,

entsteht, wenn man eine siedend heiße Lösung des Chlorids in verdünnter Salzsäure mit einer Quecksilberchloridlösung versetzt. Es kristallisiert in derben Nadeln, die bei 168° schmelzen.



Freiburg i. B., den 11. Juni 1908.

361. C. J. Enklaar: Zur Hydrierung der aliphatischen Terpenkörper.

Die im vorletzten Hefte dieser Berichte¹⁾ erschienene Abhandlung von Richard Willstätter und Erwin W. Mayer über Reduktion mit Platin und Wasserstoff veranlaßt mich zur endgültigen Veröffentlichung einer Untersuchung, über welche ich eine vorläufige Mitteilung bereits auf dem 11. Kongreß holländischer Naturforscher und Ärzte im April 1907²⁾ gemacht habe. Meine in holländischer Sprache erschienene Abhandlung dürfte Willstätter und Mayer nicht be-

¹⁾ Diese Berichte 41, 1475 [1908].

²⁾ Handelingen van het Elfde Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres. bladz. 220 [1907]; Chemisch Weekblad 4, 322 [1907]; Chem. Zentralblatt 1907, II, 56.

kannt gewesen sein, da sie das Dimethyl-2.6-octan als neu beschreiben. Ich habe es aber schon damals dargestellt und beschrieben.

Das aliphatische Terpen Ocimen, das von van Romburgh aus einer ostindischen Basilicum-Art isoliert¹⁾ und von mir weiter untersucht worden ist²⁾, sowie das Geraniol, Linalool, Citral und Citronellal sind von mir nach der Methode von Sabatier und Senderens mit Nickel hydriert worden. Das Ocimen läßt sich unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung glatt in ein Decan umsetzen, wenn die Temperatur des aktiven Nickels 130° nicht übersteigt. Das erhaltene Decan hat einen angenehmen, würzigen Geruch; es ist beständig gegen verdünnte Bromlösung, und gegen wäßrige Permanganatlösung selbst in der Siedehitze. Auch von konzentrierter Schwefelsäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, welcher Umstand zur Reinigung benutzt werden kann. Es destilliert unter 764 mm Druck zwischen 158° und 159°. $D_4^{15} = 0.7327$. $n_d^{15} = 1.4132$.

Mol.-Refr. gef. 48.32. Ber. $C_{10}H_{22}$ 48.13.

0.1529 g Sbst.: 0.4750 g CO_2 , 0.2107 g H_2O . — 0.1405 g Sbst.: 0.4376 g CO_2 , 0.1962 g H_2O .

$C_{10}H_{22}$. Ber. C 84.41, H 15.59.

Gef. » 84.66, 84.86, » 15.36, 15.51.

Molekulargewichtsbestimmung nach Victor Meyer:

0.0675 g Sbst.: 14.5 ccm Luft. Bar. = 756 mm. $t = 13.5^\circ$.

Mol.-Gew. $C_{10}H_{22}$. Ber. 142. Gef. 140.36.

Auch Geraniol und Linalool, bei niedriger Temperatur (130—140°) und kleinerer Menge (2 g pro Stunde) hydriert, lieferten mir gesättigte Kohlenwasserstoffe und zwar Geraniol mehr als Linalool. Nach Fraktionieren, Waschen mit Schwefelsäure und Rektifizieren über Natrium bekam ich Decane, deren Eigenschaften mit dem aus Ocimen erhaltenen Decan übereinstimmen:

	Sdp. bei 760 mm	D_4^{15}	n_d^{15}
Decan aus Geraniol . . .	158—159°	0.7341	1.4136
Decan aus Linalool . . .	158—159°	0.7340	1.4135
Decan aus Ocimen	158—159°	0.7327	1.4132

¹⁾ P. van Romburgh, Verslag van's Lands Plantentuin te Buitenzorg, 1899, blad. 48 und Verslag Vergad. Koninkl. Akad. van Wetenschappen, Dec. 1900.

²⁾ C. J. Enklaar, Rec. d. trav. chim. d. P. B. et de la Belgique 26, 157 [1907].

0.1643 g Sbst. aus Geraniol: 0.5090 g CO₂, 0.2300 g H₂O. — 0.1853 g Sbst. aus Linalool: 0.5770 g CO₂, 0.2590 g H₂O.

C₁₀H₂₂. Ber. C 84.41, H 15.59.

Gef. » 84.48, 84.93, » 15.55, 15.53.

Für die Gruppe des Ocimens und Myrcens lassen sich aus den erhaltenen Daten wichtige Schlußfolgerungen ziehen. Bei der von Semmler¹⁾ für das Myrcen aufgestellten Formel und den von mir²⁾ für das Ocimen und das geometrisch isomere Allo-ocimen gegebenen Formeln war angenommen, daß diese Kohlenwasserstoffe Derivate des damals unbekanntes Dimethyl-2.6-octans waren. Die Richtigkeit dieser damals nicht genau begründeten Annahmen habe ich jetzt durch die Umsetzung des Ocimens und Geraniols in das nämliche Decan erwiesen, das infolge seiner Entstehung aus Geraniol synthetisch erhalten worden und die Struktur des Dimethyl-2.6-octans haben muß. Myrcen und Ocimen konnte ich³⁾ durch Hydrierung mit Natrium und Alkohol und nachfolgender Bromierung der Hydrierungsprodukte in das nämliche Dihydroocimen-tetrabromid mit dem Schmp. 88° umsetzen.

Somit sind Ocimen und Myrcen wie alle bekannten Glieder der aliphatischen Terpengruppe, Abkömmlinge des Dimethyl-2.6-octans. Das nunmehr auch von Willstätter und Mayer aus Geraniol mit Platin und Wasserstoff erhaltene Dimethyl-2.6-octan stimmt in seinen Eigenschaften völlig mit dem Decan aus Ocimen überein. Aus der Gleichheit der spez. Gewichte beider Präparate (bei 20° 0.730 und 0.7291) läßt sich folgern, daß das Ocimen ganz frei von beigegemengten cyclischen Terpenen sein muß⁴⁾; das reinste, durch Fraktionieren aus Bayöl gewonnene Myrcen enthält aber immer noch solche.

Zur Erzielung des erwähnten Reaktionsverlaufs ist es aber unbedingt notwendig, die angegebenen Reaktionsbedingungen inne zu halten. Die Hydrierungstemperatur darf 130—140° nicht viel übersteigen, und der Wasserstoff muß immer im Überschuß vorhanden sein. Ich habe die Hydrierung des Geraniols auch unter abgeänderten Umständen studiert. Bei höherer Temperatur (180—200°) und unveränderter Zusammensetzung des Dampf und Gasgemisches entstehen aus Geraniol und Wasserstoff fast nur Kohlenwasserstoffe; beigegemengt ist etwas Aldehyd mit einem Geruch nach Juchtenleder. Bei niedriger Temperatur (130—140°) und relativ größerer Menge der

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit., S. 176.

³⁾ loc. cit., S. 167.

⁴⁾ Die Darstellung des Decans nach der trefflichen, von Willstätter und Mayer ausgearbeiteten Methode gewährleistet eine große Reinheit ihres Präparats. Dennoch kann die Sabatiersche Methode, wie die angeführte Tabelle zeigt, bei vorsichtiger Handhabung das Nämliche leisten.

Geranioldämpfe erhielt ich auch ganz andere Produkte. Eine ähnliche eigentümliche Umsetzung erleiden auch Citral und Citronellal, wenn sie unter den genannten Bedingungen hydriert werden.

Die Produkte der Reaktion sind dann die folgenden: Die Kohlenwasserstoffe sind an Zahl vermehrt und zeigen höhere Dichte; auch die Alkoholfraktion ist nicht mehr einheitlich. Etwa die Hälfte besteht aus dem von Willstätter und Mayer aus Geraniol erhaltenen und von Bouveault und Blanc¹⁾ synthetisierten Decanol. Ich habe es durch Behandlung mit Phthalsäureanhydrid nach Stephan gereinigt. Wenn der so gereinigte Alkohol auch ziemlich konstant siedet (bei 114° und 17 mm Druck) und die nämliche Dichte wie das synthetische Decanol von Bouveault und Blanc zeigt (D_4^0 : 0.848 und 0.849), so ist er dennoch nicht rein. Er enthält noch ungesättigte Substanzen. Durch Hydrierung mit kleinerer Geschwindigkeit erhielt ich aus Geraniol ein Decanol mit folgenden Eigenschaften:

$D_4^0 = 0.844$; $n_{D_{15}} = 1.4438$; Sdp.: 109—110° bei 13 mm.

0.1408 g Sbst.: 0.3928 g CO₂, 0.1760 g H₂O.

C₁₀H₂₂O. Ber. C 75.87, H 14.01.

Gef. » 76.02, » 13.88.

Das reine Präparat von Willstätter und Mayer hat $D_4^0 = 0.840$.

Neben diesem aliphatischen Alkohol findet sich im Hydrierungsprodukt ein cyclischer Alkohol. Nachdem der erstere dem Gemisch durch Phthalsäureanhydrid größtenteils entzogen ist, wird das restierende Öl nochmals mit demselben Agens behandelt, sodann mit der berechneten Quantität Phthalsäureanhydrid auf 130° während 10 Stunden erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt läßt sich eine bei 169—170° schmelzende Phthalestersäure erhalten. Bei Verseifung entsteht der cyclische Alkohol von folgenden Eigenschaften: $D_4^{15} = 0.906$

0.2100 g Sbst.: 0.5910 g CO₂, 0.2424 g H₂O.

C₁₀H₂₀O. Ber. C 76.83, H 12.92.

Gef. » 76.74, » 12.82.

Da der Geruch des Alkohols mentholartig war, wurde untersucht, ob er mit dem von Kondakow²⁾ beschriebenen²⁾ racemischen Menthol identisch sei. Es zeigte sich dann, daß das Menthol von Kondakow keine krystallisierende Phthalestersäure gab. Auch war der gebildete Ester in Petroleumäther löslich, welche Eigenschaft das von mir erhaltene

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 31, 1209 [1904].

²⁾ Hrn. Prof. Kondakow, der die Freundlichkeit hatte, mir etwas seines Menthols zur Verfügung zu stellen, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

³⁾ Joura. für prakt. Chem. [2] 72, 185 [1905].

Produkt nicht aufwies. Die von Brunel¹⁾ beschriebenen Thymomenthole geben Phthalestersäuren mit ganz verschiedenem Schmelzpunkt. Somit ist die Identität mit einem der erwähnten Körper unwahrscheinlich. Die Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung wird gehemmt durch den Umstand, daß die racemischen Menthole noch ungenügend untersucht sind. Endlich entstehen neben den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen in ziemlich großer Menge Produkte, die bei 192—194° unter 22 mm Druck sieden ($D_4^{15} = 0.8500$, $n_D^{19} = 1.4564$).

0.2103 g Sbst.: 0.6300 g CO₂, 0.2577 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 0.4934 g CO₂, 0.2006 g H₂O.

Gef. C 82.55, 82.54, H 13.61, 13.66.

Aus den Analysenzahlen ergibt sich die Formel C₃₁H₅₇O. Da es nicht feststeht, daß die erhaltene Fraktion einheitlich war, läßt sich diese Formel nicht weiter verwerten. Jedenfalls müssen mehrere Moleküle zusammengetreten sein unter teilweiser Abspaltung [von Wasser.

Da Linalool beim Hydrieren diese Nebenreaktionen nicht zeigt, Geraniol aber durch die katalytische Wirksamkeit des Nickels teilweise in Citral übergehen muß, so scheint die Reaktion eine den ungesättigten Aldehyden eigene Kondensation zu sein.

Über die Hydrierungsprodukte des Linalools werde ich in anderem Zusammenhang demnächst berichten.

Utrecht, Org. chem. Lab. der Universität; s'Hertogenbosch, Laboratorium der Höheren Bürgerschule, im Mai 1908.

**362. Walter Schrauth und Walter Schoeller:
Synthese von α -Oxyquecksilber-fettsäuren. I. Mitteilung:
Über den Quecksilber-dimalonsäuremethylester und sein
Verseifungsprodukt, das Oxyquecksilber-essigsäure-anhydrid.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juni 1908.)

Die bevorzugte Stellung, welche die Aminosäuren als Bausteine des Eiweißmoleküls einnehmen, und die hohe physiologische Bedeutung, deren Träger sie sind, verdanken sie in erster Reihe der glücklichen Kombination von Carboxyl und Aminogruppe, in α -Stellung benachbart. Analog hierzu schien uns der Versuch gerechtfertigt, andere basische Radikale an die Stelle der Aminogruppe zu setzen, um auf

¹⁾ Compt. rend. **146**, 252 [1905].