

Schimmer. Zerreibt man ihn fein, so gleicht er in der Farbe dem gewöhnlichen roten Handelsphosphor. Von diesem unterscheidet er sich aber in bemerkenswerter Weise durch seine kleine Dichte, die bei den von uns nach der Schwebemethode untersuchten Proben höchstens 2.115 betrug (Dichte des Handelsphosphors: 2.14—2.17). Dies muß um so auffallender erscheinen, als die Stücke, wie man unter dem Mikroskop sieht, durchaus kompakt, etwa wie Glas, sind, so daß die Dichte verkleinernde Hohlräume darin kaum vorhanden sein können, was übrigens schon der Darstellungsmethode (langsame Kondensation im Vakuum) zufolge wenig wahrscheinlich wäre.

Zwischen gekreuzten Nicols im Polarisationsmikroskop hellen die fein zerriebenen Präparate auf, und zwar die einzelnen Stücke in ihrer ganzen Ausdehnung fast gleichmäßig, so daß man sie wohl als kristallinisch betrachten muß. Auch in dieser Hinsicht weichen sie vom gewöhnlichen roten Phosphor ab, da dieser sich bei der Untersuchung im Polarisationsmikroskop immer als inhomogen erweist. Gegen die Einflüsse der Atmosphäre sind die von uns dargestellten Präparate sehr beständig. Durch siedende Natronlauge werden sie nur langsam angegriffen; mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bilden sie keine rote Lösung.

Da man hoffen darf, daß die hier beschriebenen Beobachtungen bei weiterer Verfolgung noch manche wertvolle Aufklärung über die Natur der roten Phosphormodifikationen geben werden, haben wir die experimentelle Untersuchung des Phosphors in seinen verschiedenen Formen auf breiter Grundlage in Angriff genommen. Unter anderem sollen dabei die bisher nur mangelhaft bekannten Dampfdichten, Tensionen und Bildungswärmen\* der einzelnen Modifikationen bestimmt werden.

### 195. Hans Rupe, Heinz Schobel und Erwin Abegg: Die Konstitution des 3-Methyl-pulegens (3-Methyl-menthadiens).

(Eingegangen am 9. Mai 1912.)

Vor einiger Zeit sind in unserem Laboratorium verschiedene homologe Terpen-Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Magnesiumalkylhalogeniden auf cyclische Ketone dargestellt worden<sup>1)</sup>. Mit diesem Materiale sollten die optischen Eigenschaften der ungesättigten Kohlenwasserstoffe eingehend untersucht werden, in erster Linie das

<sup>1)</sup> Rupe und Lichtenhan, B. 39, 1119 [1906]; Rupe und Emmerich, B. 41, 1393, 1750 [1908]; Rupe und Ebert, B. 41, 2067 [1908]; Rupe und Kerkovius, B. 44, 2702 [1911].

Drehungsvermögen, da die meisten dieser Substanzen optisch-aktiv sind. Dazu war aber die genaue Kenntnis der Konstitution dieser Körper unerlässlich, in verschiedenen Fällen fehlte diese aber noch. Seitdem wir im Besitze einer Ozon-Einrichtung sind, beabsichtigen wir, dieser Frage unsere Aufmerksamkeit zu schenken, um die Konstitution jener ungesättigten Terpenhomologen mit Hilfe des von Harries eingeführten und in vielen Fällen schon trefflich bewährten oxydativen Abbaues mittels Ozon festzustellen.

Der erste Körper, den wir in Arbeit nahmen, war das Homomenthon. Es ist zuerst von Grignard<sup>1)</sup> aus Menthon und Magnesiummethyljodid, dann von Zelinsky<sup>2)</sup> auf demselben Wege und schließlich von Wallach und Thölke<sup>3)</sup> aus der Menthol-essigsäure erhalten worden. Die beiden letztgenannten Forscher versuchten auch, die Konstitution der Verbindung durch Oxydation mit Permanganat aufzuklären, da hierbei kein Menthon nachgewiesen werden konnte, so nahmen sie die Formel I als die wahrscheinlichste an.

Wir stellten den Körper nach der Methode von Zelinsky dar. Leider hatten wir bei der Oxydation mit Ozon ebensowenig Erfolg wie Wallach und Thölke mit Permanganat. Wir ozonisierten in Eisessiglösung, verjagten das Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum und verkochten das rückständige Ozonid mit Wasser. Das Hauptprodukt der Reaktion war ein dickliches Öl, das die Eigenschaften eines Aldehyds besaß; doch gelang es nicht, den Körper in reinem Zustand zu erhalten, ebensowenig wie ein Oxim oder ein Semicarbazon, und bei den Versuchen, den Aldehyd zu einer Säure zu oxydieren, konnten außer Essigsäure und Ameisensäure keine wohldefinierten Substanzen erhalten werden. Jedenfalls aber besitzt der Kohlenwasserstoff, wie schon Wallach und Thölke feststellten, keine semicyclische  $C:CH_2$ -Bindung, denn sonst hätte unbedingt das leicht nachweisbare Menthon bei dieser Oxydation beobachtet werden müssen.

Mehr Erfolg hatten wir bei einem anderen Kohlenwasserstoff, der aus Pulegon mit Magnesium-methyl-halogenid entsteht. Auch er wurde zuerst von Grignard<sup>4)</sup> dargestellt, der ihm die Formel II erteilte. Später untersuchten Rupe und Emmerich<sup>5)</sup> den Körper, sie hielten die Formel III für wahrscheinlich, wenn auch noch nicht für bewiesen, da die Erhöhung der Mol.-Refraktion nur eine sehr geringfügige ist. Während die vorliegende Arbeit bereits im Gange war, brachten Auwers und Eisenlohr<sup>6)</sup> bei Anlaß ihrer ausgezeichneten Studien über Konstitution und Brechungsvermögen eine

1) Annales de l'université de Lyon 1901, 94; C. 1901, II, 624.

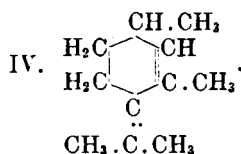
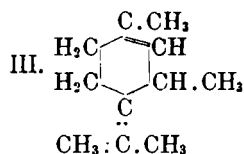
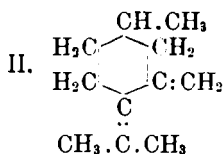
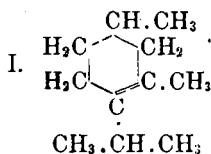
2) Zelinsky, B. 84, 3256 [1901].

3) Wallach und Thölke, A. 323, 153 [1902].

4) Grignard, l. c.    5) Rupe und Emmerich, B. 41, 1750 [1908].

6) Auwers und Eisenlohr, B. 43, 830 [1910].

neue Untersuchung dieser Substanz; sie kamen zu dem Schluß, daß sie, gemäß ihrem spektroskopischen Verhalten die Formeln II, III oder IV besitzen könne.



### 3-Methyl-pulegen oder 3-Methyl-menthadien.

Wir stellten den Kohlenwasserstoff zuerst aus Pulegon mittels Magnesiummethyljodid dar, später benutzten wir mit Vorteil Magnesiummethylbromid; es wurde von diesem ein großer Überschuß angewendet, um nach Möglichkeit alles Pulegon umzuwandeln. Das Rohprodukt wurde anfangs mit etwas Semicarbazid-Lösung behandelt, um eventuell unverändertes Pulegon entfernen zu können, da aber kein Semicarbazon dabei entstand, wurde in der Folge von dieser Arbeitsweise abgesehen<sup>1)</sup>. Der zunächst bei der Zerlegung des Additionsprodukts mit Salmiak oder mit Schwefelsäure entstehende Körper ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoff und dem tertiären Alkohol, das sich durch Destillation nicht trennen läßt. Häufig beobachtet man, daß beim Abdestillieren des (trocknen) Äthers, der das primäre Produkt enthält, Wasser abgespalten wird. Grignard bewirkte die Abspaltung des Wassers aus dem Alkohol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Rupe und Emmerich erhielten seinerzeit ein fast alkoholfreies Produkt, aus dem sie den Kohlenwasserstoff herauszufractionieren vermochten. Jetzt fanden wir es am zweckmäßigsten, das Gemisch mit dem halben Gewichte geschmolzener Oxalsäure 3 Stunden im Ölbad unter gleichzeitigem Durchleiten eines Wasserstoffstromes auf 115—120° zu erhitzen. Nach dem Erkalten versetzten wir mit Wasser, nahmen in Äther auf, wuschen mit Sodalösung und trockneten über Pottasche. Dann wurde aus dem von Willstätter empfohlenen Siede-

<sup>1)</sup> In den höher siedenden Teilen ist eine kleine Menge eines Keton (Methyl-menthon) enthalten (vergl. S. 1538).

kolben genau fraktioniert. Wir geben weiter unten die von uns und den anderen Autoren gefundenen Konstanten:

0.2186 g Sbst.: 0.6894 g CO<sub>2</sub>, 0.2332 g H<sub>2</sub>O. — 0.1878 g Sbst.: 0.6043 g CO<sub>2</sub>, 0.2038 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 87.92, H 12.08.  
Gef. » 88.02, 87.76, » 12.21, 12.24.

#### Oxydation mit Ozon.

10 g Kohlenwasserstoff in 50 ccm Eisessig wurden unter Kühlung während 10 Stunden mit 8-prozentigem Ozon behandelt, die Lösung färbt sich grünlich. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bei einer Badetemperatur von nicht mehr als 35° wurde das Ozonid, ein nicht sehr dickflüssiges, grüngelbes Öl, durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade zersetzt.

Um das Ozonid analysieren zu können, ozonisierten wir eine Probe in Chloräthyl-Lösung und verdunsteten das Lösungsmittel vollständig im Vakuum.

0.2034 g Sbst.: 0.4102 g CO<sub>2</sub>, 0.1592 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.66, H 9.09.  
C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. » » 53.65, » 7.31.  
Gef. » 55.01, » 8.69.

Die Analyse zeigt, daß ein Gemisch von viel Diozonid mit wenig Monoazonid entstanden war. Möglicherweise war auch etwas Oxoazonid neben dem normalen gebildet worden<sup>1)</sup>.

Bei der Zersetzung mit Wasser erhielt man eine stark sauer reagierende, wäßrige Lösung und ein darauf schwimmendes Öl. Die Lösung wurde mit Soda neutralisiert, worauf das Aceton mit Wasserdampf abgeblasen wurde: man konnte es im Destillat mittels Semicarbazid nachweisen (Schmp. des Semicarbazons 186°), seine Menge war aber immer eine sehr unbedeutende. Der Rückstand von der Destillation wurde angesäuert und nach dem Versetzen mit Kochsalz im Extraktionsapparate gründlich mit Äther ausgezogen. Aus dem Äther konnte eine Säure als dunkles Öl gewonnen werden, die nach mehrmaligem Fraktionieren unter 14 mm Druck bei 171° konstant überging. Aus 40 g Kohlenwasserstoff entstanden 10 g der dickflüssigen, immer etwas gelblichen Verbindung. Die Analyse zeigte jedoch, daß kein reiner Körper vorlag; in der Tat löste sich die Säure niemals vollständig in Natriumcarbonat auf, sie zersetzt sich offenbar schon etwas beim Destillieren im Vakuum. Der Körper ist eine Ketosäure; zur genaueren Charakterisierung stellten wir das Semicarbazon dar.

<sup>1)</sup> Vergl. Harries, B. 45, 936 [1912].

Dazu nahm man die Säure in überschüssiger Sodalösung auf, filtrierte von ungelösten Verunreinigungen ab, fügte Semicarbazid-Chlorhydrat dazu und ließ die Lösung, die noch alkalisch reagieren mußte, über Nacht stehen. Setzte man dann vorsichtig bis zur schwach sauren Reaktion verdünnte Salzsäure hinzu, so fiel die Semicarbazonsäure in weißen, amorphen Klümpchen aus. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet sie weiße, feine Nadelchen vom Schmp. 150°. Leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Methylalkohol löslich, unlöslich in Benzol und Ligroin.

0.1782 g Subst.: 0.3296 g CO<sub>2</sub>, 0.1294 g H<sub>2</sub>O. — 0.1684 g Subst.: 29.4 ccm N (23.5°, 742 mm). — 0.1978 g Subst.: 34.4 ccm N (22°, 748 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 50.23, H 7.90, N 19.53.

Gef. » 50.44, » 8.06, » 19.29, 1928.

Es sei noch erwähnt, daß versucht wurde, die Ketosäure durch Verwandlung in den Äthylester zu reinigen, indem die Säure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas unter Kühlung behandelt wurde. Aus 10 g Säure erhielt man aber bloß 4 g eines gelben, bei 126—130° unter 18 mm siedenden Öls: schon nach kurzem Stehen färbte es sich dunkel und nahm saure Reaktion an.

Um die Konstitution der Ketosäure aufzuklären, unterwarfen wir sie der Oxydation mit Natriumbhypobromit.

Wir lösten 5 g der Säure in Sodalösung, filtrierten von nicht sauren Verunreinigungen ab und fügten unter gutem Umschütteln im Dunklen portionsweise eiskalt gehaltene Hypobromitlösung zu, welche aus 24 g Natronlauge, 300 ccm Wasser und 18 g Brom bereitet worden war. Wenn nach längerem Schütteln überschüssiges Hypobromit nachgewiesen werden konnte, versetzten wir mit etwas Bisulfidlösung und entfernten das Bromoform durch Ätherextraktion. Dann engten wir etwas auf dem Wasserbade ein, machten sauer und extrahierten gründlich mit Äther im Extraktionsapparate. Aus dem Äther erhielten wir eine Säure, die erst nach langem Stehen allmählich krystallisierte. Wir versuchten, sie durch mehrfach wiederholtes Lösen in Benzol und Ausfällen mit Gasolin zu reinigen; da das jedoch, wie die Analyse zeigte, nicht genügte, so wurde die Verbindung durch genaues Neutralisieren mit Natronlauge und Umsetzung mit Kupferacetat in das dunkelgrüne Kupfersalz verwandelt. Die aus dem Salze gewonnene Säure krystallisierte nach dem Lösen in Benzol und Vermischen mit Gasolin bis zur Trübung in feinen, weißen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 89—90°.

0.1190 g Subst.: 0.2294 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.57, » 7.73.

Analyse und Eigenschaften des Körpers zeigen, daß  $\beta$ -Methyladipinsäure vorliegt. Wir stellten uns zum Vergleiche diese Säure

nach Harries und Neresheimer aus Pulegon mit Ozon dar, nach dem Umkrystallisieren besaß sie ebenfalls den Schmp. 89—90°, und der Schmelzpunkt des Gemisches der beiden Substanzen zeigte keine Erniedrigung.

Die oben beschriebene Ketosäure wurde ferner noch mit Salpetersäure oxydiert.

Je 2 g der Säure übergieß man mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.48 unter guter Eiskühlung. Der Kolben wurde dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bald begann eine schwache Gasentwicklung; man ließ die Temperatur (Thermometer in der Säure) bis höchstens 60° steigen, kühlte dann durch Einstellen in Eis ab und wiederholte dies so oft, bis keine Reaktion mehr zu beobachten war. Nach dem Stehen über Nacht verjagte man einen Teil der Salpetersäure durch Erwärmen auf dem Wasserbad (Ersatz des verdampfenden Wassers), neutralisierte mit Soda genau und fällte mit Kupferacetat das Kupfersalz aus. Nach gutem Auswaschen wurde die Säure daraus in Form eines dicken Öles gewonnen; nach kurzem Stehen wurde sie fest und, auf Ton gestrichen in eine Benzol-Atmosphäre gestellt, krystallinisch.

Aus Benzol, in dem der Körper viel schwerer löslich ist, als die  $\beta$ -Methyl-adipinsäure ließ er sich gut umkrystallisieren; weiße, feine Nadeln, die bei 79° schmelzen.

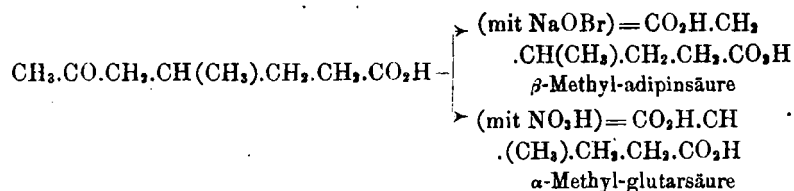
0.1320 g Sbst.: 0.2394 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 49.46, » 6.68.

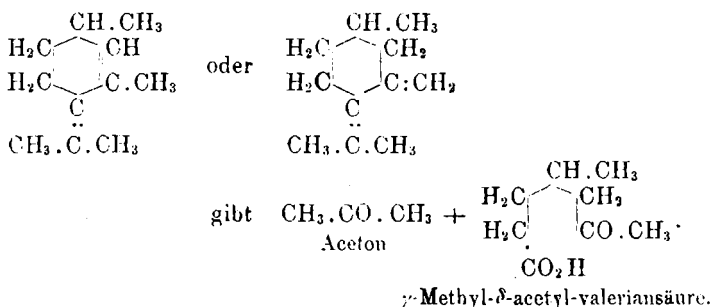
Analyse und Eigenschaften der Verbindung lassen keinen Zweifel übrig, daß  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure entstanden ist. (In der Literatur ist gewöhnlich 77—79° als Schmelzpunkt angegeben.)

Damit ist die Konstitution der Ketosäure sicher ermittelt, sie ist eine  $\gamma$ -Methyl- $\delta$ -acetyl-valeriansäure:



Leider läßt nun die Bildung der Ketosäure bei der Oxydation des Methyl-pulegens mit Ozon keinen eindeutigen Schluß auf die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes zu, weil in beiden möglichen Formeln das Kohlenstoffatom 3 mit einem Sauerstoff-Atom die Ketogruppe liefern kann. Das Merkwürdige ist nur, wie diese Oxydation zustande kommt; in beiden Formeln wird Aceton abgespalten, wobei das tertiäre

Kohlenstoffatom 4 des Ringes unter Aufnahme von  $O_2H$  in die Carboxylgruppe verwandelt wird. Ferner muß bei dieser Oxydation an die eine Seite der Doppelbindung im Ringe (an die  $CH$ - oder  $CH_2$ -Gruppe) ein Wasserstoffatom angelagert werden:



Der Vorgang ist nicht ohne Analogie, denn Harries und Neresheimer<sup>1)</sup> fanden, daß bei der Oxydation von Pulegon mit Ozon in sehr guter Ausbeute  $\beta$ -Methyl-adipinsäure entsteht. Auch hier muß neben Sauerstoff noch Wasserstoff angelagert werden; Neresheimer ist in seiner Dissertation der Ansicht, es könnten vielleicht die Wasserstoffatome des Acetons hierzu verbraucht werden; unmöglich erscheint das nicht, denn die Ausbeute an Aceton war, wie schon erwähnt, bei unseren Versuchen recht gering. Nimmt man die Elemente von einer Molekel Wasser zu Hilfe, so läßt sich die Bildung der Ketosäure, wenn man von einem Monoozonid ausgeht, formulieren, doch ist das zwecklos, denn die Säure entsteht auch aus dem Ozonid durch Destillation.

Zu diesem Zwecke war das Ozonid in Tetrachlorkohlenstofflösung dargestellt worden; nach vollständigem Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das rückständige gelbe Öl vorsichtig im Vakuum destilliert. Unter Gasentwicklung und Zurücklassung von viel Harz ging ein Öl über, welches durch sein bei  $150^\circ$  schmelzendes Semicarbazon als die oben beschriebene Ketosäure erkannt wurde. Dieselbe Säure entsteht ferner auch bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Permanganat.

100 g des Kohlenwasserstoffes vom Sdp.  $61.5-63^\circ$  unter 11 mm wurden in Portionen von 25 g unter gutem Turbinieren und unter Eiskühlung mit soviel einer 2-prozentigen Permanganatlösung allmählich versetzt, daß auf ein Mol. des Terpenes 5 Atome Sauerstoff kamen. Nach dem Abfiltrieren vom Manganschlamm (der gründlich mit heißem Wasser ausgezogen wurde) engte man die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade ein und zog die alkalische Lösung mit Äther aus, es zeigte sich aber, daß nur minimale Spuren von neutralen Substanzen gebildet worden waren. Nach dem Ansäuern extrahierte man gründlich mit Äther. Wir gewannen schließlich eine

<sup>1)</sup> Harries und Neresheimer, A. **374**, 300 [1910].

Säure, die unter 12 mm Druck bei 169° als gelbes Öl überdestillierte. Der Körper lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 150°, er war also identisch (Mischschmelzpunkt der Semicarbazone!) mit der bei der Ozon-Oxydation entstandenen Ketosäure, nur war die Ausbente bei der Permanganat-Oxydation eine viel schlechtere!).

Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Ozon in verschiedenen Lösungsmitteln bildete sich neben der in Wasser leicht löslichen Ketosäure noch ein wasserunlösliches braunes Öl. Es wurde in Äther aufgenommen, mit Soda durchgeschüttelt, zur Entfernung von noch beigemengter Säure; der Äther wurde über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Der im Äther enthaltene Körper wurde unter 20 mm Druck destilliert; zuerst ging eine kleine Menge einer farblosen Flüssigkeit bei 115–117° über, dann destillierte die Hauptmenge bei 130–140° als dickliches, gelbes, geruchloses Öl. Diese Substanz zeigt die Reaktionen eines Aldehydes: ammoniakalische Silberlösung sowie Fehlingsche Lösung werden rasch reduziert, fuchsinschweflige Säure wird gefärbt, man erhält die von Jaworsky<sup>2)</sup> angegebene Reaktion mit Mercurichlorid usw. Mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat entstand ein Semicarbazon; aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es schöne, weiße Blättchen vom Schmp. 266°.

1) Wendet man bei dieser Oxydation etwas mehr Sauerstoff an, so erhält man noch eine zweite, krystallisierende Säure. 25 g des Kohlenwasserstoffes wurden auf der Maschine mit soviel einer 4-prozentigen Permanganatlösung geschüttelt, daß auf ein Mol. Terpen 7.5 Atome Sauerstoff kamen, also mit 132 g Permanganat in 3300 ccm. Zunächst wurde wie oben beschrieben weiter verarbeitet, die rohe Säure aber wurde mit Wasserdampf behandelt zur Entfernung flüchtiger Säuren, unter welchen hauptsächlich Essigsäure nachgewiesen werden konnte; dann wurde durch Neutralisieren mit Natronlauge und Versetzen mit Kupferacetat in das Kupfersalz verwandelt. Von diesem war ein Teil in heißem Wasser löslich, der unlösliche Teil wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Säure in Äther aufgenommen. Aus dem Äther krystallisierten nach dem Verdunsten allmählich feine weiße Nadeln in sehr kleiner Menge aus; nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten sie den Schmp. 149°. Die gleiche Säure hatten früher schon Rupe und Emmerich bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Permanganat erhalten. Vier gut übereinstimmende Analysen ergaben im Mittel: 62.46% C und 9.74% H, das würde annähernd auf eine Formel  $C_9H_{16}O_3$  stimmen, welche 62.8% C und 9.3% H verlangt. Demnach läge hier eine Säure vor, die ein  $CH_3$ . mehr als die oben beschriebene Ketosäure enthält. Versuche, ein Semicarbazon darzustellen, blieben ohne Erfolg; die Menge der Substanz war leider eine so geringe, daß weitere Untersuchungen unterbleiben mußten. Aus dem in heißem Wasser leicht löslichen Kupfersalz konnten 6 g der  $\delta$ -Acetyl- $\gamma$ -methyl-valeriansäure erhalten werden. Arbeitet man mit weniger Permanganat in verdünnter Lösung und unter Eiskühlung, so erhält man nur die ölige Ketosäure.

2) Jaworsky, Fr. 35, 589.



0.1184 g Sbst.: 0.2724 g CO<sub>2</sub>, 0.1010 g H<sub>2</sub>O. — 0.1436 g Sbst.: 0.3290 g CO<sub>2</sub>, 0.1236 g H<sub>2</sub>O. — 0.1482 g Sbst.: 27.0 ccm N (19°, 737.5 mm). — 0.1604 g Sbst.: 28.8 ccm N (15°, 742 mm).

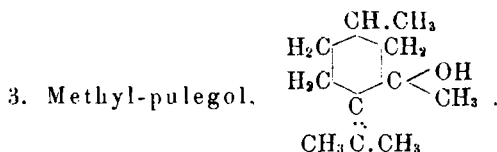
C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 62, H 9, N 19.  
Gef. » 62.75, 62.50, » 9.48, 9.56, » 20.21, 20.41.

Die Analysen ergeben eine Formel C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, demnach besäße der Aldehyd selbst die Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, der Kohlenwasserstoff hätte also bei der Oxydation nur ein Kohlenstoffatom verloren; der Aldehyd bezw. Ketoaldehyd, welcher zu erwarten gewesen wäre, müßte die Formel C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> haben. Mit Permanganat oxydiert, geht der Aldehyd in die Ketosäure über.

15 g des Aldehydes wurden mit 300 ccm Wasser und 20 g Permanganat gut geschüttelt, das Oxydationsmittel wurde fein gepulvert in Portionen von 3 g nach jeweiliger Entfärbung zugefügt. Das Filtrat vom Manganschlämme wurde wie üblich verarbeitet; man erhielt eine ölige Säure, aus welcher leicht das schöne Semicarbazon vom Schmp. 150° erhalten werden konnte. Leider ließ auch hier die geringe Menge der Verbindung eine eingehendere Untersuchung nicht zu.

Balbiano<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit mit Erfolg Pinen mit Mercuriacetat oxydiert. Es interessierte uns, die Anwendung dieses Reagens auch hier zu untersuchen.

20 g Methyl-pulegen wurden mit einer kalt gesättigten Lösung von 120 g Mercuriacetat während 4 Tagen geschüttelt; es schied sich bald ein immer dicker werdender gelber Niederschlag ab, während der Kohlenwasserstoff vollständig verschwand. Das Filtrat von der Quecksilberverbindung war ganz klar, Äther entzog ihm nur eine Spur eines Öles. Indessen entstand hier kein Mercurioacetat, sondern es lag ein Additionsprodukt des Kohlenwasserstoffes an Mercuriacetat vor, denn als die Verbindung mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die organische Komponente ausgeäthert wurde, destillierte sie unter 16 mm Druck von 63–80° über, der Hauptteil, nämlich 15 g, bei 64–66°. Es war der unveränderte Kohlenwasserstoff, eine Oxydation hatte nicht stattgefunden. Ähnliche Additionsprodukte entstehen auch mit Mercuri-chlorid- und -nitrat.



In einigen Fällen, bei sehr vorsichtigem Arbeiten, gelang es uns, den tertiären Alkohol, das 3-Methyl-pulegol, zu fassen. Man ließ Pulegon ganz langsam unter Eiskühlung zur Ätherlösung von Magnesiumbrommethyl zutropfen, so daß der Äther niemals zum Sieden kam, und zersetzte unter denselben Vorsichtsmaßregeln mit Salmiak-

<sup>1)</sup> Balbiano und Paolini, B. 35, 2994 [1902].

lösung. 40 g Pulegon lieferten ein Produkt, das von 67–101° unter 10.5 mm überdestillierte, die Hauptmenge, nämlich 21.5 g (von im ganzen 38.5 g Destillat) ging bei 93–94° über.

0.1981 g Sbst.: 0.5691 g CO<sub>2</sub>, 0.2144 g H<sub>2</sub>O. — 0.2082 g Sbst.: 0.6043 g CO<sub>2</sub>, 0.2298 g H<sub>2</sub>O. — 0.2589 g Sbst.: 0.7447 g CO<sub>2</sub>, 0.2763 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 78.50,

H 11.98.

Gef. » 78.35, 79.15, 78.44, » 12.11, 12.34, 12.93.

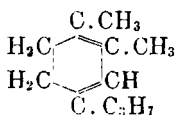
Farbloses, ziemlich leicht bewegliches, menthonartig riechendes Öl.

Die für den Kohlenwasserstoff Methyl-pulegon ermittelten Konstanten sind die folgenden, wobei zuerst die von Auwers und Eisenlohr gefundenen angeführt werden:

Siedepunkt	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	M <sub>D</sub>	M <sub>α</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β-α</sub>	M <sub>γ-α</sub>	[n] <sub>D</sub> <sup>20</sup>	
ber. f. C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> 2 . . .		49.86	49.57	50.53	51.11	0.96	1.54		Auwers u. Eisenlohr
	0.8377	50.35	50.03	51.12	51.77		1.74		
33 — 65° (11 mm)	0.8369	50.23	49.93	51.03	51.69	1.10	1.76	— 82.87°	Schobel
40 — 71° (16 »)	0.8369	50.16						— 82.10°	»
32.5 — 63.5° (11.5 »)	0.8349	50.07						— 114.30°	Abegg
32.2 — 63.2° (10.5 »)	0.8351	50.22						— 119.92°	»
31.2 — 61.9° (10.5 »)	0.8349	50.12						— 115.13°	»
Mittel . . . . .		50.16							
EM . . . . .		0.30	0.36	0.50	0.58	0.14	0.22		
EΣ . . . . .		0.20	0.23	0.33	0.38	+14%	+14%		

Aus den von uns gefundenen Zahlen geht aufs neue hervor, daß das 3-Methyl-menthadien nur eine sehr kleine Exaltation besitzt. Eine solche ist zweifellos vorhanden, aber sie ist doch so klein, daß sie an der Grenze dessen steht, was man noch als Exaltation bezeichnen kann; nur die Exaltation der Dispersion tritt etwas deutlicher hervor. Auwers und Eisenlohr sagen in ihrer Abhandlung: »Auf Grund der optischen Untersuchung läßt sich eine Entscheidung in diesem Falle überhaupt nicht treffen«, die geringe Exaltation sei auf eine dreifach gestörte Konjugation in den Formeln II und IV (siehe oben) zurückzuführen. Leider läßt uns die Bestimmung der Konstitution auf chemischem Wege hier ebenfalls im Stich, da zwischen den beiden Formeln ein endgültiger Entscheid nicht getroffen werden kann, sicher ausgeschlossen ist nur Formel III. Da für den Kohlenwasserstoff aus Menthon und Magnesiummethyljodid eine semi-cyclische Doppelbindung ausgeschlossen sein dürfte, so gewinnt Formel IV nach Analogie viel an Wahrscheinlichkeit. Es scheint aber, als ob die Angelegenheit mit der optischen Exaltation bei kon-

jugierten Doppelbindungen in cyclischen Systemen noch weiterer Klärung bedürftig sei. Es sei hier an das  $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien von Zelinsky-Harries<sup>1)</sup> erinnert, das keine Erhöhung des Brechungsvermögens, sondern nur eine solche der Dispersion (von 20 %) besitzt, dann an das Cyclooctatetraen von Willstätter und Waser<sup>2)</sup>, an das Tetramethyl-cycloheptatrien von Rupe und Kerkovius<sup>3)</sup>. Andererseits besitzt z. B. das Methyl-carvenen von Rupe und Emmerich<sup>4)</sup>, dem zweifellos die Formel



zukommt<sup>5)</sup>, für den Strahl D eine Exaltation von +1.37, obgleich hier eine der Äthylenbindungen zentral gestört ist. Zweifellos wird es Auwers und seinen Mitarbeitern gelingen, diese Dinge noch aufzuklären. Interessant ist die große Differenz in der optischen Drehung der von Schobel und von Abegg dargestellten Körper. Die ersteren sind durch Erhitzen des alkoholhaltigen Rohproduktes mit Oxalsäure, die letzteren mit Essigsäureanhydrid erhalten worden. Während das Lichtbrechungsvermögen auf die Behandlung mit Oxalsäure gar nicht reagiert, ist das empfindlichere Drehungsvermögen um ca. 30° vermindert worden.

#### Methyl-menthon (Homo-menthon).

Bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffes wurde eine beträchtliche Menge eines über 100° unter vermindertem Drucke siedenden Öles erhalten. Zur Reinigung destillierte man zunächst mit Wasserdampf; dabei blieb viel Harz zurück, während ein helles Öl überging, das in Äther aufgenommen, in üblicher Weise verarbeitet, zwischen 68° und 90° unter 14 mm Druck destillierte. Der größere Teil gieng von 68—70° über und bestand aus dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff; der kleinere, von 75—90° destillierende wurde mit den Nachläufen von der Destillation des Methylmenthadiens vom selben Siedepunkt vereinigt. Wir vermuteten zuerst darin den Alkohol; es

<sup>1)</sup> Harries, B. **45**, 809 [1912]. EM ist hier —0.07, die Exaltation der Dispersion = +20 %.

<sup>2)</sup> Willstätter und Waser, B. **41**, 3428 [1911].

<sup>3)</sup> Rupe und Kerkovius, l. c.

<sup>4)</sup> Rupe und Emmerich, B. **41**, 1751 [1908].

<sup>5)</sup> Der Körper soll jetzt auch mit Ozon behandelt werden.

zeigte sich aber, daß das Gemenge ein Keton enthält<sup>1)</sup>. Nach mehrmaligem Fraktionieren im Willstätter-Kolben siedete der Hauptteil von 94—97° unter 15 mm. Der Körper wurde mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat in das Semicarbazon verwandelt, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, glänzende, weiße Nadeln bildete vom Schmp. 186°. Die Substanz ist schwerer in Alkohol löslich als Pulegon-semicarbazon.

0.2030 g Sbst.: 34.4 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{12}H_{23}ON_3$ . Ber. N 18.66. Gef. N 18.85.

Das Semicarbazon wurde nun, mit Oxalsäure zerrieben, mit Wasserdampf behandelt, wobei das Keton als farbloses Öl überging. Es kochte sogleich konstant bei 93° unter 11 mm Druck. Klare, leicht bewegliche, stark nach Menthon riechende Flüssigkeit. (Pulegon siedet unter 11 mm bei 98°.)

0.2592 g Sbst.: 0.7442 g  $CO_2$ , 0.2760 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{20}O$ . Ber. C 78.51, H 11.98.

Gef. » 78.31, » 11.83.

$d_4^{20} = 0.9050$ ,  $n_D^{20} = 1.46420$ ,  $n_\alpha^{20} = 1.46165$ ,  $n_\beta^{20} = 1.47130$ .

Ber.  $M_D$  50.80,  $M_\alpha$  50.57,  $M_\beta$  51.36.  $M_{\beta-\alpha}$  0.79.

Gef. » 51.24, » 51.00, » 51.92, » 0.92.

EM 0.44, 0.43, 0.56, + 0.13.

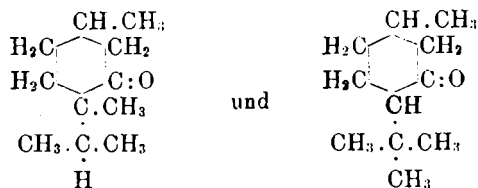
E $\mathcal{Z}$  0.26, 0.25, 0.33, + 14 %.

Die spezifische Exaltation sowie die Dispersion ist fast genau die gleiche wie für das 3-Methyl-menthadien.

Polarisation:  $\alpha_D^{20} = +3.98^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +43.98^\circ$  (im 1-dm-Rohr),

Pulegon:  $[\alpha]_D^{20} = +22.34^\circ$ ).

Für das Homo-menthon kommen zwei Konstitutionsformeln in Betracht:



denn es entstand, indem sich Magnesiummethylhalogenid an die semi-

<sup>1)</sup> Grignard (l. c.) hielt den höher siedenden Körper für unverändertes Pulegon.

<sup>2)</sup> Im Homomenthon entstand bei 4 ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, das offenbar in demselben Sinne dreht, wie das bei 1, daher die doppelt so große spezifische Drehung.

cyclische Doppelbindung des Pulegons anlagerte, worauf die Gruppe .Mg.Hal. durch .H ersetzt wurde. Eine Oxydation mit Permanganat unterblieb teils aus Materialmangel, teils weil in beiden Fällen voraussichtlich  $\beta$ -Methyl-adipinsäure entstanden wäre.

Basel. Universitätslaboratorium.

### 196. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXIII.

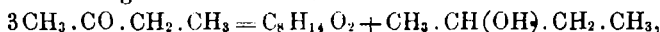
(Eingegangen am 9. Mai 1912.)

#### *Verhalten des Methyl-äthyl-ketons.*

In unserer XIX. Mitteilung<sup>1)</sup> bemerkten wir kurz, daß das Methyl-äthylketon in methyl- und äthylalkoholischer Lösung ein vom Aceton durchaus verschiedenes Verhalten gegenüber dem Lichte aufweist. Wie wir damals zeigten, lagert sich das Aceton an die beiden Alkohole an, um die entsprechenden Glykole, das Isobutylene- und das Trimethyläthylen-glykol zu bilden; gleichzeitig wird es aber auch reduziert zu Isopropylalkohol; die hierbei entstehenden Aldehyde, der Formaldehyd und der Acetaldehyd, kondensieren sich ihrerseits wieder mit den entsprechenden Alkoholen und geben so Veranlassung zur Bildung des Äthylen- und Dimethyläthylen-glykols. Bei der Anwendung von Methyl-äthyl-keton an Stelle des Acetons ließ sich mit aller Wahrscheinlichkeit ein ähnlicher Reaktionsvorgang erwarten. Statt dessen waren jedoch alle unsere Bemühungen, die Gegenwart eines Glykols aufzufinden, bisher vergebens.

Aus diesem Grunde haben wir nun die Untersuchung wieder von neuem aufgenommen; diese führte uns zu einem ganz unerwarteten und sehr bemerkenswerten Resultate. Unsere einschlägigen Studien sind allerdings noch nicht erschöpfend und bedürfen einer weiteren Ausdehnung, immerhin glauben wir aber schon in der Lage zu sein, uns bezüglich der Natur des Hauptreaktionsprodukts äußern zu können.

Das Methyl-äthyl-keton kondensiert sich im Lichte mit sich selbst, ganz unabhängig von der Gegenwart der Alkohole, unter Bildung eines Diketons; durch Reduktion entsteht gleichzeitig sekundärer Butylalkohol. Die statthabende Reaktion ließe sich etwa in folgender Weise ausdrücken:



<sup>1)</sup> B. 44, 1288 [1911].