

Methyl-äthyl-propyl-amin aus Methyl-äthyl-propyl-phenyl ammoniumjodid.

Das Ausgangsprodukt wurde nach den Angaben von Claus und Hirzel<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Methyl-propyl-anilin mit Jodäthyl als sirupartige Masse erhalten. Die Lösung in Wasser wurde vor der Elektrolyse zur Befreiung von unverändert gebliebenen Substanzen ausgeäthert und der Äther durch einen Luftstrom vertrieben. Der Gehalt, der in den Kathodenraum eingefüllten Lösung wurde durch eine Jodbestimmung zu 42 g bestimmt. Es wurden 9 g (47.5% der theoretisch möglichen Menge) Methyläthylpropylamin-chlorhydrat erhalten.

0.1093 g Sbst.: 10.0 ccm N (14°, 742 mm). — 0.1330 g Sbst.: 0.1378 g AgCl.

$C_6H_{16}NCl$ . Ber. N 10.18, Cl 25.82.  
Gef. » 10.50, » 25.56.

Ähnliche Versuche mit Pyridinalkylverbindungen sind im Gange.

235. Giacomo Ciamician und P. Silber.

Chemische Lichtwirkungen.

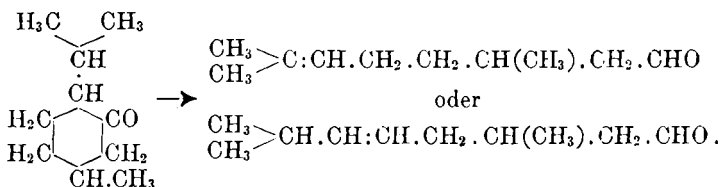
[XV. Mitteilung.]

(Eingegangen am 27. April 1909.)

Die nachfolgende Mitteilung enthält einige Beobachtungen, die sich auf das Verhalten des Menthons gegenüber dem Licht beziehen; diese Versuche bilden somit die Fortsetzung unserer XI. Mitteilung<sup>2)</sup>.

Hydrolyse des Menthons.

Bekanntlich unterliegt das Menthon in verdünnt-alkoholischer Lösung unter dem Einfluß des Lichts einer doppelten Spaltung: es entsteht einerseits Decylsäure und gleichzeitig ein Aldehyd, der isomer mit dem Citronellal ist. Die Konstitution dieses letzteren war indessen bezüglich der Lage der doppelten Bindung noch unsicher. Die Spaltung des Menthons konnte zu einer der beiden folgenden Formeln führen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **19**, 2786 [1886].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 2419 [1907].

Von diesen beiden ist die erste die, welche Wallach<sup>1)</sup> seinem Menthocitronellal zuschreibt. In unserer oben erwähnten Mitteilung nahmen wir nun an, daß unser Aldehyd identisch sein könnte mit dem von Wallach, auch schon wegen der Übereinstimmung des Schmelzpunkts (88—89°) der Semicarbazone.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir daran gedacht, den Aldehyd, nach der von Angeli angegebenen Methode, das heißt ausgehend von der von uns beschriebenen entsprechenden Hydroxamsäure, in die dazugehörige Säure, die identisch mit der Menthonensäure Wallachs<sup>2)</sup> hätte sein können, überzuführen.

Es ist klar, daß man bei der Oxydation zuerst mit übermangansaurem Kalium und dann mit Chromsäure, falls nicht Verschiebungen in der Lage der doppelten Bindung statt haben, je nach der dem Aldehyd zugeschriebenen Formel, entweder:  $\beta$ -Methyl-adipinsäure,  $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  oder  $\beta$ -Methylglutarsäure,  $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  wird erhalten müssen. Wallach erhielt aus seiner Menthonensäure die erstere der beiden erwähnten Säuren.

Wir sind nun von 4.5 g Hydroxamsäure, Schmp. 108—109°, die wir durch Kochen mit 20-proz. verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler hydrolysiert hatten, ausgegangen. Beim Destillieren im Dampfstrom geht ein Öl über, das mit Äther ausgezogen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Im Kolben bleibt nur ein geringer Harzrückstand. Die so erhaltene Säure ging beim Destillieren im Vakuum unter 18 mm Druck bei 142° über. Unter gewöhnlichem Druck sott sie bei 248—253°; wir fanden bei der Analyse:

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber. C 70.59, H 10.59.  
Gef. » 70.21, » 10.83.

Die Menthonensäure Wallachs siedet nun bei 257—261°; schon dieser Unterschied ließ uns daran zweifeln, daß die beiden Produkte identisch seien. Zur Prüfung der Identität hätten wir das Amid unserer Säure, um es mit dem von Wallach beschriebenen, das bei 104—105° schmilzt, zu vergleichen, darstellen können; aus Mangel an Material haben wir jedoch hierauf verzichten müssen.

Wir haben nun, statt dessen vorgezogen, die von uns erhaltene Säure zu oxydieren, um die Lage der doppelten Bindung, wie wir das oben auseinander gesetzt haben, zu bestimmen. Die Säure vom Sdp. 252—253° (1.9 g) wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisiert

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **296**, 131.

<sup>2)</sup> Ibid. S. 120; s. auch Wallach: »Terpene und Campher« (Leipzig 1909), S. 408.

und die mit Eis gekühlte Lösung mit einer gleichfalls abgekühlten 1-prozentigen Lösung von übermangansaurem Kalium bis zum Bestehenbleiben der roten Farbe versetzt. Die Flüssigkeit, die einen aldehydischen Geruch hatte, wurde vom Manganschlamm durch Absaugen getrennt und am Rückflußkühler mit einer berechneten Menge von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erlitzt. Nachdem die Lösung eine völlig grüne Farbe angenommen hatte, wurde sie mit Wasserdampf destilliert. Gleichzeitig mit einigen öligen Tropfen, die mittels Filtration durch ein nasses Filter sich entfernen ließen, ging eine Flüssigkeit von buttersäureartigem Geruch über, die mit kohlen-saurem Natrium abgestumpft und eingeeengt wurde. Beim Versetzen mit salpetersaurem Silber erhielten wir zwei Fraktionen, deren Zusammensetzung sich der des buttersauren Silbers nähert.

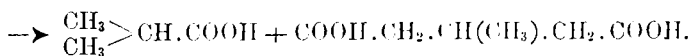
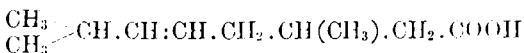
$C_4H_7O_2Ag$ . Ber. Ag 55.38. Gef. Ag 54.52, 54.63.

Die bei der Destillation zurückgebliebene Lösung, mit Äther behandelt, lieferte einen sirupösen Rückstand, der indessen sehr bald krystallinisch erstarrte, dann aus Benzol weiter gereinigt wurde. So bekamen wir farblose, bei  $86^\circ$  schmelzende Krystalle (0.7 g), die in der Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften mit der  $\beta$ -Methylglutarsäure<sup>1)</sup> übereinstimmten.

$C_6H_{10}O_4$ . Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 49.13, » 6.86.

Die Oxydation der Säure » $C_{10}H_{18}O_2$ « lieferte also  $\beta$ -Methylglutarsäure und wahrscheinlich Isobuttersäure und würde der Formel entsprechen:



Isobuttersäure

$\beta$ -Methylglutarsäure.

Die Konstitution unseres Aldehyds wäre also festgestellt. Allerdings noch nicht absolut sicher. Denn wie Hr. O. Wallach, dem wir dieses Resultat mitteilten, uns in liebenswürdiger Weise bemerkte, kann die alkalische Lösung von übermangansaurem Kalium manchmal die doppelte Bindung gegen die Carboxylgruppe verschieben, und es ist daher notwendig, dieser Tatsache<sup>2)</sup>, die allerdings nicht sehr häufig ist, Rechnung zu tragen. Herr O. Wallach hatte die Güte, uns weiter mitzuteilen, daß er das Studium seiner Säure gelegentlich wieder

<sup>1)</sup> Beilstein, Bd. I, S. 675.

<sup>2)</sup> cfr. C. Harries, diese Berichte **34**, 2983 [1901], sowie W. H. Perkin und O. Wallach, diese Berichte **42**, 145 [1909].

aufnehmen wollte. So wird denn diese Frage endgültig gelöst werden können.

#### Autoxydation des Menthons.

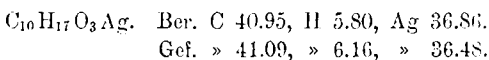
Zu wiederholten Malen hatten wir beobachtet, daß Menthon, selbst wenn es vorher sorgfältig gereinigt war, mit der Zeit an der Luft eine deutlich saure Reaktion annimmt. Diese Tatsache ließ in uns den Wunsch aufkommen, zu untersuchen, ob es sich in diesem Fall um eine Autoxydation handle, die durch das Licht vielleicht noch beschleunigt würde. Dem ist nun in der Tat so. Menthon, dem Licht in Gegenwart von Sauerstoff ausgesetzt, verwandelt sich zum Teil in jene Ketonsäure, die Arth, sowie Beckmann und Mehrländer<sup>1)</sup> durch Oxydation des Menthols mit Chromsäure erhielten. Baeyer und Manasse<sup>2)</sup> bekamen das Oxim derselben Säure, als sie Menthon mit Amylnitrit und Salzsäure behandelten, durch Hydrolyse des zuerst entstandenen Nitrosomenthons.

Den Versuch führten wir in der Weise aus, daß wir Menthon in Gegenwart von Wasser in großen, 4½ l haltenden Flaschen, die mit Sauerstoff gefüllt waren, belichteten. Im ganzen setzten wir so 35 g Menthon und gleiche Teile Wasser vom 11. Juli bis 30. Oktober des vergangenen Jahres dem Licht aus. Nach der Belichtung beobachteten wir, daß der innere Druck in den Flaschen sehr abgenommen, und daß die am Boden der Flaschen befindliche Flüssigkeit eine stark saure Reaktion angenommen hatte. In einer ebenso vorbereiteten, im Dunkeln während der gleichen Zeit aufbewahrten Flasche, hatte sich der innere Druck hingegen nicht sehr wesentlich geändert, und aus den angewandten 15 g Menthon erhielten wir nur 1 g Natriumsalz.

Der Inhalt der belichteten Flaschen wurde nun zunächst mit Wasser verdünnt, dann mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und ausgeäthert. Die entstandenen Säuren, in der wäßrigen, alkalischen, unteren Lösung enthalten, wurden von der Ätherlösung getrennt. Die letztere, dann mit Natriumsulfat getrocknet, läßt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein Öl zurück, das zum größten Teil aus unverändertem Menthon besteht, daneben aber auch noch andere Substanzen enthält, die vielleicht einem Kondensationsprozeß ihre Entstehung verdanken, welche wir indessen nicht weiter untersucht haben. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind diese Produkte nicht verschieden von jenen, die man auch neben der Hydrolyse, in geschlossenen Röhren, erhält. Das Öl ging bei der Destillation — der Siedepunkt des Menthons ist 207—209° — hauptsächlich von 213—240° über.

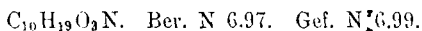
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **289**, 371 [1896].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 1912 [1894].

Die wäßrige, alkalische Lösung, im Vakuum konzentriert, hinterläßt einen seifenartigen Rückstand. Dieser Rückstand, 36 g wiegend, — aus 35 g Menthon — lieferte, mit Wasser wieder aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, in beträchtlicher Menge ein Öl, das nach dem Entziehen mit Äther mit Wasserdampf destilliert wurde. Hierbei gehen indessen nur geringe Mengen einer sauer reagierenden Flüssigkeit über — 2 l des Destillats erforderten zur Absättigung 1.9 g kohlen-saures Natrium —, in der wir die Gegenwart von Ameisensäure nachweisen konnten. Der weitaus größte Teil des Produkts, der mit Wasserdampf wenig flüchtig ist, bleibt im Kolben teils in Gestalt von Öltröpfen, teils, und zwar hauptsächlich im Wasser, gelöst zurück. Durch Ausziehen mit Äther erhielten wir schließlich ein Öl (13.8 g), das unter 18 mm Druck zwischen 178—201° überging. Es ist leicht gelb gefärbt und permanganatbeständig. Nach den Angaben von Beckmann und Mehrländer<sup>1)</sup> haben wir diese Säure über das Silbersalz gereinigt, welches letzteres wir aus Wasser unlösten. Das Silbersalz krystallisierte in perlmutterglänzenden Blättchen und entsprach der Zusammensetzung:



Die aus dem Silbersalz regenerierte Säure ging bei 12 mm Druck zwischen 173—177° — und zwar die längste Zeit zwischen 174—175° siedend — über. Arth fand den Siedepunkt unter 15 mm Druck bei 173—175°<sup>2)</sup>.

Um die Identität festzustellen, haben wir aus der Säure das Oxim, das aus Wasser in bei 99—100° schmelzenden Blättern krystallisiert, dargestellt. Die Analyse ergab:



Für dieses Oxim werden von den verschiedenen Forschern folgende Schmelzpunkte angegeben. Beckmann und Mehrländer<sup>3)</sup> geben an: 96.5°; Baeyer und Manasse<sup>4)</sup>: 98.5° und schließlich Baeyer und Oehler<sup>5)</sup>: 103°.

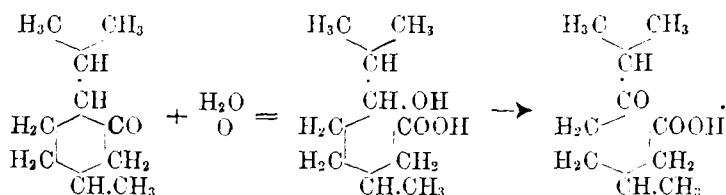
Bei der Autoxydation des Menthons findet also die Öffnung des Ringes in derselben Lage, wie bei der Hydrolyse statt; der ganze Vorgang läßt sich durch folgende Formeln wiedergeben:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **289**, 369.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] **7**, 449 [1886].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **289**, 372. <sup>4)</sup> Diese Berichte **27**, 1912 [1894].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **29**, 27 [1896].



Wir glauben, daß als Zwischenprodukt die Oxysäure entsteht, auch schon deshalb, weil unsere Rohsäure nach der Destillation nicht völlig in kohlenurem Natrium löslich war, und der unlösliche Rückstand den charakteristischen Lactongeruch aufwies. Nun ist bekannt, daß nach den Versuchen von Baeyer<sup>1)</sup>, die durch Reduktion der Ketonsäure erhaltene Oxysäure sich in das entsprechende Lacton bei der Destillation verwandelt.

Diese Versuche beweisen, daß die Einwirkung des Lichts auf organische Verbindungen zu sehr verschiedenen Resultaten führen kann, je nachdem sie statt hat in Gegenwart oder in Abwesenheit von Sauerstoff. Eine ähnliche Tatsache, wie die eben beschriebene, beobachteten wir schon vor einigen Jahren am Stilben<sup>2)</sup>, das in Röhren in Benzollösung belichtet, sich in Distilben<sup>3)</sup> verwandelt, während es bei Gegenwart von Luft einer Autoxydation<sup>3)</sup> unterliegt und Benzaldehyd, sowie Benzoesäure liefert.

Eine analoge interessante Beobachtung ist ebenfalls kürzlich von Stobbe<sup>4)</sup>, der mit Recht auf den Einfluß des Sauerstoffs bei chemischen Lichtreaktionen hinweist, an einem komplizierteren Kohlenwasserstoff, dem Diphenyloctateten, gemacht worden.

Den HHrn. Doktoren Mario Forni und Hugo Pestalozza, die uns in dieser Untersuchung wirkungsvoll unterstützten, möchten wir auch hier unseren Dank aussprechen.

Bologna, 1. April 1909.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 3619 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 4129 [1902]. S. auch Gazz. chim. Ital. **34**, II, 143 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 4266 [1903].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **42**, 565 [1909].