

55. Eug. Grandmougin:

Bemerkung zu den halogen-substituierten Anthranilsäuren.

(Eingegangen am 20. Januar 1914.)

Vor kurzem berichteten R. Lesser und R. Weiß in ihrer Abhandlung über halogen-substituierte Phthalsäuren und Anthranilsäuren¹⁾, daß sie gewisse Angaben von Dorsch²⁾ bezüglich der Tribrom- und Tetrabrom-anthranilsäure nicht bestätigen konnten.

Da ich selbst mit meinen Mitarbeitern P. Seyder und G. Heusner mit der Herstellung von substituierten Anthranilsäuren als Zwischenprodukte für substituierte Indigo beschäftigt bin, gestatte ich mir, die Beobachtung der beiden Verfasser zu bestätigen. Es ist für mich ohne Zweifel, daß Dorsch nichts anderes als Tribrom-anilin in Händen hatte, wie aus sämtlichen Eigenschaften der Substanzen (Schmelzpunkt, Sublimierbarkeit, Analyse usw.) gefolgert werden kann.

Es sind daher die Tri- und Tetrabrom-anthranilsäuren von Dorsch, die merkwürdigerweise, trotz des auffallend tiefen Schmelzpunktes in die Handbücher übergegangen sind, in Übereinstimmung mit R. Lesser und R. Weiß aus der Literatur zu streichen.

Meine Mitteilung bezweckte bloß, auf diese Tatsache aufmerksam zu machen.

Mülhausen i. E., Organ. Labor. der Höh. Städt. Chemieschule.

56. F. W. Semmler und J. Feldstein:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über Nopinan, β -Dihydro-limonen und Caran.)

(Eingegangen am 24. Januar 1914.)

Von den gesättigten Kohlenwasserstoffen waren bisher in der Terpenchemie besonders bekannt: Pinan, Camphan, Tanacetan; von den partiell gesättigten kennen wir: Dihydro-terpinolen, α -Dihydro-limonen, das in der Seitenkette gesättigt ist³⁾, usw.

Um einen Einblick in gewisse physikalische Berechnungen einzelner isomerer Verbindungen in der Sesquiterpenreihe zu gewinnen, und um alsdann Schlüsse für die Konstitution zu ziehen, war es nötig, einige andre Grundkohlenwasserstoffe der Terpenreihe darzustellen und zu vergleichen. Aus diesem Grunde fehlten uns z. B. zu einem

¹⁾ B. 46, 3937 [1913].

²⁾ J. pr. [2] 33, 32 [1886].

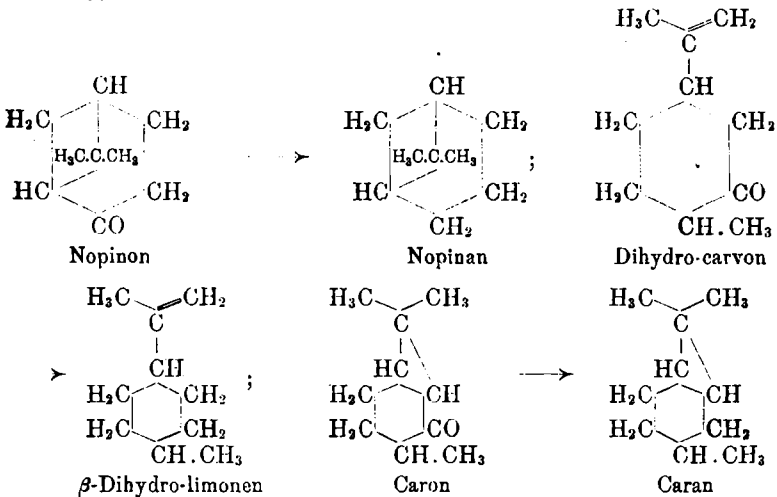
³⁾ F. W. Semmler, B. 35, 1035 [1902].

Vergleich der Daten das Nopinan, das im Kern gesättigte β -Dihydro-limonen und das Caran. Dieser Grundkohlenwasserstoff ist sehr interessant wegen seiner physikalischen Daten, besonders wegen seiner hohen Molekularrefraktion und Molekulardispersion.

Um diese Eigenschaften mit Eigenschaften anderer Kohlenwasserstoffe zu vergleichen, bringen wir weiter unten eine Tabelle der Molekularrefractionen und Dispersionen.

Zur Darstellung der drei oben genannten Körper wendeten wir die Methode nach Wolff¹⁾ an und gingen von den zugehörigen Ketonen Nopinon, Dihydro-carvon und Caron aus.

Aus diesen Ketonen stellten wir durch Erhitzen in der Bombe mit Hydrazinhydrat die Hydrazone dar und führten dann die letzteren durch Erhitzen in der Bombe mit Natriumäthylat in die Kohlenwasserstoffe über:



Nach derselben Methode haben wir auch das Dihydro-terpinolen mit der semicyclischen Doppelbindung aus Pulegon und das Tanacetan aus Tanaceton dargestellt²⁾.

Experimentelles.

Darstellung des Nopinans, C_9H_{16} .

7 g Nopinon (geliefert von der Firma Schimmel & Co.), welches folgende Daten zeigte: $d_{21}^{22} = 0.9782$, $n_D = 1.47888$, wurden mit 3.5 g

¹⁾ Wolff, A. 394, 94.

²⁾ Die ausführliche Arbeit über diese Resultate wird an anderer Stelle erscheinen.
Der Verfasser.

Hydrazinhydrat in der Bombe auf 180—190° 10 Stunden erhitzt. Das feste Hydrazon wurde auf dem Tonteller abgepreßt und aus Essigäther umkrystallisiert. Es zeigte den Schmp. 42—43°.

Die Ausbeute an Nopinonhydrazon betrug 4.5 g.

0.1077 g Sbst.: 17.1 ccm N (21°, 751 mm).

$C_9H_{16}N_2$. Ber. N 18.42. Gef. N 17.95.

4 g des reinen Hydrazons wurden mit 5 g absolutem Alkohol und 0.4 g Natrium in der Bombe auf 180—190° 12 Stunden erhitzt. Das Nopinan wurde sodann mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, der Äther getrocknet, abgedampft und der Kohlenwasserstoff destilliert; die Ausbeute betrug 1.5 g.

Nach dem Kochen über Natriummetall zeigte das Nopinan folgende Daten: $Sdp_{747} = 149^\circ$, $d_{22}^{22} = 0.8611$, $n_D = 1.46141$, $\alpha_D = \pm 0$.

C_9H_{16} Mol.-Ref. Ber. 39.32. Gef. 39.42.

0.1004 g Sbst.: 0.3219 g CO_2 , 0.1181 g H_2O .

C_9H_{16} . Ber. C 87.09, H 12.9.

Gef. \gg 87.38, \gg 13.07.

Darstellung des β -Dihydro-limonens, $C_{10}H_{18}$.

10 g Dihydro-carvon (selbst dargestellt), welches folgende Daten zeigte: $Sdp_{23} = 112-114^\circ$, $d_{21}^{22} = 0.9275$, $n_D = 1.47163$, $\alpha_D = -16^\circ$, wurden mit 5 g Hydrazinhydrat in der Bombe auf 175° 10 Stunden erhitzt. Da sich das Hydrazon bei einer Probe beim Destillieren im Vakuum zersetzte, so wurde es nur mit Soda getrocknet und mit 9 g absolutem Alkohol und 0.8 g Natrium in der Bombe 12 Stunden auf 180—190° erhitzt.

Das β -Dihydro-limonen wurde sodann mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, der Äther getrocknet, abgedampft und der Kohlenwasserstoff destilliert. Die Ausbeute betrug 1.5 g.

Nach dem Kochen mit Natriummetall zeigte das β -Dihydro-limonen folgende Daten: $Sdp_{750} = 168-169^\circ$, $d_{16}^{21} = 0.8217$, $n_D = 1.45673$, $\alpha_D = \pm 0$.

$C_{10}H_{18}$ Mol.-Ref. Ber. 45.725. Gef. 45.71.

0.1004 g Sbst.: 0.3202 g CO_2 , 0.1177 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.04.

Gef. \gg 86.98, \gg 13.03.

Darstellung des Carans, $C_{10}H_{18}$.

10 g Caron (selbst dargestellt), welches folgende Daten zeigte: $Sdp_{10} = 92-93^\circ$, $d_{16}^{20} = 0.9502$, $n_D = 1.47889$, $\alpha_D = +102^\circ$, wurden mit 5 g Hydrazinhydrat in der Bombe 7 Stunden auf 145° erhitzt. Um eine Zersetzung zu vermeiden, wurde das Caronhydrazon nicht

krystallisiert, sondern nur mit Soda getrocknet und mit 10 g absolutem Alkohol und 1 g Natrium in der Bombe 10 Stunden auf 145° erhitzt. Bei diesen beiden Reaktionen wurde die Temperatur viel niedriger gehalten, da Umlagerungen des Carons in Carvenon und des Carans in Δ^3 -Menthen stattfinden konnten.

Das Caran wurde sodann mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, der Äther getrocknet, abgedampft und der Kohlenwasserstoff im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug ca. 2 g.

Nach dem Kochen im Vakuum über Natriummetall zeigte das Caran folgende Daten: Sdp₉ = 49—50°, $d_{20}^{20} = 0.8381$, $n_D = 1.45823$, $\alpha_D = -34^\circ$.

$C_{10}H_{18}$. Mol.-Ref. Ber. 44.02. Gef. 44.95.

0.0911 g Sbst.: 0.2906 g CO₂, 0.1070 g H₂O.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.04.

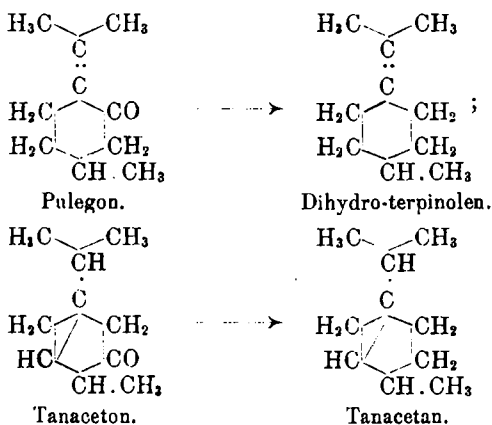
Gef. » 87.00, » 13.04.

Um einen Beweis zu liefern, daß das Caran vollständig gesättigt ist, hydrierten wir es in ätherischer Lösung 2 Stunden mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz. In dieser Zeit wurde keine Wasserstoffabsorption bemerkt, und der wiedergewonnene Kohlenwasserstoff zeigte genau dieselben Daten wie obiges Caran.

Es wurde dann noch versucht, das Caran bei gewöhnlichem Druck zu destillieren; es siedete bei 750 mm Druck bei 165—166° unter geringer Umlagerung (vermutlich in Δ^3 -Menthen).

Darstellung des Dihydro-terpinolens, $C_{10}H_{18}$ und Tanacetans, $C_{10}H_{18}$.

Genau wie oben beim Nopinan beschrieben, wurden das Dihydro-terpinolen und Tanacetan dargestellt:



Das Pulegon (geliefert von Schimmel & Co.) hatte folgende Daten: $d_{21}^{21} = 0.9350$, $n_D = 1.48627$.

Das Pulegon-hydrazon ließ sich im Vakuum destillieren und zeigte: $Sdp_{20} = 129-131^\circ$, $d_{21}^{22} = 0.9563$, $n_D = 1.49261$.

Das reine Dihydro-terpinolen zeigte folgende Daten: $Sdp_{74.8} = 169-170^\circ$, $d_{21}^{22} = 0.8189$, $n = 1.45823$.

$C_{10}H_{18}$. Mol.-Ref. Ber. 45.72. Gef. 46.00.

0.1010 g Sbst.: 0.3229 g CO_2 , 0.1194 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.04.

Gef. » 86.90, » 13.13.

Das Tanaceton (geliefert von Schimmel & Co.) hatte: $d_{21}^{20} = 0.9158$, $n_D = 1.45323$.

Das Tanaceton-hydrazon ließ sich auch im Vakuum destillieren und zeigte: $Sdp_{18} = 128-129^\circ$, $d_{21}^{20} = 0.9502$, $n_D = 1.4965$.

Das reine Tanacetan zeigte folgende Daten: $Sdp_{74.7} = 156-157^\circ$, $d_{21}^{22} = 0.8158$, $n_D = 1.44121$.

$C_{10}H_{18}$. Mol.-Ref. Ber. 44.02. Gef. 44.69.

0.1016 g Sbst.: 0.3232 g CO_2 , 0.1198 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.04.

Gef. » 86.76, » 13.10.

Vergleichstabelle
der Molekularrefraktionen und Molekulardispersionen von β -Dihydro-limonen,
Dihydro-terpinolen, Tanacetan und Caran.

β -Dihydro-limonen.				
	M_D	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	45.71	45.55	46.36	0.81
Ber.	45.72	45.47	46.27	0.80
$E\Sigma$	-0.01	+0.08	+0.09	+0.01 (1%)
Dihydro-terpinolen.				
	M_D	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	46.00	45.79	46.62	0.83
Ber.	45.72	45.47	46.27	0.80
$E\Sigma$	+0.28	+0.32	+0.35	+0.03 (3%)
Tanacetan.				
	M_D	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	44.69	44.45	45.17	0.72
Ber.	44.02	43.79	44.45	0.66
$E\Sigma$	+0.67	+0.66	+0.72	+0.06 (9%)
Caran.				
	M_D	M_α	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	44.95	44.72	45.45	0.73
Ber.	44.02	43.79	44.45	0.66
$E\Sigma$	+0.93	+0.93	+1.00	+0.07 (10%)

Aus dieser Tabelle sieht man, wie die Exaltationen, angefangen vom β -Dihydro-limonen, welches eine doppelte Bindung in der Seitenkette hat, bis zum Caran, das einen Dreiring am Sechsring hat, allmählich steigen. Die größte Molekularrefraktion und Molekulardispersion besitzt das letzte Molekül. Für das Tanacetan, das einen Dreiring am Fünfring hat, ergibt sich schon ein Inkrement von 0.67 (D-Linie), für das Caran aber ein größeres von 0.93. Etwa dasselbe Inkrement wurde beim Caron beobachtet (ca. 0.85).

Die Wichtigkeit der Darstellung des Carans ergibt sich auch daraus, daß wir jetzt imstande sind, mit größerer Beweiskraft folgenden Schluß zu ziehen:

Die Inkremente, welche bei Molekülen mit Dreiringen beobachtet werden, sind nicht auf die Nachbarstellung einer Keto- oder andren Gruppe, wie es früher angenommen wurde, sondern auf den Dreiring selbst zurückzuführen.

Breslau, Technische Hochschule, Ende Januar 1914.

57. Guido Goldschmiedt: Bemerkungen zur »Notiz zur Methoxyl-Bestimmung« von R. I. Manning und M. Nierenstein.

[Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.]

(Eingegangen am 26. Januar 1914.)

Zu der im Titel genannten, S. 3983 dieser Berichte 46 [1913], veröffentlichten »Notiz« möchte ich nachstehende Bemerkungen machen: Die Autoren behaupten, die Anwendung eines Zusatzes von Essigsäure-anhydrid, welcher zuerst von Herzig¹⁾ für jene Fälle empfohlen worden ist, in welchen zu kleine Methoxylzahlen erhalten werden, sei unzulässig, weil Essigsäureanhydrid allein mit Jodwasserstoff gekocht, »wägbare Jodsilbermengen« liefere.

Zur Erhärtung dieser Behauptung wird das Ergebnis zweier Blindversuche mitgeteilt, wonach, wenn ich die etwas unklare Ausdrucksweise nicht mißverstanden habe, nach 4-mal 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem, also im ganzen 6-stündigem Kochen der vorschriftsmäßigen Mengen »Essigsäureanhydrid« und »Jodwasserstoff (Zeisel)« 0.0794 g. bzw. 0.0565 g Jodsilber zur Wägung gebracht werden konnten.

Auf Grund reicher Erfahrungen auf diesem Gebiete bin ich in der Lage, den Beobachtungen der Autoren auf das Entschiedenste widersprechen zu können, d. h. zu erklären, daß reines Essigsäure-

¹⁾ M. 9, 544 [1888].