

niedrigere Wert für die Wärmetönung durchaus verständlich; er liegt wohl noch niedriger, da die von Walden gemessene Tension wahrscheinlich zu niedrig ist<sup>1)</sup>. Man kann aber auf Grund geringer Übereinstimmung weder gegen das Wärmetheorem, noch auch ohne weiteres gegen die calorimetrischen Daten Einwände erheben. Es wäre sogar verwunderlich, wenn die auf Grund falscher Voraussetzungen berechneten Zahlen mit dem Experiment übereinstimmten. Im übrigen dürften auch wohl die schwer dissozierbaren und hochschmelzenden Oxyde ein recht ungünstiges Arbeitsgebiet darbieten, wenn die genaue Prüfung einer Theorie in Frage kommt.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

### 715. K. Auwers: Umwandlung von Pulegon in Menthe.

(Eingegangen am 14. Dezember 1909.)

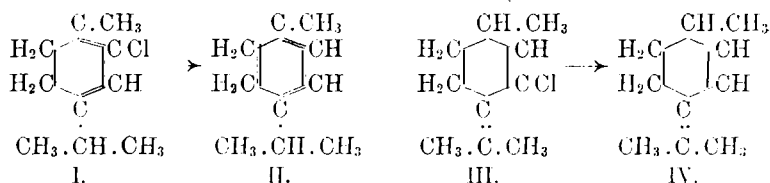
Die Regel, daß mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem System »aktiver« konjugierter Doppelbindungen sich leicht partiell reduzieren lassen, gilt bekanntlich im allgemeinen für die acyclischen Verbindungen und die Glieder der Styrol-Reihe, nicht aber für Substanzen, deren Doppelbindungen in einem Ring liegen oder an diesen semicyclisch gebunden sind. Nur durch wiederholte Behandlung mit siedendem Amylalkohol und Natrium hat man in einzelnen Fällen die Reduktion von Cyclohexadienen mit konjugierten Doppelbindungen zu einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen erzwingen können<sup>2)</sup>.

Auch die Halogenderivate mancher derartiger Cyclohexadiene haben sich unter Anwendung verschiedener Mittel zu den Stammsubstanzen reduzieren lassen, ohne daß gleichzeitig eine Anlagerung von Wasserstoff stattfand. Erwähnt sei besonders, daß sich nach

<sup>1)</sup> Bessere Übereinstimmung ergibt sich mit der von mir angenommenen niedrigeren Dissoziationstemperatur bei dem Vergleich mit den von Jüptner (Zur Theorie der Eisenhüttenprozesse, Stuttgart 1907, S. 7 u. 14) ebenfalls auf Grund des Nernstschen Theorems berechneten Zahlen. Leider hat jedoch Jüptner dieser ganzen Zahlenreihe die Gleichung  $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  zugrunde gelegt, wodurch seine sämtlichen diesbezüglichen Rechnungen illusorisch geworden sind.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Semmler: Reduktion des Phellandrens (diese Berichte **36**, 1035 [1903]) und des Carvenens (diese Berichte **42**, 526 [1909]); Rupe und Liechtenhan: Reduktion eines Menthatriens (diese Berichte **39**, 1121 [1906]).

Semmler <sup>1)</sup> Chlorcarvenen (I) durch Natrium und Alkohol bei mittleren Temperaturen glatt in Carvenen (II) überführen läßt.



Man durfte daher hoffen, in analoger Weise vom Pulegon aus über das Chlorid (III) zu dem Kohlenwasserstoff (IV), einem Iso-terpinolen, zu gelangen, dessen Darstellung für spektrochemische Zwecke erwünscht war.

Das Chlorid ist bereits von Klages <sup>2)</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pulegon gewonnen und durch folgende Konstanten charakterisiert worden:

$$\text{Sdp.}_{25} = 101^\circ. \quad d_4^{19} = 0.983. \quad n_D^{19} = 1.49928. \quad M_D = 50.21.$$

Ähnliche Eigenschaften zeigten die im hiesigen Institut dargestellten Präparate.

Siedepunkt	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$
I. 83—84° (17 mm)	0.978	1.490	50.11	50.41	1.67
II. 86—88° (17 mm)	0.974	1.491	50.19	50.52	1.70
III. 91—92° (18 mm)	0.977	1.490	50.13	50.43	1.67

Theoretisch berechnet sich für  $M_\alpha$  der Wert 49.88, für  $M_D$  50.19, für  $M_\gamma - M_\alpha$  1.57; die Produkte waren also optisch annähernd normal, während bei der Konstitution des Körpers eine Exaltation der Molefraktion und -dispersion zu erwarten gewesen wäre. Indessen ist hierauf wenig Gewicht zu legen, denn nachdem kürzlich Wallach <sup>3)</sup> durch eine eingehende Untersuchung der analogen Umwandlung von Carvenon in Chlorcarvenen nachgewiesen hat, daß bei diesem so einfach erscheinenden Prozeß Gemische von wechselnder Zusammensetzung entstehen können, liegt der Verdacht nahe, daß auch jene Präparate von Chlorisoterpinolen trotz der Gleichheit ihrer Eigenschaften nicht den Grad von Reinheit besaßen, wie er für die Gewinnung zuverlässiger physikalischer Konstanten erforderlich ist.

Die Reduktion des Chlorids wurde mit Natrium und absolutem Alkohol, zunächst bei einer Temperatur von ungefähr 70°, vorgenommen und lieferte in befriedigender Ausbeute einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 174—176°, der anfangs für das erwartete Iso-terpinolen (IV) angesehen wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 4478 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 2565 [1899].

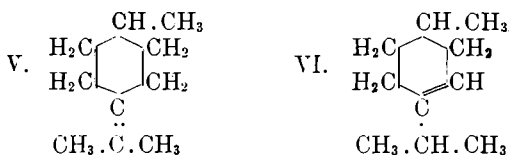
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **368**, 16 [1909].

Auch diese Verbindung erwies sich überraschenderweise als optisch normal, wie die folgende kleine Zusammenstellung der Ergebnisse von optischen Messungen an vier verschiedenen Präparaten zeigt.

	$M_x$	$M_D$	$M_T - M_x$
Ber. für $C_{10}H_{16} \left[ \frac{1}{2} \right]$	44.97	45.24	1.43
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \\ \text{III.} \\ \text{IV.} \end{array} \right.$	45.16	45.41	1.36
	45.17	45.42	1.36
	45.26	45.50	1.39
	45.13	45.38	1.39

Indessen tauchten bald Zweifel über die Natur der Substanz auf. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurden nämlich neben Aceton reichliche Mengen von  $\beta$ -Methyladipinsäure und 4-Methyl-cyclohexanon erhalten. Die Bildung jener Säure konnte zur Not mit der angenommenen Konstitution des Kohlenwasserstoffs in Einklang gebracht werden, aber die Entstehung des gesättigten cyclischen Ketons widersprach jener Formel direkt. Dazu kam, daß die Analysen auf einen höheren Wasserstoffgehalt des Produktes hindeuteten. Die Ergebnisse der optischen Untersuchung kamen demgegenüber wenig in Betracht, da man bekanntlich durch Bestimmung der Molrefraktion zwischen Formeln wie  $C_{10}H_{16} \left[ \frac{1}{2} \right]$  und  $C_{10}H_{15} \left[ \frac{1}{2} \right]$  nicht entscheiden kann.

Hatte tatsächlich bei der Behandlung des Chlorids mit Natrium und Alkohol neben dem Ersatz des Chlors durch Wasserstoff eine Anlagerung dieses Elementes stattgefunden, so mußte das Reduktionsprodukt ein Menthen oder ein Gemisch von Menthenen sein. Und da das Auftreten sowohl des Acetons wie des Methylcyclohexanons unter den Produkten der Oxydation es sehr wahrscheinlich machte, daß die semicyclische Doppelbindung bei dem Prozeß erhalten geblieben war, so kam für den Körper an Stelle der ursprünglich angenommenen Konstitution nunmehr in erster Linie die Formel V in Betracht.



Dieses  $A^{(8)}$ -Menthen oder Dihydroterpinolen ist bereits von Wallach <sup>1)</sup> bei seinen Untersuchungen über die Ringkohlenwasserstoffe mit semicyclischer Doppelbindung gewonnen worden und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **360**, 72 [1908].

zeichnet sich glücklicherweise durch so charakteristische Eigenschaften aus, daß es leicht und sicher zu erkennen ist.

Die Prüfung des fraglichen Produktes nach dieser Richtung ergab alsbald, daß in ihm jedenfalls dieses Menthen enthalten war, denn es lieferte das von Wallach beschriebene, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Nitrosochlorid, das in flüssigem Zustand blau, in festem farblos ist; auch ließ es sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das gewöhnliche  $\mathcal{A}^3$ -Menthen (VI) umwandeln.

Den Schmelzpunkt des Nitrosochlorids fand ich etwas höher als Wallach, nämlich bei 103—104°, statt bei 101—103°.

Das  $\mathcal{A}^{(8)}$ -Menthen ist aber nicht das einzige Produkt der Reaktion, denn die Präparate des Kohleuwaterstoffes wiesen regelmäßig ein beträchtliches Drehungsvermögen auf, während jenes Menthen seiner Konstitution nach optisch inaktiv sein muß. Als aktive Beimengungen konnten in Betracht kommen das  $\mathcal{A}^2$ - und das  $\mathcal{A}^3$ -Menthen, sowie das ursprünglich erwartete Isoterpinolen.

In der Tat konnte die Anwesenheit von  $\mathcal{A}^3$ -Menthen (VI), dem gewöhnlichen Menthen, in dem Reaktionsgemisch mit Sicherheit nachgewiesen werden, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird.

Ob daneben auch das  $\mathcal{A}^2$ -Isomere entstanden war, läßt sich nicht entscheiden, da dieser Körper überhaupt noch nicht mit Sicherheit bekannt ist, es also an Erkennungsmerkmalen fehlt. Daß sich größere Mengen von dieser Substanz gebildet haben, ist jedoch keinenfalls anzunehmen. Abgesehen von anderen Gründen, z. B. dem Verlauf der Oxydation, spricht dafür der Umstand, daß durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Gemisch der Kohlenwaterstoffe in vorzüglicher Ausbeute ein Produkt entstand, das in seinen Eigenschaften dem bekannten tertiären 4-Chlormenthan entsprach. Das erhaltene Chlorid spaltete nämlich beim Kochen mit alkoholischem Kali im Gegensatz zu dem Gemisch von Chloriden, das aus Menthol und Phosphorpentachlorid entsteht, sämtliches Chlor ab unter Rückbildung von gewöhnlichem Menthen und stimmte in Siedepunkt und Dichte mit anderen Präparaten von 4-Chlormenthan überein, wie sie beispielsweise von Kondakow<sup>1)</sup> und Kursanoff<sup>2)</sup> untersucht worden sind.

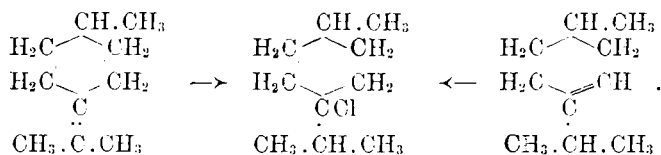
Kondakow: Sdp.<sub>13</sub> = 87.5—90°.  $d^{23}_4 = 0.944$ ; daraus  $d^{20}_4 = 0.946$ .

Kursanoff: Sdp.<sub>40</sub> = 116—118°.  $d^{15}_{15} = 0.951$ ; »  $d^{20}_4 = 0.946$ .

Auwers: Sdp.<sub>18.5</sub> = 93—94°.  $d^{18.7}_4 = 0.9479$ ; »  $d^{20}_4 = 0.947$ .

1) Diese Berichte 28, 1619 [1895]. 2) Ann. d. Chem. 318, 340 [1901].

Aus *L*<sup>2</sup>-Menthen kann das tertiäre Chlormenthan ohne Umlagerung nicht entstehen, während es für die beiden anderen in Betracht kommenden Menthene ein normales Anlagerungsprodukt darstellt:



Das aus dem Chlorid zurückgewonnene Menthen gab mit Nitrosylchlorid keine Spur einer Blaufärbung, war also anscheinend völlig frei von den semicyclischen Isomeren.

Die weitere Frage, ob sich bei der Reduktion des Chlorisoterpinolens mit Natrium und Alkohol neben den beiden Menthenen auch das erwartete Isoterpinolen bildet, ist vermutlich zu bejahen. Das rohe Kohlenwasserstoff-Gemisch enthält regelmäßig Bestandteile, die erst oberhalb 180° sieden, also vielleicht einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff darstellen. Auch erhält man ein Produkt von etwas höherem spezifischem Gewicht und stärkerem Brechungsvermögen, wenn man die Reduktion der Chlorverbindung bei Temperaturen zwischen 10° und 25° vornimmt. Reine Präparate des gewünschten Cyclohexadiens konnten aber bisher auf diesem Wege nicht gewonnen werden; ob sich dies bei noch tieferen Temperaturen oder durch Anwendung anderer Reduktionsmethoden erzielen läßt, soll noch geprüft werden.

In der zwischen 174° und 176° siedenden Fraktion der bei 70° erhaltenen Reduktionsprodukte sind größere Mengen eines Cyclohexadiens jedenfalls nicht vorhanden. Dies läßt schon die folgende Übersicht über einige physikalische Konstanten erkennen; zum Vergleich sind unter V. die Werte beigelegt, die an einem durch heftige Reduktion in der Siedehitze gewonnenen Präparat beobachtet wurden.

	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M_x$	$M_D$	$M_v - M_x$	
Ber. für $C_{10}H_{18}$	--	—	45.34	45.64	1.27	
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \\ \text{III.} \\ \text{IV.} \\ \text{V.} \end{array} \right.$	I.	0.822	1.461	45.82	46.08	1.39
	II.	0.821	1.461	45.83	46.09	1.38
	III.	0.825	1.464	45.93	46.17	1.41
	IV.	0.823	1.461	45.75	46.00	1.38
	V.	0.824	1.462	45.80	46.05	1.41

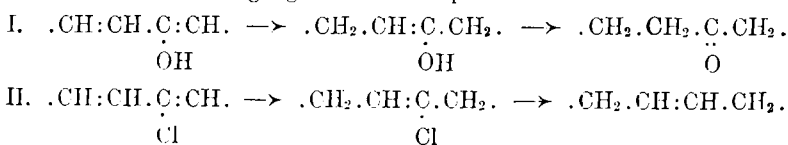
Zwar weisen Molrefraktion und -dispersion eine kleine Exaltation auf, aber diese kommt bekanntlich auch den Kohlenwasserstoffen mit einer semicyclischen Doppelbindung zu. Gegen die Beimengung größerer Mengen eines Cyclohexadiens spricht das niedrige spezifische

Gewicht, mehr aber noch die große Haltbarkeit der Präparate. Während zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich wohl ausnahmslos mehr oder weniger rasch verändern, wurden z. B. an einer Probe des Präparates III., die fünf Wochen gestanden hatte, genau die gleichen Werte für Dichte und Brechungsindices gefunden wie zuvor, ohne daß die Substanz nochmals destilliert worden wäre.

Endlich schließt auch das Verhalten der Produkte gegen Salzsäure die Anwesenheit beträchtlicherer Mengen zweifach ungesättigter Verbindungen aus, da durch Anlagerung von Chlorwasserstoff zum allergrößten Teil gesättigtes Monochlorid entsteht.

Nach alledem darf man meines Erachtens das Produkt, das durch Reduktion des Chlorisoterpinolens unter den angegebenen Bedingungen erhalten wird, im wesentlichen als ein Gemisch von  $\Delta^3$ - und  $\Delta^{4(8)}$ -Menthen betrachten. Ein sicheres Urteil über das Mengenverhältnis der beiden Isomeren läßt sich vorläufig nicht abgeben, da der Versuch, auf Grund der ungleichen Flüchtigkeit der Nitroschloride eine quantitative Trennung zu bewirken, sich nicht mit genügender Genauigkeit durchführen ließ. Auch aus dem Drehungsvermögen des Gemisches kann kein Schluß auf seine Zusammensetzung gezogen werden, da die Angaben über diese Konstante beim  $\Delta^3$ -Menthen sehr weit auseinander gehen. Nur so viel läßt sich sagen, daß die starke optische Aktivität des Rohproduktes — sie schwankte bei den einzelnen Präparaten und Fraktionen zwischen  $+26^\circ$  und  $+36^\circ$  — auf einen erheblichen Prozentsatz an  $\Delta^3$ -Verbindung schließen läßt, während andererseits der verhältnismäßig hohe Siedepunkt, die deutliche Exaltation der optischen Konstanten und die reichliche Bildung des blauen Nitroschlorids — beispielsweise wurden aus etwa 7 g Substanz 2.8 g rohes flüchtiges Nitroschlorid erhalten — darauf hindeuten, daß das semicyclische Isomere gleichfalls in beträchtlicher Menge vorhanden ist.

Die mitgeteilten Beobachtungen zeigen, daß — wofür übrigens bereits Hinweise in der Literatur zu finden sind — der Eintritt von Halogenatomen unter Umständen die Reduzierbarkeit von Cyclohexadienen sehr erleichtern kann. Bekanntlich lagern auch ungesättigte Ketone mit  $\alpha$ -ständiger Doppelbindung leicht Wasserstoff an, wenn man sie mit Natrium und Alkohol behandelt. Nimmt man an, daß die Ketone hierbei als zweifach ungesättigte Alkohole reagieren, so hat man für beide Vorgänge die sich entsprechenden Schemata I und II:



Die negativen Substituenten Hydroxyl und Chlor, die in das System der konjugierten Doppelbindungen eingetreten sind, würden darnach die Ursache dafür sein, daß sich diese beiden Arten von Verbindungen leichter reduzieren lassen als die zugehörigen Kohlenwasserstoffe. Daß dabei Gradunterschiede vorkommen können, beweist das Verhalten des Chlorcarvenens, das eine entschieden geringere Neigung zur Aufnahme von Wasserstoff besitzt.

Ein gewisses, sowohl theoretisches wie praktisches, Interesse verdient endlich die Tatsache, daß bei der partiellen Reduktion des Chlorisoterpinolens zum mindesten zwei isomere Kohlenwasserstoffe neben einander entstehen. Wenn auch im Laufe der Zeit immer zahlreichere Ausnahmen von den Thieleschen Regeln über den Verlauf von Additionsvorgängen an konjugierten Doppelbindungen bekannt geworden sind, so hat man doch bei der Anlagerung von Wasserstoff meines Wissens bisher jene Regeln stets bestätigt gefunden, sofern es sich um ein System gleichartiger, nicht gekreuzter Doppelbindungen handelte. Der vorliegende Fall zeigt, daß auch in dem einfachen System  $.C:C.C:C$  die Addition von Wasserstoff entgegen der Thieleschen Theorie unsymmetrisch erfolgen kann. Dieser Befund steht im Einklang mit der namentlich von Hinrichsen<sup>1)</sup> vertretenen Anschauung, nach der für den Verlauf von Additionsreaktionen, auch wenn es sich um konjugierte Doppelbindungen handelt, wesentlich der elektrochemische Charakter der im Molekül bereits vorhandenen und der neu eintretenden Atome bestimmend ist.

Für die Praxis folgt daraus, daß man die Konstitution einer durch partielle Reduktion eines Diens erhaltenen einfach ungesättigten Verbindung nicht ohne weiteres als durch die Thieleschen Regeln eindeutig bestimmt ansehen darf, und auch die Einheitlichkeit derartiger Produkte zunächst fraglich bleibt. In vielen Fällen wird eine sichere Entscheidung hierüber sehr schwierig sein, da nur selten zwei isomere Kohlenwasserstoffe so prägnante Unterschiede aufweisen wie die beiden Menthene, um die es sich hier handelte.

### Experimentelles.

#### 3-Chlor-isoterpinolen.

50 g reines Pulegon werden allmählich unter kräftigem Schütteln zu 75 g Phosphorpentachlorid, das mit 50 ccm niedrig siedendem Petroläther überschichtet ist, hinzugegeben. Man regelt den Zufluß des Ketons so, daß die Reaktion niemals ins Stocken gerät, andererseits aber auch nicht stürmisch wird; nötigenfalls wird gekühlt.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Ann. d. Chem. **336**, 184 [1904.]

Wenn alles Pulegon zugegeben ist, schüttelt man das Gemisch noch 2—3 Stunden auf der Maschine, bis alles Pentachlorid verschwunden ist. Stärkere Kühlung oder gelinde Erwärmung während des Prozesses haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit des Endprodukts, doch sind die Ausbeuten bei der angegebenen Arbeitsweise am besten.

Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, mit Äther aufgenommen, durch mehrfaches Schütteln mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung oder Natronlauge gereinigt und nach dem Absieden des Äthers im Vakuum rektifiziert.

Das rohe Chlorid war regelmäßig durch höher siedende Produkte verunreinigt und ging inkonstant über. Man fing gewöhnlich zunächst alles auf, was unter einem Druck von 17—18 mm bis etwa 100° übergang. Das Gewicht dieser Fraktion pflegte 50—60 % des angewandten Ketons zu betragen. Durch wiederholte Destillation gewann man dann Produkte — etwa 45—50 % des Ausgangsmaterials — die innerhalb 4—6 Graden übergangen und für die Reduktion verwendet wurden.

An einer Reihe besonders sorgfältig gereinigter Präparate wurden folgende Konstanten bestimmt.

I. Sdp. <sub>17</sub> = 83—84° $d_4^{16.9} = 0.8909$ .			
$n_C^{19.8} = 1.48688$	$n_D^{19.8} = 1.49032$	$n_F^{19.8} = 1.49383$	$n_G^{19.8} = 1.50614$ .
II. Sdp. <sub>17</sub> = 86—88° $d_4^{17.2} = 0.9766$ .			
$n_C^{17.0} = 1.48697$	$n_D^{17.0} = 1.49069$	$n_F^{17.0} = 1.49911$	$n_G^{17.0} = 1.50641$ .
III. Sdp. <sub>18</sub> = 91—92° $d_4^{16.4} = 0.9802$ .			
$n_C^{16.7} = 1.48802$	$n_D^{16.7} = 1.49145$	$n_F^{16.7} = 1.49996$	$n_G^{16.7} = 1.50737$ .

0.2108 g Sbst.: 0.1735 g AgCl. — 0.1861 g Sbst.: 0.1539 g AgCl.

$C_{10}H_{15}Cl$ . Ber. Cl 20.6. Gef. Cl 20.4, 20.5.

Das Drehungsvermögen der einzelnen Präparate war ziemlich verschieden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

I. Sdp. <sub>16</sub> = 91—92°; $[\alpha]_D = + 108.14^\circ$ .
II. Sdp. <sub>16</sub> = 93—94°; $[\alpha]_D = + 100.86^\circ$ .
III. Sdp. <sub>14</sub> = 89—90°; $[\alpha]_D = + 111.94^\circ$ .
IV. Sdp. <sub>14</sub> = 92—93°; $[\alpha]_D = + 101.84^\circ$ .
V. Sdp. <sub>14</sub> = 90—94°; $[\alpha]_D = + 98.63^\circ$ .

Im Mittel ergibt sich aus diesen Beobachtungen das spezifische Drehungsvermögen zu  $[\alpha]_D = 104.3^\circ$ .

Reduktion. Bei allen Reduktionsversuchen löste man das Chlorid in der 10-fachen Menge absoluten Alkohols und gab darauf



allmählich das doppelte Gewicht Natrium hinzu; beispielsweise 50 g Natrium auf 25 g Chlorid. Die verschiedenen Bedingungen, unter denen die Reduktion durchgeführt wurde, sind bereits im allgemeinen Teil angegeben worden. Aus dem Reaktionsprodukt wurde der entstandene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben und dann in üblicher Weise isoliert und durch mehrfache Destillation über Natrium im Wasserstoffstrom gereinigt.

0.1291 g Sbst.: 0.4082 g CO<sub>2</sub>, 0.1526 g H<sub>2</sub>O. — 0.1118 g Sbst.: 0.3556 g CO<sub>2</sub>, 0.1269 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 87.0, H 13.0.  
Gef. » 86.2, 86.8, » 13.1, 12.7.

#### Physikalische Eigenschaften des Reduktionsprodukts.

Da sämtliche Präparate Gemische waren, wäre es zwecklos, die Einzelheiten der ausgedehnten physikalisch-chemischen Untersuchung dieser Produkte hier wiederzugeben. Nur für einige Präparate mögen zum Vergleich die Siedepunkte, spezifischen Gewichte und die Brechungsindices für H<sub>α</sub> und D angeführt werden. Die Präparate I.—III. waren bei 70° dargestellt, IV. in der Siedehitze, V. in der Kälte. Unter VI. sind die Konstanten verzeichnet, die Wallach<sup>1)</sup> am *A*<sup>4</sup>(<sup>8</sup>)-Menthen bestimmt hat; unter VII. finden sich die von Tschugaeff<sup>2)</sup> am *A*<sup>3</sup>-Menthen erhaltenen Werte.

	Siedepunkt	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>C</sub> <sup>t</sup>	n <sub>D</sub> <sup>t</sup>
I.	174—176° (757)	0.8245 (16.8°)	1.45994	1.46289
II.	174—175° (753)	0.8235 (16.5°)	1.45924	1.46219
III.	77.4—77.8° (26)	0.8260 (18.8°)	1.46195	1.46480
IV.	174—176° (745)	0.8239 (20.2°)	1.45905	1.46201
V.	175—179° (753)	0.8274 (18.4°)	1.46393	1.46718
VI.	172—174° —	0.831 (21°)	—	1.4647
VII.	168° —	0.8121 (20°)	—	1.45202

Im Mittel wurde an 9 verschiedenen Proben eine Drehung von 33° nach rechts beobachtet, woraus sich für das Kohlenwasserstoffgemisch als mittleres spezifisches Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +40^\circ$  ergibt.

#### Chemische Untersuchung des Reduktionsprodukts.

Oxydation. Zur Oxydation schüttelte man das Gemisch der Kohlenwasserstoffe (6.6 g) mit Kaliumpermanganat (10.5 g), Ätzkali (4.7 g), Eis (400 g) und Wasser (400 g) 3 Stdn. auf der Maschine.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **360**, 72 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 2481 [1902].

Ein zweiter Versuch wurde in größerer Konzentration mit der doppelten Menge Substanz angestellt, bei einem dritten doppelt so viel Permanganat angewandt.

In allen Fällen fand sich in dem mit Wasserdampf übergetriebenen Destillat Aceton in reichlicher Menge, daneben ein öliges Keton, das durch eine Verbrennung und den Schmelzpunkt seines Semicarbazons — 194° statt 197° — als 4-Methyl-cyclohexanon erkannt wurde. Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde vom Manganschlamm abfiltriert, stark eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mehrfach mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, das rasch zu einer Krystallmasse erstarrte. Nach dem Verreiben mit Benzol schmolzen die rein weißen Krystalle scharf und konstant bei 95°. Dies ist der Schmelzpunkt, den Barbier und Bouveault<sup>1)</sup> für die  $\beta$ -Methyl-adipinsäure fanden.

Eine Titration bestätigte die Formel  $C_7H_{12}O_4$  für die Säure, denn 0.0639 g Substanz verbrauchten 7.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, statt ber. 8.0 ccm.

Außerdem wurde die Identität der Säure durch Überführung in das Dianilid vom Schmp. 197—198° festgestellt.

Die Ausbeute war bei allen Versuchen recht gut, da die Säure bei der Oxydation jedes der beiden Menthene entsteht.

Bemerkenswert ist, daß sämtliche Proben der Säure sofort den angegebenen Schmelzpunkt besaßen, während ein Vergleichspräparat, das durch Oxydation von Pulegon gewonnen worden war, trotz mehrfachen Umkrystallisierens ungefähr 10° tiefer schmolz. Ähnlich niedrige Schmelzpunkttemperaturen sind von anderen Forschern beobachtet worden, wie denn überhaupt die Angaben über den Schmelzpunkt der  $\beta$ -Methyladipinsäure sehr schwanken<sup>2)</sup>.

Doch lieferte auch das Präparat aus Pulegon ein Dianilid vom richtigen Schmp. 197—198°.

Nitrosochloride. Das Gemisch der Kohlenwasserstoffe (6 Vol.) wurde mit Amylnitrit (8 Vol.) und Eisessig (14 Vol.) versetzt; dann kühlte man das Ganze stark ab und ließ konzentrierte Salzsäure (6 Vol.) zutropfen. Die Lösung färbte sich sofort prächtig blau, und bei der späteren Behandlung mit Wasserdampf ging ein blaues Öl über, das allmählich zu schwach bläulich gefärbten Krystallen erstarrte. Das Rohprodukt schmolz bei 93—94°; nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt kon-

<sup>1)</sup> Compt. rend. **122**, 673, 795 [1896].

<sup>2)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. **292**, 149 [1896].

stant bei 103—104°. Der Körper war somit das Nitrosochlorid des  $\mathcal{A}^{4(8)}$ -Menthens.

Um den anderen Bestandteil des Kohlenwasserstoff-Gemisches nachzuweisen, behandelte man bei einem zweiten Versuch, bei dem statt Amylnitrit Äthylnitrit angewandt wurde, das Einwirkungsprodukt von Nitrosylchlorid nicht mit Wasserdampf, sondern filtrierte die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle ab und wusch sie mit Methylalkohol nach. Die so gewonnene, farblose Verbindung schmolz direkt und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 143—144°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Vergleichspräparat, das aus  $\mathcal{L}^3$ -Menthen dargestellt worden war, desgleichen auch das Gemisch beider Substanzen<sup>1)</sup>.

Damit war die Anwesenheit von gewöhnlichem Menthen in dem Reduktionsprodukt nachgewiesen.

Aus der Mutterlauge schied sich noch etwas von derselben Substanz aus. Dann wurde der Rest mit Wasserdampf behandelt und, wie bei dem ersten Versuch, eine reichliche Menge des anfangs öligen, blauen  $\mathcal{L}^{4(8)}$ -Menthennitrosochlorids übergetrieben. Dabei wurde beobachtet, daß die Färbung des übergehenden Öles allmählich schwächer wurde und schließlich so gut wie vollständig verschwand. Es stellte sich heraus, daß diese schwerer flüchtige, farblose Substanz nichts anderes als das Nitrosochlorid des gewöhnlichen Menthens war, denn als man das zum Teil erstarrte Destillationsprodukt mit Methylalkohol verrieb, hinterblieb eine unscharf schmelzende,

<sup>1)</sup> Die Angaben über die Schmelzpunkte der Nitrosochloride dieses Menthens schwanken sehr. Nach v. Baeyer (diese Berichte **29**, 10 ff. [1896]) soll das von Sieker und Kremers (Amer. Chem. Journ. **14**, 291 [1892]) entdeckte Nitrosochlorid vom Schmp. 113° die monomolekulare, das von ihm dargestellte Produkt vom Schmp. 143.5° die bimolekulare Form darstellen. Da jedoch Tschugaeff (Jahresber. **1903**, 1519) für ein bei 118—119° schmelzendes Präparat das doppelte Molekulargewicht fand, dürfte dies wohl auch für die Substanz vom Schmp. 113° zutreffen. In neuerer Zeit wird der Schmelzpunkt der Verbindung gewöhnlich zu 127° oder 128° angegeben (vergl. z. B. Meyer-Jacobson, II, 937 [1901], Aschan, Chemie der alicycl. Verbindungen, S. 721 [1905], Wallach, Ann. d. Chem. **360**, 74 [1908] u. a.) Diese Schmelzpunktsangabe stammt von Urban und Kremers (Amer. Chem. Journ. **16**, 335 [1894]) her. Von den Präparaten dieses Körpers, die im Laufe der vorstehenden Untersuchung aus Menthenproben verschiedener Herkunft gewonnen wurden, schmolzen drei bei 143—144°, drei zwischen 130° und 132° und eine bei 127—128°.

Für das Molekulargewicht der Substanz vom Schmp. 143—144° wurden in Benzol die Werte 396 und 394, statt 403 (ber. für  $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONCl}]_2$ ) gefunden.

bläulich gefärbte Krystallmasse, aus der durch Umkrystallisieren aus viel heißem Methylalkohol reines, weißes, bei 143—144° schmelzendes  $\mathcal{L}^3$ -Menthen-bis-nitrosochlorid gewonnen wurde.

Auch bei anderer Gelegenheit machte sich der Umstand, daß auch dieses Nitrosochlorid mit Wasserdämpfen, wenn auch nur sehr langsam, übergeht, bemerkbar. So zeigte beispielsweise eine 5,5-prozentige benzolische Lösung des  $\mathcal{L}^4$ (<sup>6</sup>)-Menthen-nitrosochlorids vom Schmp. 103—104° eine geringe Rechtsdrehung —  $[\alpha]_D = \text{ca.} + 5^\circ$  —, während der Theorie nach diese Substanz optisch-inaktiv sein muß. Offenbar war dem Präparat noch eine geringe Menge des stark aktiven  $\mathcal{L}^2$ -Menthenderivats —  $[\alpha]_D = + 242.5^\circ$  und  $+ 230.1^\circ$  nach Tschugaeff<sup>1)</sup> — beigemischt.

#### Umwandlung des Reduktionsproduktes in $\mathcal{L}^2$ -Menthen.

5 g des Gemisches wurden 4 Stunden mit 10-prozentiger wäßriger Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht. Das in üblicher Weise isolierte und gereinigte Reaktionsprodukt lieferte ein Nitrosochlorid, das anfangs ölig und blau gefärbt war, beim Stehen jedoch farblose Krystalle abschied. Nach dem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 130—131° und erwiesen sich identisch mit dem  $\mathcal{L}^3$ -Menthen-nitrosochlorid. Aus der öligen Mutterlauge konnte mit Wasserdampf noch etwas blaues Öl abgetrieben werden, das allmählich erstarrte. Der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Produktes lag bei 103—104°.

Da somit noch etwas  $\mathcal{L}^4$ (<sup>6</sup>)-Menthen vorhanden war, wurde eine neue Probe des Kohlenwasserstoff-Gemisches 12 Stunden mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure gekocht. Das erhaltene Produkt ging unter 751 mm Druck zwischen 171° und 175° über, davon die Hauptmenge bei 171—172°. Mit Nitrosylchlorid entstand jetzt ausschließlich das  $\mathcal{L}^3$ -Menthen-nitrosochlorid vom Schmp. 132°; das Fehlen jeder Blaufärbung zeigte an, daß die Umlagerung der semicyclischen Verbindung diesmal vollständig war.

Anlagerung von Chlorwasserstoff. In eine Lösung von 5 g des Kohlenwasserstoff-Gemisches in Eisessig leitete man 2 Stunden Chlorwasserstoff ein, goß dann auf Eis, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf und destillierte es nach dem Reinigen und Trocknen im Vakuum. Ohne irgendwelche Zersetzung ging fast alles unter 100° über, und bei einer zweiten Destillation siedete unter einem Druck von 18.5 mm weit-aus der größte Teil bei 93—94°. Ein anderes Präparat siedete unter 14 mm Druck bei 86—88°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3335 [1899]; Chem. Zentralbl. 1904, I, 1347.

0.1747 g Sbst.: 0.1397 g AgCl.

$C_{10}H_{19}Cl$ . Ber. Cl 20.3. Gef. Cl 19.8.

$$d_4^{18.7} = 0.9479.$$

$$n_C^{18.8} = 1.46304; \quad n_D^{18.8} = 1.46549; \quad n_F^{18.8} = 1.47149; \quad n_{G'}^{18.8} = 1.47644.$$

		$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_{10}H_{19}Cl$	Ber.	50.62	50.98	—	—	1.25
	Gef.	50.71	50.93	51.50	51.97	1.26

Wie bereits im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, liegt in dieser Substanz das 4-Chlor-menthan vor.

Abspaltung von Salzsäure aus dem Chlorid. 12 g des eben beschriebenen Chlorids wurden mit einer Lösung von 7 g Ätzkali in 30 cem Alkohol 24 Stunden gekocht. Das völlig chlorfreie Reaktionsprodukt ging unter 765 mm Druck bei 170—172° über und gab ein farbloses Nitroschlorid vom Schmp. 130—131°, war also wiederum  $\Delta^3$ -Menthen.

Der Siedepunkt des Präparates liegt etwas hoch, denn jenes Menthen siedet nach den übereinstimmenden Angaben von verschiedenen Forschern zwischen 167° und 169°. Auch die Dichte und das Brechungsvermögen der Substanz sind ein wenig höher als von anderer Seite angegeben wird. Die zuverlässigsten früheren Bestimmungen der Dichte bei 20° haben nämlich Werte geliefert, die zwischen 0.811 und 0.814 liegen, und der Brechungsindex  $n_D^{20}$  wurde zu 1.45202 gefunden. Demgegenüber wurden an dem fraglichen Präparat folgende Werte beobachtet.

$$d_4^{19.7} = 0.8178.$$

$$n_C^{19.5} = 1.45286; \quad n_D^{19.5} = 1.45573; \quad n_F^{19.5} = 1.46248; \quad n_{G'}^{19.5} = 1.46827.$$

		$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_{10}H_{18}$	Ber.	45.34	45.64	—	—	1.27
	Gef.	45.59	45.83	46.42	46.92	1.33

Es mag daher der Substanz eine kleine Menge eines anderen Kohlenwasserstoffs beigemischt gewesen sein.

Bei dem Hauptteil der vorstehenden Untersuchung bin ich von Hrn. Dr. H. Dannehl in dankenswerter Weise unterstützt worden; eine Reihe von Kontrollversuchen hat Hr. Dr. F. von der Heyden ausgeführt.

Greifswald, Chemisches Institut.