

Untersuchung, deren Ziele, soweit sie vorauszusehen sind, die Erforschung der sicherlich noch existierenden anderen Phosphorsulfide, das Studium der bei niedrigen Temperaturen zwischen den verschiedenen Phosphorschwefelverbindungen eintretenden Reaktionen und Versuche zur Aufklärung der Konstitution der einzelnen Sulfide bilden.
Breslau, Technische Hochschule.

194. H. Rupe und J. Bürgin: Die Reduktion des Pulegensäure-Esters.

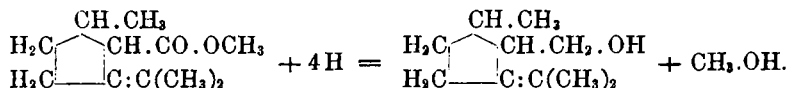
(Eingegangen am 31. März 1910.)

Vor kurzem ¹⁾ wurde mitgeteilt, daß in unserem Laboratorium Versuche angestellt worden sind, einen möglichst stark drehenden optisch aktiven primären Alkohol darzustellen. Unter anderem kamen wir so zu einem Alkohol aus der von Wallach entdeckten Pulegensäure, doch zeigte er leider nur ein sehr geringes Drehungsvermögen. Es seien nachfolgend die Darstellung und die Eigenschaften dieses Körpers beschrieben.

Pulegensäure.

Die Säure wurde im allgemeinen nach der Wallachschen Vorschrift ²⁾ gewonnen. Es wurde nur die Änderung getroffen, daß das möglichst vom Wasser befreite Pulegon-Dibromid tropfenweise zu der kochenden Lösung von Natrium in Methylalkohol gefügt wurde, dann kochte man noch 5 Stunden. Wir erhielten so aus 100 g Pulegon 60.4 g reine Pulegensäure vom Sdp. 144—146° unter 9 mm, dies sind 55 % der Theorie. Der Methylester der Säure wurde nach Wallach und Meyer ³⁾ dargestellt, Sdp. 98—101° unter 10 mm Druck, die Ausbeute läßt viel zu wünschen übrig.

Primärer Alkohol aus Pulegensäureester ⁴⁾.



Eine Lösung von 15.4 g Pulegensäure-Methylester in 55 g absolutem Äthylalkohol wurde ziemlich rasch zu 15 g Natrium-Stückchen, die sich in einem Kolben mit großem Rückflußkühler befanden, zufließen gelassen. Nach

¹⁾ Ann. d. Chem. **369**, 313 [1909].

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **289**, 337 [1896]; **300**, 259 [1898]; **327**, 125 [1903].

³⁾ Ann. d. Chem. **327**, 126 [1903].

⁴⁾ Die ersten Reduktionsversuche sind schon in unserem Laboratorium von Lichtenhan und Busolt ausgeführt worden.

beendigter Reaktion kochte man noch einige Stunden im Ölbad, bis alles Natrium verbraucht war, versetzte mit Wasser und destillierte das Reduktionsprodukt samt dem Äthyl- und Methylalkohol mit Wasserdampf über. Der unveränderte Pulegensäureester wird bei dieser Gelegenheit verseift. Das Destillat wurde nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Äther ausgezogen, der Äther mit Pottasche getrocknet.

Nach mehrfach wiederholtem Durchfraktionieren zeigte der neue Alkohol (den man vielleicht als Pulegen- oder primären Pulegylalkohol bezeichnen könnte) den Sdp. 105–105.5° unter 10.5 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 65 % der Theorie.

0.2478 g Sbst.: 0.7064 g CO₂, 0.2588 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 0.5650 g CO₂, 0.2110 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.85, H 11.77.
Gef. » 77.74, 77.84, » 11.67, 11.90.

Der neue Alkohol bildet ein ziemlich dickflüssiges, farbloses Öl. $d_{20}^D = 0.9296$. $n_{20}^D = 1.48074$. Mol.-Ref. Ber. (17°) 47.15. Gef. 47.16.

$\alpha_{20}^D = -1.59^\circ$. $[\alpha]_{20}^D = -1.70^\circ$.

Der Alkohol ist linksdrehend.

Die bei der Dampfdestillation im Destillierkolben als Natriumsalz zurückbleibende Säure wurde als ein unter 10 mm Druck bei 144–148° siedendes Öl erhalten. Da dies möglicherweise eine hydrierte Säure sein konnte, so wurden zum Vergleiche aus reiner Pulegensäure und aus der bei der Reduktion zurückgewonnenen Säure die *p*-Toluidin-Derivate dargestellt. Die Chloride (mit Phosphortrichlorid erhalten) wurden in Pyridinlösung mit *p*-Toluidin über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser versetzt, abgesogen und nach dem Waschen mit Wasser aus heißem Alkohol unter Zusatz einiger Wassertropfen umkrystallisiert. Weiße, feine Nadeln vom Schmp. 144°; beide Säuren lieferten denselben Körper. (Mischschmp. 144°.) Die Pulegensäure war also nicht hydriert worden.

Acetylesther. 10 g des Alkohols aus Pulegensäure wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht, dann wurde sogleich unter vermindertem Drucke fraktioniert. Der reine Ester siedet unter 9.5 mm Druck bei 110.5–111.5°. Ziemlich dünnflüssiges, farbloses Öl von sehr angenehmem, fruchtartigem Geruche.

0.1640 g Sbst.: 0.4417 g CO₂, 0.1551 g H₂O. — 0.1371 g Sbst.: 0.3684 g CO₂, 0.1273 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.46, H 10.21.
Gef. » 73.62, 73.27, » 10.56, 10.31.

Benzoylesther. 7 g Pulegylalkohol wurden in reinem Pyridin gelöst, dazu ließ man unter Eiskühlung 7 g Benzoylchlorid tropfen. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Öl in Äther

aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen. Der Benzoylester ist ein farbloses, zähflüssiges, geruchloses Öl; er siedet unter 9,5 mm Druck bei 186,5—187,5°.

0.1306 g Sbst.: 0.3784 g CO₂, 0.0987 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₂. Ber. C 79.07, H 8.53.

Gef. » 79.02, » 8.46.

Basel, Universitätslaboratorium.

195. S. Tanatar: Beryllium-formiate.

(Eingegangen am 11. März 1910.)

Beim Lösen des Berylliumcarbonats in überschüssiger, verdünnter oder sogar wasserfreier Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure entstehen nur basische Salze. Im Falle der Einwirkung der wasserfreien Säuren bekommt man die Salze von der Zusammensetzung Be₄OR₆. Um normale Salze zu erhalten, muß man die Salze Be₄OR₆ in zugeschmolzenen Röhren mit dem Gemische der wasserfreien Säuren mit ihren Anhydriden erhitzen. So habe ich normales Berylliumacetat¹⁾ und -propionat²⁾ dargestellt. Anders verhält sich Ameisensäure. Aus der Lösung des Berylliumcarbonats in 90-prozentiger Säure bekommt man nach Abdampfen und Trocknen bei 100—110° oder im Exsiccator das normale Formiat, das nach dem Benetzen mit Salpetersäure und Glühen 24.77, 24.61, 24.62 % Berylliumoxyd hinterläßt. Theoretisch muß der Glührückstand des Salzes Be(CHO₂)₂ 25.32 % betragen. Dasselbe Salz erhält man durch Lösung des Berylliumcarbonats in 50-prozentiger Ameisensäure. Der Gehalt an BeO wurde zu 25.55 % und 25.05 % gefunden. Normales Berylliumformiat löst sich nicht in organischen Lösungsmitteln, ebenso wenig wie normales Berylliumacetat. Erst beim langen Kochen in wäßriger Lösung wird es mehr oder minder hydrolysiert. Nach dem Abdampfen habe ich Salze bekommen, deren Berylliumgehalt zwischen den theoretischen Werten für Salze Be(CHO₂)₂ und Be₄O(CHO₂)₆ lag. Beim Erhitzen unter vermindertem Druck (30—35 mm) zersetzt sich das normale Berylliumformiat teilweise.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. (russisch) 1904, 82—86. Später hat Steinmetz (Chem. Zentralbl. 1907, II, 528) dieses Salz auf dieselbe Weise bekommen, wie ich beschrieben habe.

²⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 1907, 938; Chem. Zentralbl. 1908, I, 102.