

Der Oxydation mit wäßrigem Kaliumpermanganat unterworfen, lieferte dieses Pyrazolinderivat einestheils eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure: die 1-Phenyl-pyrazol-3.4-dicarbonssäure vom Schmp. 250—255° und andererseits Benzoesäure, welche durch den Schmelzpunkt und ihren Äthylester bestimmt wurde.

Stuttgart, Juli 1911. Laboratorium für reine und pharmazeut. Chemie der Kgl. Techn. Hochschule.

351. H. Rupe und W. Kerkovius: Tetramethyl-cycloheptatrien.

(Eingegangen am 7. August 1911.)

Vor 5 Jahren erhielten Rupe und Liechtenhan¹⁾ beim Behandeln von Carvon mit Magnesiummethyljodid einen dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Methyl-menthatrien, für welchen sie die Formel I. als die wahrscheinlichste hielten, weil die Verbindung sich mit Natrium und Amylalkohol reduzieren ließ, wie das β -Phellandren²⁾. Fast zur gleichen Zeit beschrieben auch Klages und Sommer³⁾ diesen Körper; sie erteilten ihm zuerst wegen der leichten Umlagerung in ein Benzolderivat (Methyl-cymol) die Formel II., änderten diese aber später in III. um, weil die für die molekulare Refraktion des Methyl-menthatriens gefundene, verhältnismäßig kleine Exaltation mit einer Formel unvereinbar sei, die eine konjugierte doppelte Bindung enthält. — Bei Gelegenheit einer Revision der ersten Arbeit schlossen sich Rupe und Emmerich⁴⁾ der Beweisführung von Klages vorläufig an, mit dem Vorbehalte einer nochmaligen Untersuchung des Menthatriens und seiner Konstitution.

Im Verlaufe ihrer ausgezeichneten Arbeiten über Konstitutionsbestimmung auf optischem Wege zogen Auwers und Eisenlohr⁵⁾ auch das Methyl-menthatrien zur Untersuchung heran. Sie kamen zu dem Schluß, daß bei einer Exaltation von $+0.45$ für M_D der Kohlenwasserstoff sehr wohl eine der beiden Formeln I. oder II. mit konjugierter doppelter Bindung haben könne, denn beide besitzen eine »zweifach

¹⁾ Rupe und Liechtenhan, B. 39, 1119 [1906].

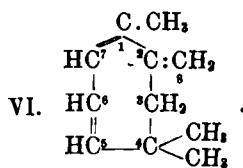
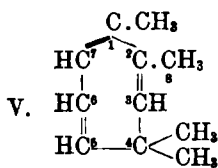
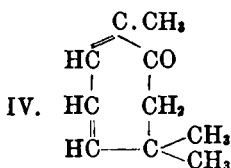
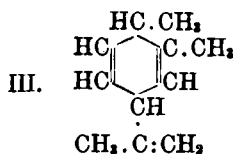
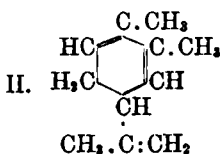
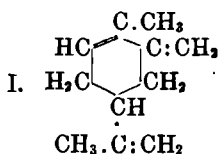
²⁾ Semmler, B. 36, 1053, 1753 [1903].

³⁾ Klages und Sommer, B. 39, 2306 [1906]; 40, 2360 [1907].

⁴⁾ Rupe und Emmerich, B. 41, 1393 [1908].

⁵⁾ Auwers und Eisenlohr, B. 43, 806, 827, 3076 [1910]; Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 65 [1910].

gestörte Konjugation, das heißt an den zentralen Kohlenstoffatomen befinden sich Alkyl-Seitenketten. Solche hydrocyclische Kohlenwasserstoffe zeigen aber nach Auwers und Eisenlohr nur eine mäßige Exaltation des Lichtbrechungsvermögens. Ein Körper von der Formel III. dagegen müßte eine ganz normale Refraktion aufweisen.



Es war schon längere Zeit unsere Absicht, die Arbeiten über das Methylmenthatrien wieder aufzunehmen; vorher aber suchten wir nach einer zweiten analogen Verbindung mit drei Doppelbindungen, aber von größerer Beständigkeit, als das Methylmenthatrien. Wir fanden eine solche in einem Kohlenwasserstoff, der sich vom Eucarvon ableitet.

Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Eucarvon IV. mußte eine Verbindung entstehen (aus dem zunächst gebildeten tertiären Alkohol), deren Konstitution von vornherein ziemlich sicher war. Sie muß die Formel V. oder VI. besitzen, da die Lückenbindungen nicht gut eine andere Lage einnehmen können. Zwischen diesen beiden Formeln kann zurzeit nicht entschieden werden. Die Verhältnisse liegen hier also einfacher und klarer als beim Methylmenthatrien. Der siebengliedrige Kohlenwasserstoff ist ein Tetramethylderivat des zuerst von Ladenburg¹⁾, dann von Willstätter²⁾ dargestellten und untersuchten Cyclo-heptatriens aus dem Suberon oder aus Tropinbasen.

Tetramethyl-cyclo-heptatrien.

Das zu diesen Versuchen benutzte Eucarvon wurde nach Wallach³⁾ dargestellt und zur Reinigung in das Semicarbazon verwandelt. Letzteres schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 186—188°. Aus dem Semicarbazon

¹⁾ Ladenburg, B. 14, 2129 [1881]; A. 217, 132.

²⁾ Willstätter, A. 317, 259 [1901].

³⁾ Wallach, A. 305, 238; 339, 104.

wurde das Keton durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Oxalsäure in Freiheit gesetzt; beim Anschütteln mit Natronlange wurde nichts aufgenommen, das Präparat enthielt also kein Carvacrol. Der Siedepunkt dieses Eucarvons lag nach mehrmaligem Fraktionieren bei 80—82° unter 10 mm Druck.

Magnesium-methyljodid bereitete man aus 70 g Jodmethyl und 10 g Magnesiumspänen (berechnet sind 49 g Jodmethyl und 8 g Magnesium; wir nahmen absichtlich einen beträchtlichen Überschuß, um wenn möglich kein unverändertes Eucarvon mehr anzutreffen). Dazu ließ man 50 g Eucarvon unter Rühren (ohne Rühren verläuft die Reaktion viel träger) eintropfen; der Äther blieb bis zum Schluß im lebhaften Sieden. Man kocht noch eine Stunde unter Rückfluß, und läßt über Nacht stehen. Zersetzt wurde durch vorsichtiges Zufügen von 10-prozentiger Schwefelsäure unter guter Eiskühlung, die Ätherlösung trocknete man über Pottasche. War der Äther, was häufiger vorkam, durch Jod rot gefärbt, so wurde er erst mit Natriumbisulfit durchgeschüttelt bis zur Entfärbung. Wenn nun der Äther auf dem Wasserbade fast vollständig abdestilliert war, so konnte man plötzlich eine Abspaltung von Wasser beobachten, der Kolbeninhalt trübte sich, und es schied sich reichlich Wassertropfen aus, so daß beim Arbeiten mit größeren Mengen noch einmal in Äther aufgenommen und mit Pottasche getrocknet werden mußte. Der sehr unbeständige, bei der Synthese zunächst entstandene tertiäre Alkohol spaltete also schon bei Wasserbad-Temperatur Wasser ab, um in das Cycloheptatrien überzugehen¹⁾.

Der rohe Kohlenwasserstoff kochte unter 10 mm Druck bei 60° bis ungefähr 90°, die Hauptmenge von 65—74°. Nach unseren beim Carvon gemachten Erfahrungen hätte der Körper noch ein durch Anlagerung von Magnesiummethyljodid an die Doppelbindungen des Eucarvons entstandenes Keton enthalten können, zur Reinigung behandelten wir deshalb mit Semicarbazid in alkoholischer Lösung und ließen einige Tage damit stehen. Dann wurden Alkohol und Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand im Kolben aber wurde eingedampft und untersucht. Neben etwas Hydrazodicarbonamid war aber nur eine minimale Spur von Eucarvon-semicarbazon

¹⁾ Auwers und Müller (B. 44, 1597 [1911]) weisen darauf hin, daß ein und derselbe tertiäre, nach Grignard dargestellte Alkohol, sich oft ganz verschieden verhalten kann, was die Abspaltung von Wasser betrifft. Wir haben diese Beobachtung ebenfalls schon mehrfach gemacht; sie gilt für den hier beschriebenen, besonders auch für den aus Pulegon und Magnesiummethylbromid erhaltenen Körper. Beim tertiären Alkohol aus Eucarvon erfolgt die Wasserabspaltung bei Wasserbad-Temperatur nur dann, wenn die Ätherlösung nach der Synthese über Nacht gestanden hatte.

nachzuweisen; die unten beschriebenen Ketone bilden sich offenbar nicht, wenn man die Synthese des Kohlenwasserstoffes so ausführt, daß man Eucarvon auf zuerst dargestelltes Magnesiummethyljodid einwirken läßt.

Den durch Behandeln mit Semicarbazid gereinigten Körper unterwarfen wir einer sorgfältigen Fraktionierung unter vermindertem Druck aus einem Claisen-Kolben, dessen eines Ansatzrohr mit Glasperlen gefüllt war; die letzten beiden Destillationen wurden über Natrium ausgeführt. Das reine Tetramethyl-cyclo-heptatrien soll schließlich unter 11 mm Druck von 67—68° (Analysensubstanz von 67—67.5°).

0.1250 g Sbst.: 0.4084 g CO₂, 0.1220 g H₂O.

C₁₁H₁₆. Ber. C 89.12, H 10.88.

Gef. » 89.11, » 10.92.

Die Substanz bildet ein farbloses, leicht bewegliches Öl von eigentümlichem, zuerst an Campher, dann an Cajeputöl (wie das Methylmenthatrien) erinnerndem Geruch.

In einem Falle, als wir nach vollendeter Synthese nicht über Nacht stehen ließen, sondern die ätherische Lösung gleich weiter verarbeiteten, erhielten wir ein Öl, das der Hauptmenge nach unter 12 mm von 90—99° übergang, es war zweifellos der aus Eucarvon und Magnesiummethyljodid zuerst entstandene tertiäre Alkohol. Er scheint, wie eine zweite Destillation zeigte, unter 11 mm bei 96—97° zu siedend; aber wir konnten ihn nicht rein erhalten, denn bei jeder nachfolgenden Destillation ging der Siedepunkt herunter, da sich Wasser abspaltete. Aber ebensowenig ließ sich daraus durch Destillation allein — auch nicht unter gewöhnlichem Druck — der Kohlenwasserstoff rein gewinnen. Deshalb kochte man 10 Minuten lang mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat, goß in Wasser, neutralisierte mit Natronlauge unter Eiskühlung und ätherte aus. Der größte Teil der Substanz kochte jetzt unter 11 mm bei 67—68°, es war reiner Kohlenwasserstoff.

0.1245 g Sbst.: 0.4075 g CO₂, 0.1234 g H₂O.

C₁₁H₁₆. Ber. C 89.12, H 10.88.

Gef. » 89.27, » 11.09.

Die Untersuchung der physikalischen Konstanten ergab Folgendes:

$d_{20} = 0.8687$, $n_{20}^D = 1.50660$. M_D ber. 49.37, gef. 50.70. $EM_D = 1.33$, $E\mathcal{E}_D = 0.90$ ¹⁾.

Die Exaltation von $E\mathcal{E} = +0.9$ ist gerade diejenige, welche für ein Paar konjugierter Doppelbindungen mit einer Seitenkette an einem der endständigen Kohlenstoffatome beobachtet wird. Nun hat aber

¹⁾ Vergl. Auwers u. Eisenlohr, B. 43, 809 [1910]. Den Atomrefraktionen sind die von Eisenlohr, Z. phys. Chem. 75, 585 [1910], neu berechneten Zahlen zu Grunde gelegt.

das Tetramethyl-cycloheptatrien 3 fortlaufend konjugierte Doppelbindungen, sowohl in Formel V als in VI (vergl. oben), man sollte demnach hier eine bedeutend stärkere Exaltation erwarten. Daß dies nicht der Fall ist, scheint uns ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Annahme von Auwers und Eisenlohr zu sein, daß zentrale Störungen (Seitenketten) die optische Anomalie einer konjugierten Bindung teilweise oder ganz zum Verschwinden bringen können. Denn das zweite Paar der Doppelbindungen ($\Delta^{1,7}$ und $\Delta^{2,8}$ oder $\Delta^{2,8}$) besitzt 2 Seitenketten an den zentralen Kohlenstoffatomen, so daß offenbar die optische Anomalie dieser Konjugation vollständig verschwunden ist, und nur die des Paares $\Delta^{1,7}$ und $\Delta^{6,5}$ zur Geltung kommt, das keine zentrale Störung aufweist¹⁾.

Nachdem das Präparat einen Monat in einem zugeschmolzenen Kölbchen im Dunkeln gestanden hatte, wurde es, nach einmaliger Destillation über Natrium nochmals untersucht.

Sdp. 11 mm = 67–68°, $n_{20}^D = 1.50627$. Der Siedepunkt war also unverändert, das Brechungsvermögen unbedeutend zurückgegangen.

Dihydrobromid des Tetramethyl-cycloheptatriens. 3 g des Kohlenwasserstoffs übergossen wir unter guter Eiskühlung mit der dreifachen Menge bei 0° gesättigten Eisessig-Bromwasserstoffs und ließen über Nacht stehen. Die Flüssigkeit hatte sich sogleich in 2 Schichten getrennt, wir schüttelten deshalb noch 4 Stunden auf der Maschine. Dann goß man auf Eis, zog das ausgefällte Öl mit Äther aus, schüttelte mit Kaliumbicarbonatlösung durch und trocknete über geglühtem Bittersalz. Der Äther wurde dann so weit als möglich im Vakuum verdunstet. Die Analysenzahlen, die für das nicht durch Destillation gereinigte, dunkel olivfarbige Öl (das vermutlich noch etwas Äther und Feuchtigkeit enthält) genügend stimmen, lassen keinen Zweifel übrig, daß ein Dihydrobromid vorliegt.

0.2748 g Sbst.: 0.3141 g AgBr. — 0.2153 g Sbst.: 0.2470 g AgBr.

$C_{11}H_{18}Br_2$. Ber. Br 50.63. Gef. 48.64, 48.82.

(Ein Monohydrobromid würde 34.93% Br verlangen.) Willstätter²⁾ erhielt bei der Einwirkung von genau 1 Mol.-Gew. Bromwasserstoff auf das Heptatrien ein Monohydrobromid, mit einem Überschuß das Dihydrobromid.

Das Methylmenthatrien von Rupe und Liechtenhan und Klages und Sommer ist, wie schon hervorgehoben, sehr unbeständig,

¹⁾ Hr. K. Auwers, den ich von unseren Ergebnissen brieflich in Kenntnis setzte, machte mich (während der Korrektur) freundlichst darauf aufmerksam, daß $E_{\mathcal{D}} = +0.9$ für eine derartige Verbindung immer noch sehr niedrig ist, auch wenn man berücksichtigt, daß die *gem.* Dimethylgruppe deprimierend wirkt. Es ist deshalb immerhin möglich, daß dieses Trien schon etwas polymerisiert war. Auch das Cycloheptatrien von Willstätter (Tropiliden) zeigt, worauf Auwers und Eisenlohr neuerdings hinweisen (J. pr. [2] 84, 62 [1911]), eine zu kleine Exaltation.

²⁾ Willstätter, l. c. 263.

es lagert sich langsam beim wiederholten Destillieren unter vermindertem Drucke, rascher unter Atmosphärendruck und sogleich beim Behandeln mit Säuren in das isomere Methylcymol von Klages um. Das Tetramethyl-cycloheptatrien ist, wie vorauszusehen war, viel beständiger. 12 g des Kohlenwasserstoffs wurden mit 12 g verdünnter Schwefelsäure von 10% und so viel Alkohol, bis in der Wärme gerade Lösung eintrat, eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten neutralisierte man mit Natronlauge und ätherte aus. Beim Destillieren gingen 6 g unter 11 mm von 68—70° über, der Rest hatte sich in ein dickes Öl verwandelt (jedenfalls kein Cymolderivat). Die physikalischen Konstanten dieses Körpers zeigen, daß er noch unverändertes oder nur sehr wenig verändertes Tetramethyl-cycloheptatrien war; ein Benzolderivat ist also jedenfalls nicht entstanden.

$d_{20} = 0.8705$. $n_D^{20} = 1.50710$. Mol.-Ref. ber. 49.37, gef. 50.64. $EM_D = 1.27$, $E\mathcal{E}_D = 0.86$.

Die Reduktion des Tetramethyl-cycloheptatriens.

Wie Rupe und Liechtenhan, sowie Rupe und Emmerich gezeigt haben, läßt sich das Methylmenthatrien mit Natrium in Amylalkohol zu einem Dihydroderivat reduzieren. Aus diesem Grunde versuchten wir die Reduktion des neuen Kohlenwasserstoffes zuerst auf dieselbe Weise.

Zu einer kochenden Lösung von 20 g der Verbindung in 60 g Amylalkohol gab man ziemlich rasch 17 g Natrium, so daß die Flüssigkeit stets im lebhaften Sieden blieb. Schließlich wurde noch etwas Amylalkohol zugefügt. Dann wurden Kohlenwasserstoff und Amylalkohol abdestilliert, zuerst bei 100 mm, dann bei 12 mm.

Zur vollständigen Entfernung des Amylalkohols mußte noch achtmal je eine Stunde mit Natrium gekocht und dann unter vermindertem Drucke abdestilliert werden. Schließlich hatte man durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure etwas Piperidin (aus dem Pyridin des Amylalkohols stammend) zu entfernen, worauf die gewaschene und getrocknete Substanz mehrfach aus einem Claisen-Kolben wie oben beschrieben über Natrium fraktioniert wurde. Doch gab der Körper bei der Analyse Zahlen, die noch auf einen Sauerstoffgehalt hinwiesen, es wurde deshalb eine Stunde unter vermindertem Drucke über Natrium gekocht, indem gleichzeitig durch die Capillare Wasserstoff in den Apparat eintrat, dann destillierte man langsam unter gewöhnlichem Drucke (Sdp. 176° unter 751 mm). Der reine Kohlenwasserstoff kocht unter 11.5 mm bei 64—64.5°; er bildet eine farblose Flüssigkeit, welche wie Limonen und Methylmenthatrien riecht.

0 1862 g Sbst.: 0.5950 g CO₂, 0.2081 g H₂O.

Ber. C₁₁H₁₈. C 88.00, H 12.00.

» C₁₁H₂₀. » 86.84, » 13.15.

Gef. » 87.15, » 12.77.

Die Analyse läßt den Schluß zu, daß bei dieser Reduktion ein Gemisch eines Dihydro- und eines Tetrahydroderivats entstand; in der Tat wird dieser Befund durch das spezifische Gewicht ¹⁾ und die optischen Eigenschaften bestätigt.

	ber. C ₁₁ H ₁₈ $\bar{2}$	Gef. I	Gef. II	ber. C ₁₁ H ₂₀ $\bar{=}$	Gef. I	Gef. II
d ₂₀	—	0.8437	0.8441	—	0.8437	0.8441
n _D ²⁰	—	1.47751	1.47790	—	1.47751	1.47790
M _D	49.86	50.29	50.33	50.33	50.96	51.00
EM _D	—	+0.43	+0.47	—	+0.63	+0.67
EΣ _D	—	+0.28	+0.32	—	+0.41	+0.45

Präparat I war 1-mal, II war 2-mal unter Atmosphärendruck über Natrium destilliert.

Im Gegensatz zum Methylmenthatrien, das auch durch zweimaliges Reduzieren mit Natrium und Amylalkohol nur ein Dihydroderivat liefert, ist hier eine beträchtliche Menge Tetrahydroderivat entstanden. Es sollte nun versucht werden, ob bei der Einwirkung von Natrium in äthylalkoholischer Lösung das reine Dihydroderivat sich bilden würde ²⁾.

¹⁾ Was die Veränderung (Abnahme) des spezifischen Gewichts von Terpen-Kohlenwasserstoffen bei der Aufnahme von 2 und 4 Wasserstoffatomen betrifft, so ergibt eine kurze Zusammenstellung:

	d ₂₀	Unterschied
Limonen (2 $\bar{=}$)	0.845	} — 0.016
Dihydrolimonen (1 $\bar{=}$)	0.829	
Phellandren (2 $\bar{=}$)	0.845	} — 0.016
Dihydrophellandren (1 $\bar{=}$)	0.829	
Methylmenthatrien (3 $\bar{=}$)	0.874	} — 0.017
Methylmenthadien (2 $\bar{=}$)	0.857	
Limonen (2 $\bar{=}$)	0.845	} — 0.032
Tetrahydrolimonen	0.813	

In diesen Beispielen beträgt die Abnahme der Dichte bei Aufnahme von 2H-Atomen also ungefähr 0.016; der Unterschied in den spezifischen Gewichten des Tetramethylcycloheptatriens und seiner Reduktionsprodukte von — 0.024 ist demnach zu groß und läßt auf die Anwesenheit von Tetrahydroprodukt schließen.

²⁾ Man vergleiche die interessanten Ausführungen von Auwers und Peters über »die Reduzierbarkeit von Systemen konjugierter Äthylenbindungen in hydroaromatischen Substanzen«. B. 43, 3111 [1910].

30 g des Tetramethyl-cycloheptatriens wurden in 200 g absolutem Äthylalkohol in üblicher Weise mit 25 g Natrium behandelt. Alkohol und Kohlenwasserstoff destillierten wir dann vom Natrium ab, indem Temperatur und Druckverminderung langsam gesteigert wurden. Der überschüssige Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert; da aber mit den Dämpfen viel Kohlenwasserstoff überging, so versetzten wir das Destillat mit Wasser, sättigten mit Kochsalz und hoben die nach einigem Stehen abgeschiedene Ölschicht ab; sie wurde mit dem Rückstand von der Alkohol-Destillation vereinigt. Das Reduktionsprodukt siedete nach mehrmaligem Fraktionieren über Natrium unter 12 mm bei 64.5—65.5°.

0.0927 g Sbst.: 0.2983 g CO₂, 0.1021 g H₂O. — 0.1404 g Sbst.: 0.4289 g CO₂, 0.1326 g H₂O.

C ₁₁ H ₁₈ .	Ber. C 88.00.	H 12.00.
C ₁₁ H ₂₀ .	Ber. » 86.84.	» 13.15.
	Gef. » 87.76, 88.22,	» 12.26, 11.85.

	ber. C ₁₁ H ₁₈ ²	Gef.	Ber. C ₁₁ H ₂₀ [—]	Gef.
d ₂₀	—	0.8491	—	0.8491
n _D ²⁰	—	1.47643	—	1.47643
M _D	49.86	49.89	50.33	50.56
EM _D	—	+0.03	—	+0.23
ES _D	—	-0.02	—	+0.14

Bei der Reduktion mit Äthylalkohol und Natrium ist also fast reines Dihydroprodukt entstanden (Tetramethyl-cyclo-heptadien); die optischen Eigenschaften stimmen vollkommen mit den für die Formel C₁₁H₁₈ überein, das spezifische Gewicht dürfte noch um eine Kleinigkeit (um ca. 0.0040) zu niedrig sein. Aus diesen Versuchen geht überzeugend hervor, daß ein Paar der konjugierten Doppelbindungen im Tetramethyl-cycloheptadien sich sehr leicht reduzieren läßt, ja daß unter Umständen sogar vier Wasserstoffatome angelagert werden. Welches von den beiden Paaren der konjugierten Äthylenbindungen in den Formeln V oder VI hier reduziert wurde, muß eine neue Untersuchung (Oxydation) zeigen.

Als wir das Verfahren zur Darstellung des Tetramethyl-cycloheptatriens ein wenig veränderten, d. h. als wir eine Mischung von Eucarvon und Jodmethyl zu Magnesium fließen ließen, erhielten wir neben dem Kohlenwasserstoff zwei merkwürdige Körper.

5.5 g Magnesiumspäne (ber. 4.8 g) wurden unter Äther mit einigen Tropfen Methyljodid aktiviert, dann kamen einige Kubikzentimeter

eines Gemisches von 30 g Eucarvon und 32 g Methyljodid (ber. 28.5 g) dazu, worauf gekocht wurde, bis die Reaktion einsetzte. Sie ging dann unter beständigem Eintropfen der Mischung ohne weitere Wärmezufuhr normal zu Ende. Die weitere Verarbeitung geschah, wie oben beschrieben; nach dem Abdestillieren des Äthers (Wasserabspaltung), wurde der Kolben über Nacht in Eis gestellt. Es hatten sich dann weiße Krystallnadeln abgeschieden; sie wurden über einem mit Asbest ausgestopften Platinconus abgesogen und auf Ton gestrichen. Das ölige Filtrat destillierte man unter vermindertem Druck. Nachdem der Kohlenwasserstoff übergegangen war, blieb ein olivbraunes, dickes Öl zurück, in dem sich beim Stehen in Eis reichlich dieselben Krystalle bildeten, die auf die gleiche Weise isoliert wurden. Die Ausbeute war recht klein, aus 160 g Eucarvon erhielten wir 11 g Rohprodukt.

Die stark campherartig riechende Substanz besteht aus zwei isomeren Körpern $C_{11}H_{18}O$; man kann sie durch 5—6-mal wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren aus einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Autobenzin vollkommen trennen.

Körper A (hochschmelzend), flache, dünne, spiegelnde, weiße Blättchen vom Schmp. 177—178°. Er ist von den beiden der schwerer lösliche, geruchlos, wie auch das andere Isomere; der campherartige Geruch des Rohprodukts rührt von einer oligen Verunreinigung her. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, schwerer löslich in heißem Benzin, leicht löslich schon in der Kälte, in Benzol und in Eisessig.

0.1468 g Sbst.: 0.4298 g CO_2 , 0.1356 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.52, H 10.84.

Gef. » 79.85, » 10.33.

Körper B (niedrig schmelzend) bildet vierkantige, spiegelnde Prismen vom Schmp. 142—143°. Er ist leichter löslich als Körper A in kochendem Alkohol und in Benzin, die Löslichkeit in Eisessig und in Benzol ist die gleiche. Beide Körper lösen sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure.

0.1604 g Sbst.: 0.4685 g CO_2 , 0.1529 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.52, H 10.84.

Gef. » 79.66, » 10.68.

Wir verdanken Hrn. Professor C. Schmidt (Basel) eine krystallographische Untersuchung der beiden Verbindungen:

1. Körper A. Monosymmetrisch. Krystalle tafelförmig nach (010), Zwillinge nach (100), Auslöschungsschiefe gegen Zwillingsnaht auf (010) ca. 30°.
2. Körper B. Prismatische Krystalle. Auslöschung parallel Längsachse = Achse größerer Elastizität. (Quadrat-, hexag. oder rhombisch.)

Die beiden Körper A und B sind ziemlich genau im Gewichtsverhältnis von 1:2 entstanden. Wie die Analysen zeigen, sind die beiden Isomeren Methyl-derivate eines Dihydro-eucarvons; sie sind entstanden, indem 1 Mol. Magnesiummethyljodid sich an die Äthylenbindungen des Eucarvons anlagerte. Eine derartige Addition ist schon von Rupe und Liechtenhan am Carvon beobachtet worden, woselbst ein Methyl-dihydrocarvon entstand; nach den Arbeiten von Kohler¹⁾, der ebenfalls am Carvon, sowie am Diphenyl-cyclohexenon eine solche Reaktion auffand, wird man annehmen können, daß eine 1.4-Addition erfolgt ist²⁾. Nun könnte man vielleicht schließen, daß die eine der beiden Verbindungen einer 1.4-, die andere einer 1.2-Addition ihre Entstehung verdankt. Aus einem unten angegebenen Grunde ziehen wir es aber bis auf weitere Untersuchung vor, die Körper als stereoisomer zu betrachten.

Der für hydrocyclische Ketone ungewöhnlich hohe Schmelzpunkt machte es wahrscheinlich, daß die Verbindungen nicht monomolekular sind, die Bestimmung des Molekelgewichtes nach der Gefrierpunktmethode in Benzollösung ergab denn auch das doppelte Molekulargewicht.

	Substanz	Benzol	Δ	Ber. f. $(C_{11}H_{18}O)_2$	Gef.
Körper A	0.2398 g	12.278 g	0.930°	332	328
„ B	0.2271 „	13.110 „	0.280°	332	299

Auch die Oxime und Semicarbazone müssen wegen des hohen Schmelzpunktes dimolekular sein.

Oxim des Körpers A. 0.4 g Hydroxylamin-chlorhydrat, in sehr wenig Wasser gelöst, wurden mit konzentriertem alkoholischem Kali bis zur alkalischen Reaktion versetzt und zu einer siedenden Lösung des Ketons in Alkohol gefügt. Man digeriert dann noch 1 Stunde auf dem Wasserbade, ohne zu kochen, läßt über Nacht stehen und wiederholt dies Verfahren dann mit der gleichen Menge Hydroxylamin. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag ab und krystallisiert aus kochendem Eisessig um. Mikroskopisch feine, weiße, kurze, flächenreiche Prismen, schwer löslich in den

¹⁾ Kohler, Am. 37, 369; C. 1907, I, 1538.

²⁾ Kohler nimmt beim Carvon eine 1.4-Addition an, die so erfolgt, daß sich Magnesiummethyljodid an die zur α -Stellung zur Ketogruppe befindliche Doppelbindung und an die C:O-Gruppe selbst anlagert. Da im Eucarvon zwei konjugierte Kohlenstoffdoppelbindungen vorliegen, so scheint es uns wahrscheinlicher zu sein, daß die Addition des CH_3MgJ an die 1.4-Stellungen dieser beiden Bindungen erfolgt.

meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel. Bei 265° zersetzt sich das Oxim unter Aufkochen.

0.1253 g Sbst.: 9.6 ccm N (26.5°, 745 mm). — 0.1440 g Sbst.: 11.0 ccm N (25°, 742 mm).

$C_{11}H_{19}ON$. Ber. N 7.73. Gef. N 8.27, 8.27¹⁾.

Das Semicarbazon des Körpers A wurde in kochender alkoholischer Lösung mit freier Semicarbazidbase unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig dargestellt. Weißes Krystallpulver vom Zersetzungspunkt 259°; nur in kochendem Eisessig löslich, wird aber dabei größtenteils in die Komponenten gespalten. Da das rohe Semicarbazon von einer kleinen Menge Hydrazodicarbonamid verunreinigt war, so wurde von einer Analyse abgesehen.

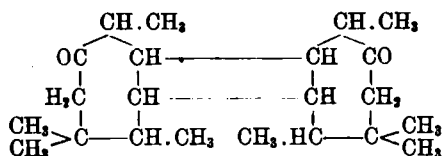
Oxim des Körpers B. Dieses Oxim wurde ebenso dargestellt, wie für das Oxim A beschrieben, nur wurde hier der Alkohol zur Hälfte abgedampft und dann erst abfiltriert. Das Reaktionsprodukt besteht aus zwei Körpern; der eine ist in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich und bildet, aus ihm umkrystallisiert, lange, dünne, vierkantige Prismen, die bei 204—205° schmelzen; er ist das von dem Körper B sich ableitende normale Oxim.

0.2223 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{11}H_{19}ON$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.49.

In kaltem Alkohol schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, in Eisessig in der Kälte ziemlich leicht löslich.

Der in Alkohol sehr schwer lösliche Teil konnte aus heißem Eisessig in feinen Krystallen vom Schmp. 265° erhalten werden; dieser Körper war, wie auch der Schmelzpunkt des Gemisches zeigte, identisch mit dem Oxim des Körpers A. Und zwar wurden aus 1 g des Körpers B einmal 0.35 g des schwer löslichen Oxims, ein anderes Mal aus 1.2 g:0.4 g davon erhalten. Zweifellos fand hier eine Umlagerung des niedrig schmelzenden in das hoch schmelzende Isomere statt. Im Gegensatz zum Encarvon, das in Eisessiglösung einen Tropfen Permanganat momentan entfärbt, tritt diese Entfärbung bei den Körpern A und B erst nach einigen Minuten ein. Man kann daraus schließen, daß diese bimolekularen Ketone keine Äthylenbindungen mehr enthalten, so daß ihnen vielleicht die folgende Formel zukommt:



Dabei ist zweimal dasselbe asymmetrische Kohlenstoffatom entstanden, so daß möglicherweise hier der Grund für die Isomerie zu suchen ist.

¹⁾ Beide Analysen stammen von zwei verschiedenen Präparaten. Der zu hoch gefundene Stickstoffgehalt ist möglicherweise auf das Vorhandensein von etwas Hydrazodicarbonamid zurückzuführen.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung läßt sich folgender Schluß ziehen auf die Konstitution des Methyl-menthatriens. Die beim Tetramethyl-cycloheptatrien gefundenen Tatsachen machen es in hohem Grade wahrscheinlich, daß im Methyl-menthatrien 2 konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind.

Basel, Universitätslaboratorium.

352. K. A. Hofmann und Oskar Ehrhart: Melamazin aus Hydrazinsalz und Dicyandiamid.

[Mitteilung aus dem Anorg. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1911.)

Zu den Arbeiten über die Diazotierungsprodukte aus Amidoguanidin und Amidotetrazolsäure mußten wir uns größere Mengen von Amidoguanidinnitrat beschaffen. Dies gelang uns in einfachster und billigster Weise durch Verwendung von Kalkstickstoff und Hydrazinsulfat, das ja von Raschig zu geringem Preis in den Handel gebracht wird.

Zur Darstellung von Amidoguanidin-nitrat auf diesem Wege wird ein Gemisch aus 100 g Kalkstickstoff (50% Calciumcyanamid) mit 400 ccm Wasser und 65 g Hydrazinsulfat unter anfänglicher Eiskühlung 12 Stunden lang auf der Mühle gemahlen. Das vom Gips abgesaugte Filtrat wird mit Salpetersäure neutralisiert und das nach dem Einengen auskristallisierende Amidoguanidinnitrat durch Umkristallisieren gereinigt: Ausbeute gegen 40 g je nach der Qualität des technischen Kalkstickstoffs. Schmelzpunkt des aus Alkohol kristallisierten Präparats 144°.

Bei Gelegenheit dieser Versuche fanden wir (Hofmann und Ehrhart), daß das aus Kalkstickstoff leicht zugängliche Dicyandiamid beim Erhitzen mit Hydrazinsalzen und auch mit freiem Hydrazin eine Reihe von Hydrazin-Abkömmlingen liefert, unter denen uns namentlich ein Melamazin,



auffiel durch die Fähigkeit, in alkalischer Lösung unter Sauerstoff-Aufnahme eine intensiv blauviolette Küpe zu liefern.

Dieses Azin erhält man durch Verreiben von 20 g Dicyandiamid mit der aus 25 g käuflichem Hydrazinhydrat beschafften Menge trocknen Hydrazinchlorhydrats und Erhitzen auf dem Sandbade, bis nach vorausgehendem Schmelzen eine starke Reaktion einsetzt, die das ein-