Über die Einzelheiten der Durchführung vgl. unter a

	Substanz	Zeit Std.	Gefunden			
	g		AgBr + AgCl g	AgCl g	Br Proz.	Cl Proz.
I	0,4846	1/60	0,2418	0,1918	18,55	1,56
	0,4702	24	0,2316	0,1846	17,97	1,74
	0,4414	48	0,2196	0,1758	17,84	1,94
II	0,5100	1/60	0,2560	0,2034	18,54	1,64
	0,5070	24	0,2486	0,1980	17,94	1,70

Über das Δ^3 -Menthenol(8) und das $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien;

von W. H. Perkin jun. und O. Wallach.

(Eingelaufen am 19. Mai 1910.)

Je weiter die Forschung auf dem Gebiet der hydroaromatischen Verbindungen fortgeschritten ist, um so mehr hat sich herausgestellt, wie große Schwierigkeiten es bereitet, manche Verbindungen und namentlich die ungesättigten *Kohlenwasserstoffe*, welche dieser Gruppe zugehören, im Zustand absoluter Reinheit und Einheitlichkeit zu isolieren. Für die *chemische* Charakteristik der Substanzen bildet allerdings die Anwesenheit eventuell selbst erheblicher Beimengungen oft nur ein geringfügiges Hindernis. Man kann z. B. α -Terpinen (= $\Delta^{1,3}$ -p-Dihydrocymol = $\Delta^{1,3}$ -Menthadien) auf Grund der Darstellung seines Nitrosits oder des oxydativen Abbaus zu $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\alpha\alpha'$ -methylisopropyladipinsäure jetzt mit größter Sicherheit nachweisen, obgleich es bisher noch nicht gelungen ist, den Kohlenwasserstoff rein zu iso-

lieren. Man kann ebenso die Entstehung von Dipenten bei einer Reaktion mit Leichtigkeit erkennen, obgleich man noch keinen Weg kennt, synthetisches Dipenten ganz frei von Isomeren oder von sauerstoffhaltigen Verunreinigungen (wie Cineol) herzustellen. Höchst störend wirken aber solche schwer vermeidlichen Verunreinigungen dann, wenn es sich darum handelt, die *physikalischen* Eigenschaften der Substanzen fehlerfrei festzulegen, um die Beziehungen aufdecken zu können, welche bei Isomeren zwischen der Bindung der Atome und dem physikalischen Verhalten bestehen. Es genügt als Beispiel an die abweichenden Beobachtungen über die Molekularrefraktion des α -Terpinens und über den Siedepunkt des synthetischen Dipentens zu erinnern.

Leichter wie für die eigentlichen Terpene und die ihnen analog gebauten Kohlenwasserstoffe gelingt eine Reindarstellung schon bei den zugehörigen *Alkoholen* und namentlich bei den *Ketonen*, sofern sie gut krystallisierbar und daher gut zu reinigende Derivate liefern, aus denen man die Muttersubstanz unverändert regenerieren kann. Die Festlegung der physikalischen Konstanten begegnet daher bei letztgenannten Körpergruppen geringeren Schwierigkeiten, wenn sie auch keineswegs immer eine ganz einfache Aufgabe ist.

Für Gewinnung zur physikalischen Untersuchung genügend reiner ungesättigter Kohlenwasserstoffe usw. sind wir hauptsächlich auf den synthetischen Weg angewiesen, der ja auch nicht ohne Erfolg von verschiedenen Forschern schon beschritten ist. Daß aber auch während des Ganges scheinbar eindeutig verlaufender Synthesen mit der Möglichkeit von Atomverschiebungen gerechnet werden muß, dafür haben die neuesten Untersuchungen wieder schlagende Beispiele geliefert. Es braucht nur an den in einigen Fällen beobachteten unerwartet leichten Übergang der Säuren vom Typus

in die Kohlenwasserstoffe

während der bei relativ niedriger Temperatur verlaufenden Kohlensäureabspaltung erinnert zu werden.¹⁾

Zur Erzielung möglichst sicherer Resultate wird daher anzustreben sein, *dieselbe* Substanz auf *verschiedenen Wegen* zu erhalten und ebenso das auf demselben Wege, aber mit vielleicht etwas abweichender Arbeitsweise, von verschiedenen Forschern gewonnene Material in bezug auf chemisches und auf physikalisches Verhalten sorgfältig zu vergleichen. Derartige Arbeit kann bei dem augenblicklichen Stand der chemischen Forschung auf dem fraglichen Gebiet für den Fortschritt unter Umständen nützlicher werden, als die Häufung von Synthesen neuer Verbindungen.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend haben wir uns zu Untersuchungen vereinigt, welche die Gewinnung einiger Verbindungen bezweckten, deren physikalische Konstanten zu kennen für die Frage nach der Abhängigkeit physikalischer Eigenschaften von der Lage der Doppelbindung bei Isomeren von Wert ist.

Es handelt sich in der folgenden Mitteilung namentlich um eine genaue Charakteristik des Δ^3 -Menthenol(8), welches aus verschiedenem Ausgangsmaterial, einerseits von W. H. Perkin, andererseits von Wallach dargestellt worden ist, ferner um Zwischenprodukte, durch welche die Darstellung hindurchführt, und dann namentlich um die Eigenschaften des aus dem isomeren Terpeneol gewinnbaren $\Delta^{3,8(9)}$ -p-Menthadien.

Das Δ^3 -Menthenol(8) unterscheidet sich vom lange bekannten α -Terpeneol durch die Lage der Äthylenbindung:

¹⁾ Wallach, diese Annalen 365, 259 (1909).

Δ^3 -Menthenol(8)

α -Terpineol = Δ^1 -Menthenol(8)

Das $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien unterscheidet sich entsprechend vom Limonen (Dipenten):

$\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien

$\Delta^{1,8(9)}$ -Menthadien = Limonen

Im ersten Kohlenwasserstoff liegen die Doppelbindungen konjugiert und infolgedessen wird man nach jetziger Ansicht bei ihm eine Abweichung hinsichtlich der Molekularrefraktion gegenüber dem Limonen erwarten dürfen.

Die verschiedenen Wege, welche zur Gewinnung des Alkohols $C_{10}H_{17}OH$ eingeschlagen wurden, sind folgende:

W. H. Perkin und Pickles¹⁾ gingen von der Δ^3 -Tetrahydro-*p*-toluylsäure aus und verwirklichten den Vorgang:

Wallach²⁾ synthetisierte das Δ^3 -Tetrahydro-*p*-acetyl-toluol und wandelte dieses mit Hilfe der Grignardschen Reaktion ab:

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1905, 639.

²⁾ Diese Annalen 365, 272 (1909).

*Δ^3 -Tetrahydro-*p*-acetyltholol.*

Zu dieser Verbindung kann man bekanntlich gelangen, indem man von dem semicyclischen Kohlenwasserstoff

ausgeht,¹⁾ von diesem das Nitrosylchloridadditionsprodukt herstellt, daraus Salzsäure abspaltet und das entstandene Oxim mit Säuren zerlegt. Folgende Formelbilder machen den Vorgang deutlich:

Unter welchen Bedingungen der semicyclische Kohlenwasserstoff Bindungsverschiebungen erleidet, wird bei anderer Gelegenheit erörtert werden. Seine Darstellung in größerem Maßstabe hat es ermöglicht, das Vorkommen einiger raumisomeren Formen bei seinen Derivaten festzustellen, auf welche kurz aufmerksam gemacht werden soll. Das in vorzüglicher Ausbeute erhältliche Nitrosochloridadditionsprodukt läßt sich durch fortgesetzte fraktionierte Krystallisation aus Aceton²⁾ in zwei verschiedene Bestandteile zerlegen. Der *schwerer lösliche* bildet *Nadeln* vom Schmelzp. 117—118°, der *leichter lösliche* dicke durchsichtige Krystallplatten vom Schmelzp. 113 bis 114°. ³⁾ Beide Modifikationen sind mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig und lassen sich auf diesem Wege nicht trennen.

¹⁾ Wallach, diese Annalen **360**, 52 (1908); **365**, 271 (1909).

²⁾ Über die Zweckmäßigkeit der Verwendung von Aceton bei der Krystallisation von Nitrosochloriden und ähnlichen Verbindungen siehe Wallach, Terpene und Campher S. 65 und diese Annalen **336**, 43 (1904).

³⁾ Für das noch nicht getrennte Nitrosochloridgemisch wurde früher der Schmelzp. 108—110° gefunden.

Bei der vorsichtigen Umsetzung mit Piperidin erhält man aus dem höher schmelzenden Nitrosochlorid ein *Nitrolpiperidid* vom Schmelzp. 130—131°, aus dem niedriger schmelzenden ein *Nitrolpiperidid* vom Schmelzp. 119—120°. Man kann nun beobachten, daß das einmal geschmolzene und dann wieder erstarrte, ursprünglich bei 119—120° schmelzende Nitrolpiperidid seinen Schmelzpunkt erhöht. Schmilzt man nun eine etwas größere Menge der Base vom Schmelzp. 119—120° im Reagensrohr, so tritt starker Piperidingeruch auf. Es tritt also partielle Zersetzung in dem bekannten Sinne (unter Oximbildung) ein.¹⁾ Der Schmelzfluß erstarrt erst nach längerer Zeit wieder. Krystallisiert man die abgepreßten Krystalle nun um, so schmelzen sie bei 130—131°.

Die beiden Nitrolpiperidide lassen sich also ineinander überführen. Das erklärt auch, warum sie bei der Umsetzung der isomeren Nitrosochloride gelegentlich gleichzeitig entstehen und man dann ein unscharf oder niedriger schmelzendes Produkt erhält. Übrigens krystallisieren beide Modifikationen aus Methylalkohol so ähnlich, daß man sie durch die Form der Ausscheidung nicht wohl unterscheiden kann.

Daß es sich hier nur um räumliche und nicht um chemische Isomerie handelt, geht nun auch daraus hervor, daß die beiden Nitrosochloride bei der Salzsäureabspaltung dasselbe Oxim liefern.

Man darf zur Überführung in das Oxim also unbedenklich das Nitrosochloridgemisch verwenden, falls man von einigermaßen einheitlichem Kohlenwasserstoff ausgegangen ist. Was zweckmäßig vermieden wird, ist aber die Anwendung von Natriummethylat für die Salzsäureentziehung. So gute Dienste dies Agens gelegentlich auch leisten kann und bekanntlich auch geleistet hat, so ist seine Verwendung, namentlich wo es sich um Auffindung etwaiger *isomerer Oximformen* handelt, deshalb

¹⁾ Wallach, Terpene und Campher S. 80.

zu beanstanden, weil immer die Möglichkeit gegeben ist, daß sich nur ein Teil des Nitrosochlorids in gewünschtem Sinne zerlegt, ein anderer Teil Chlor gegen Methoxyl (OCH_3) austauscht. Beimengungen solcher oft recht beständiger Methoxylverbindungen zum Oxim können aber zu irrthümlichen Feststellungen hinsichtlich der Eigenschaften der Oxime führen.¹⁾

Zu den schon recht zahlreichen Beispielen der Entstehung von Methoxyloximen²⁾ hat Deussen³⁾ letzthin noch einige neue beigebracht. Zur Salzsäureabspaltung wurde im vorliegenden Fall daher ausschließlich die bequeme Natriumacetatmethode⁴⁾ verwendet, die auch vortreffliche Resultate gab. Jedoch wurde bei dieser Gelegenheit zum erstenmal die Erfahrung gemacht, daß auch bei Anwendung dieser Methode ein relativ beständiges Zwischenprodukt auftreten kann, dessen Bildung ganz analog wie bei den eben erwähnten Methoxylverbindungen durch Austausch von Chlor gegen die *Essigsäuregruppe* bedingt ist. Die Reaktion erfolgt also in dem Sinne:

Der so entstandene Essigsäureester eines Ketoximalkohols ist in diesem Fall gut krystallisiert, spaltet aber bei der trocknen Destillation Essigsäure ab und liefert das gewünschte ungesättigte Oxim (s. oben). Auf diese Weise kann man die Verbindung, deren Anwesenheit

¹⁾ Über ein Beispiel siehe diese *Annalen* **359**, 303 (1908).

²⁾ Wallach, *Terpene und Campher* S. 82; diese *Annalen* **359**, 301 (1908).

³⁾ Diese *Annalen* **369**, 62 (1909).

⁴⁾ Wallach, *Terpene und Campher* S. 86.

sonst störend für die Gewinnung der weiteren Produkte sein würde, eliminieren.

Am besten destilliert man das bei der Umsetzung des Nitrosochlorids mit Natriumacetat entstandene Produkt zunächst im Vakuum, dann im Eikolben bei gewöhnlichem Druck und krystallisiert das leicht erstarrende Oxim aus Methylalkohol um. Wie früher schon angegeben wurde,¹⁾ schmilzt das Oxim bei 116—117°.

Hat man die ersterwähnte *Acetoxylverbindung*, welche in ganz reinem Zustand bei 111—112° schmelzende, durchsichtige, große Krystalle bildet, aus dem Oxim nicht vor dem Umkrystallisieren vollständig entfernt, so erhält man aus den Mutterlaugen Anteile, welche bei etwa 85° schmelzen und aus einem Gemenge des Oxims mit der Acetoxylverbindung bestehen. Dies Gemenge ist in Methylalkohol viel löslicher als die Komponenten und nur durch langwierige Krystallisationen zu trennen. Von der Acetoxylverbindung soll bei anderer Gelegenheit noch weiter die Rede sein.

Um zu dem reinen Δ^3 -Tetrahydro-p-acetyltoluol zu gelangen, wurde das in genügender Menge bereitete bei 116—117° schmelzende reine Oxim zunächst durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und darauf folgender Destillation mit Wasserdampf zerlegt. Ein so gewonnenes Präparat ist aber *nie ganz rein*, sondern enthält etwas Oxim, das sich der Hydrolyse entzieht und mit den Ketondämpfen übergeht. Es gilt das übrigens, wie bei der Gelegenheit ein für allemal bemerkt sein mag, für alle ähnliche Fälle, wo es sich um Isolierung eines *wirklich reinen* Ketons handelt. Man muß das mit Wasserdämpfen überdestillierte Keton nochmals an Semicarbazid binden und das umkrystallisierte Semicarbazon, das in diesem Fall, wie früher schon angegeben wurde, bei 222° schmilzt, wiederum mit Schwefelsäure oder Oxalsäure zerlegen. Das so bereitete, getrocknete und

¹⁾ Wallach, diese Annalen 365, 272 (1909).

bei gewöhnlichem Druck konstant siedende Keton zeigte folgende Eigenschaften¹⁾:

Siedep. 210—211°, $d_{20} = 0,942$, $n_D = 1,4830$ bei 20°.

	Ber. für $C_9H_{14}O$	Gef.
M	41,22	41,84

Bei starkem Abkühlen erstarrt das Keton zu einer schön krystallinischen Masse, die bei etwa -20° wieder schmilzt, in Wasser ist es ziemlich löslich, der Geruch ist anisartig.

0,1703 g gaben 0,4887 CO_2 und 0,1581 H_2O .

	Ber. für $C_9H_{14}O$	Gef.
C	78,18	78,27
H	10,24	10,41

Es ist nun von Interesse, das Δ^3 -Tetrahydroacetyltoluol mit dem Δ^1 -Tetrahydroacetyltoluol zu vergleichen, welches durch Abbau von β -Terpineol (Schmelzp. 32°) gewonnen werden kann²⁾, denn es handelt sich hier um Verbindungen, die sich nur durch die Lage der Äthylenbindung unterscheiden. Folgende Tabelle gibt über die Unterschiede Auskunft:

Δ^1 -Tetrahydro-p-Acetyltoluol

Siedepunkt = 205—206°

d = 0,940

n_D = 1,4719

M = 41,10 (ber. 41,22)

Schmelzp. des Oxims 51°

„ „ Semicarbazons 165°

Δ^3 -Tetrahydro-p-Acetyltoluol

210—211°

0,942

1,4830

41,84

116—117°

222°

Die Unterschiede, welche beide Ketone im physikalischen Verhalten aufweisen, stehen in guter Übereinstimmung mit Regeln, welche auf Grund des von ihnen untersuchten Materials, kürzlich K. Auwers und F. v. d. Heyden¹⁾ abgeleitet und in folgenden Satz gefaßt haben:

¹⁾ Vgl. auch diese Annalen **360**, 53—54 (1905); **365**, 269 (1909).

²⁾ Diese Annalen **324**, 89 (1902).

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2406 (1909).

„Tritt eine ursprünglich entferntere Doppelbindung des Ringes in konjugierte Lage zur doppelten Bindung des Carbonyls, so steigen Siedepunkt, Dichte, Brechungsvermögen.“

Wobei für unseren Fall die Änderung bezüglich des Brechungsvermögens am deutlichsten in die Erscheinung tritt.

Δ^3 -p-Menthenol(8) aus Δ^3 -Tetrahydro-p-acetyltholol.

Zur Überführung des Ketons in den tertiären Alkohol wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten.

Je 20 g Keton wurden in 60 ccm trockenem Äther gelöst und zu einer Grignardlösung zufließen gelassen, die durch Erwärmen von 6 g Magnesium, 36 g Jodmethyl und 110 g absolutem Äther bereitet war. Nachdem alles Keton eingetragen war, wurde das Gemisch noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und (ohne vorherigen Zusatz von Säure) der Dampfdestillation unterworfen. Nachdem der Äther übergegangen ist, wechselt man die Vorlage: Das nun übergehende Δ^3 -Menthenol *erstarrt häufig schon im Kühlrohr und in der Vorlage*. Wenn er jedoch, selbst nur geringfügige, Verunreinigungen enthält, bleibt er flüssig.¹⁾

0,1560 g gaben 0,4462 CO₂ und 0,1632 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O	Gef.
C	77,84	78,00
H	11,74	11,70

Für das reine, leicht erstarrende Δ^3 -Menthenol(8) wurden folgende Eigenschaften festgestellt: Siedep. 97° unter 14 mm, 205° unter gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung. Schmelzp. 39°. Einmal geschmolzen kann das Präparat (ähnlich wie α -Terpineol) lange Zeit

¹⁾ Das sofortige Erstarren hat, auch bei dem reinen Präparat, wahrscheinlich die Anwesenheit fester Keime zur Voraussetzung (s. unten).

in überschmolzenem Zustand verharren, was die Feststellung der sonstigen Konstanten erleichtert. Gefunden wurde:

$$d_{18} = 0,921, n_D = 1,4769 \text{ bei } 18^\circ.$$

	Ber. für $C_{10}H_{17}OH$	Gef.
N	47,16	47,19

Das Präparat zeichnet sich durch einen starken, sehr angenehmen, dem α -Terpineol ähnlichen Geruch aus. In Berührung mit Säuren spaltet es mit außerordentlicher Leichtigkeit Wasser ab, unter Bildung von p-Menthadien (s. unten).

Mit *Nitrosylchlorid* gibt das Δ^3 -p-Menthenol keine feste Verbindung, dagegen vereinigt es sich sehr leicht mit *Carbanil* zu dem *Phenylurethan* $C_{10}H_{17}OCONHC_6H_5$, welches nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei etwa 128° unter Zersetzung schmolz. Der Schmelzpunkt ist sehr abhängig von der Art des Erhitzens. Bei sehr schnellem Erhitzen kann man ihn einige Grade höher, bei sehr langsamem einige Grade niedriger beobachten, da eben schon unterhalb des Schmelzpunkts dann Zersetzungsprodukte auftreten.

$$0,1335 \text{ g gaben } 0,3609 \text{ CO}_2 \text{ und } 0,1007 \text{ H}_2\text{O}.$$

	Ber. für $C_{17}H_{23}O_2N$	Gef.
C	74,65	74,74
H	8,50	8,57

Δ^3 -p-Menthenol aus Tetrahydro-p-toluylsäure.

Die Darstellung des Alkohols auf diesem Wege ist schon von W. H. Perkin und S. S. Pickles¹⁾ an anderer Stelle beschrieben worden. Es erscheint jedoch geeignet, hier etwas näher auf die angewandte Methode einzugehen.

Der erste Schritt, der zur Gewinnung des Δ^3 -p-Menthenols führt, besteht in der Reduktion von p-Toluylsäure zu Methyl(1)-cyclohexan-4-carbonsäure (Hexahydro-p-toluylsäure) durch Behandlung mit einem großen Über-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1906, 647.

schuß von Natrium in siedender isoamylalkoholischer Lösung. Da dieser Vorgang recht mühsam und unangenehm ist, so wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, die Reduktion in äthylalkoholischer Lösung durchzuführen, aber ohne Erfolg. Selbst wenn Alkohol zur Verwendung kam, der zweimal über Calcium destilliert war¹⁾ und der Prozeß so energisch wie möglich unterhalten wurde, fand keine Reduktion statt. Das gesamte für die Untersuchung erforderliche Material ist daher auf dem ursprünglich eingeschlagenen Weg (a. a. O. S. 643) bereitet, nur gewisse Abänderungen kamen mit Vorteil zur Anwendung.

Die nach dem Ansäuern des Reduktionsproduktes erhaltene rohe Hexahydrosäure wurde im Dampfstrom destilliert und so von harzigen Produkten befreit. Meist wurde dabei die Säure im Destillat ganz farblos erhalten, und sie erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure als ganz rein und zeigte den Schmelzpunkt 112°. Wenn das nicht der Fall war, wurde sie in alkalischer Lösung in bekannter Weise mit ein wenig Permanganat behandelt.

Die Bromierung der reinen Hexahydro-p-toluylsäure wurde genau so ausgeführt, wie früher (a. a. O. S. 645) beschrieben ist, und dann das Produkt in einen Überschuß von Alkohol eingetragen, um es in den α -Bromhexahydro-p-toluylester zu verwandeln. Bei den ursprünglichen Versuchen wurde die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Ester durch siedendes alkoholisches Kali bewirkt. Aber es hat sich als zweckmäßiger erwiesen, den rohen Ester mit dem vierfachen Volum Diäthylanilin 2 Stunden am Rückflußkühler zu digerieren.

Das Produkt wird dann mit einem Überschuß von verdünnter Salzsäure versetzt, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschen, getrocknet, der Äther verdunstet und der

¹⁾ Vgl. Journ. chem. Soc. trans. 95, 1876 (1909) Fußnote.

Ester unter vermindertem Druck destilliert, wobei fast die ganze Menge unter 100 mm zwischen 148—152° destilliert. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der so erhaltene Δ^1 -Tetrahydro-*p*-toluylsäureester wurde durch Erwärmen mit einer methylalkoholischen Lösung von Kali verseift. Die abgeschiedene Säure war ganz rein, nachdem sie zweimal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert war, und schmolz bei 134°. 40 g von dieser Säure wurden dann mit 250 ccm Alkohol und 20 ccm Schwefelsäure 2 Stunden digeriert. Der entstandene Ester wurde in gewöhnlicher Weise isoliert und siedete unter 100 mm Druck zwischen 152—153°.

0,1316 g gaben 0,3447 CO₂ und 0,1141 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₂	Gef.
C	71,4	71,4
H	9,5	9,6

Bei früherer Gelegenheit war beobachtet (a. a. O. S. 647), daß dieser Ester sich bei der Behandlung mit Magnesiumjodmethyl nicht normal verhielt, insofern er so überwiegend direkt in $\Delta^{3,8(9)}$ -*p*-Menthadien überging, daß die Ausbeute an Δ^3 -*p*-Menthenol(8) nur sehr gering war.

Um die Wasserabspaltung möglichst zu vermeiden, wurde der Ester (20 g) mit dem fünffachen Volum Äther verdünnt, in einer Eiskochsalzmischung abgekühlt und die ätherische Lösung von Magnesiumjodmethyl (enthaltend 8 g Magnesium) allmählich eingetragen. Nachdem die Mischung während 4 Stunden kalt gehalten war, wurde sie über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann mit Wasser und verdünnter Salzsäure in gewöhnlicher Weise zerlegt. Das entstandene Öl wurde mit methylalkoholischem Kali (5 g) 24 Stunden stehen gelassen, um jede Spur unveränderten Tetrahydro-*p*-toluylsäureester zu entfernen, dann Wasser hinzugefügt, dann das neutrale Öl mit Äther ausgeschüttelt, mit Dampf destilliert, das Destillat wiederum mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung sorg-

fältig getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Etwa dreiviertel destillierte unter 30 mm zwischen $90-95^\circ$ und bestand fast vollständig aus $\Delta^{3,8(9)}$ -p-Menthadien. Der Rückstand gab nach wiederholtem Fraktionieren reines Δ^3 -p-Menthenol(8), das unter 30 mm zwischen $108-110^\circ$ siedete und nach dem Abkühlen in Berührung mit einem Krystall des reinen Menthenols erstarrte. Die auf porösem Porzellan abgesaugte Masse wurde analysiert.

0,1553 g gaben 0,4435 CO_2 und 0,1651 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	Gef.
C	77,84	77,8
H	11,74	11,8

Der Schmelzpunkt dieses Präparats wurde bei 40 bis 41° gefunden.¹⁾ Es zeigte in hohem Grad die Eigenschaft der Überschmelzung. Eine Probe der reinen Substanz wurde verflüssigt in einem Röhrchen eingeschmolzen und erstarrte nicht, obgleich das Rohr 3 Wochen in Eis aufbewahrt und geschüttelt wurde. Auch beim Transport von Manchester nach Göttingen zur Winterszeit blieb das Präparat flüssig, wurde aber sofort fest, als in das geöffnete Rohr ein Kryställchen des auf dem anderen Wege (aus Δ^3 -Tetrahydro-p-acetyl-toluol) gewonnenen Menthenols eingeführt wurde. Das aus dem Präparat bereitete *Phenylurethan* schmolz bei sehr schnellem Erhitzen bei $133-134^\circ$ unter Zersetzung (s. oben).

0,1411 g gaben 0,100 ccm Stickgas bei 15° und 758 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$	Gef.
N	5,1	5,2

Ein Gemisch des aus den verschiedenen Präparaten gewonnenen Urethans zeigte ebenso wenig eine Schmelzpunktsdepression, wie ein Gemisch der krystallisierten auf verschiedenem Wege gewonnenen Alkohole.

¹⁾ Frühere Angaben über die Eigenschaften s. a. a. O. S. 647, 648, 851.

Von besonderem Interesse ist es, die Konstanten des Δ^3 -p-Menthenols mit denen der Bindungs- und Stellungs-Isomeren zu vergleichen, namentlich mit den eigentlichen Terpeneolen. Es ergibt sich:

I) Δ^1 -p-Menthenol(8)
(α -Terpineol)

II) Δ^3 -p-Menthenol(8)

III) $\Delta^{8(9)}$ -p-Menthenol(1)
(β -Terpineol)

	I	II	III
Siedep.	218°	205°	209—210°
Schmelzp.	35°	39°	32°
d_{20}	0,938	0,921	0,919
n_D	1,4820	1,4764	1,4747
Schmelzp. des Phenylurethans	113°	128°	85°

Diese Übersicht läßt einige sehr auffallende Erscheinungen hervortreten. Ganz im Gegensatz zu den Ketonen (s. oben) *fällt* nämlich mit dem Näherrücken der Äthylenbindung zum sauerstoffhaltigen Radikal (bei den direkt vergleichbaren Verbindungen) *Siedepunkt*, *Dichte* und *Brechungscoefficient* ganz merklich, während der Schmelzpunkt ansteigt.

Es wird zu untersuchen sein, ob in anderen Reihen sich ähnliche Verhältnisse finden und ob man es also hier mit einer Gesetzmäßigkeit zu tun hat, die sich in Zweifelfällen für Konstitutionsbestimmungen verwerten läßt.

$\Delta^{3,9(9)}$ -p-Menthadien,

Das Δ^3 -p-Menthenol(8) spaltet, wie schon bemerkt wurde, mit außerordentlicher Leichtigkeit Wasser ab,

nicht nur beim Erwärmen mit Wasser bindenden Mitteln, wie Kaliumbisulfat, sondern schon unter den Bedingungen, unter denen α -Terpineol unter Wasseraddition in Terpin übergeht. Schüttelt man z. B. den tertiären Alkohol mit 1prozentiger Schwefelsäure einige Tage auf der Schüttelmaschine, so liefert er $C_{10}H_{18}$. Dasselbe findet statt, wenn man das Menthenol mit 5prozentiger 80° warmer Oxalsäurelösung umschüttelt.

Der auf den letzterwähnten Wegen gewonnene Kohlenwasserstoff wurde in üblicher Weise durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und dann zur Entfernung unveränderten Alkohols mehrfach über metallischem Natrium fraktioniert. Die Analyse dieses Präparats ergab:

0,1202 g gaben 0,3882 CO_2 und 0,1314 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	88,13	88,08
H	11,87	12,25

Aus dem Kohlenwasserstoff konnten weder durch Wechselwirkung mit Brom, noch mit Nitrosylchlorid, noch mit Stickoxyden, noch mit Halogenwasserstoffsäuren feste Verbindungen erhalten werden.¹⁾ Der im Geruch von Limonen kaum zu unterscheidende, auf dem letzterwähnten Wege erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte folgende Konstanten:

Siedep. 184—185°, $d_{19} = 0,858$, $n_D = 1,4924$ bei 19°.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$ $\mp^2$	Gef.
M	45,24	46,02

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs wurde durch den oxydativen Abbau mit 1prozentiger Permanganatlösung sichergestellt. Als Produkt der in bekannter Weise bei 0° ausgeführten Operation wurde in guter Ausbeute eine feste Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Ligroin bei 94—96° schmolz. Das Silbersalz kam zur Analyse.

¹⁾ Vgl. Perkin und Pickles, Journ. chem. Soc. 1906, 648.

0,1270 g gaben 0,0730 Ag.

	Ber. für $C_7H_{10}O_4Ag$	Gef.
Ag	57,85	57,48

Es ist daher nicht zweifelhaft, daß man es mit inaktiver β -Methyladipinsäure zu tun hat, deren Bildung aus dem Kohlenwasserstoff mit der Bindung Δ^3 im Ring sich gut erklärt, während bei keiner anderen Lage der Bindung im Ring die Entstehung von β -Methyladipinsäure möglich ist. Ebensovienig könnte sich diese Säure bilden, wenn sich *beide* Äthylenbindungen im Ring befänden.

Der auf dem eben angegebenen Wege erhaltene Kohlenwasserstoff weist für ein Terpen der Limonenreihe auffallend hohen Siedepunkt, hohe Dichte und hohes Brechungsvermögen auf, Eigenschaften, die sich aber durch die konjugierte Lage der Äthylenbindungen erklären würden.

W. H. Perkin hat nun schon früher¹⁾ aus dem *aktiven* Δ^3 -Menthenol(8) beim Erwärmen mit Magnesiumjodmethyl ein Menthadien erhalten, das ähnliche Eigenschaften aufwies, nämlich den Siedep. 184° unter 748 mm und $d_{25} = 0,8574$. Dagegen hatte ein aus dem *inaktiven* Δ^3 -Menthenol(8) entsprechend dargestellter Kohlenwasserstoff zwar denselben Siedepunkt, aber $d_{20} = 0,83579$ gezeigt.²⁾

Da seinerzeit nur kleine Mengen der letzteren Substanz zur Verfügung standen, konnte die Abweichung bezüglich der Dichte durch Anwesenheit geringer Verunreinigungen bedingt sein. Da die Sicherstellung der physikalischen Konstanten gerade in diesem Fall nun von besonderer Wichtigkeit ist, so war es sehr willkommen, daß gelegentlich der Neudarstellung des Δ^3 -p-Menthenols(8) nach dem Perkinschen Verfahren (s. oben) eine größere Menge (gegen 50 g) *inaktives* $\Delta^{3,8(9)}$ -p-Menthadien entstanden war, die nunmehr zum Vergleich zu Gebote stand. Durch mehrfache Rektifikation über

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1906, 848.

²⁾ Journ. chem. Soc. 1906, 850.

Natrium¹⁾ wurde daraus in der Hauptmenge ein Präparat von folgenden Eigenschaften gewonnen:

Siedep. 184—188°, $d_{20} = 0,8600$, $n_D = 1,4915$ bei 20°,
daraus $M = 54,84$.

0,1913 g gaben 0,6169 CO_2 und 0,2038 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	Gef.
C	88,13	87,9
H	11,87	11,8

Vergleicht man die auf verschiedenen Wegen von verschiedenen Experimentatoren hergestellten Präparate von $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien, so ergibt sich eine so große Übereinstimmung, daß man nicht daran zweifeln kann, daß der Kohlenwasserstoff jetzt richtig charakterisiert ist. Gefunden wurde für Präparate verschiedener Herkunft:

Siedepunkt	d	n_D	M
184—185°	0,858	1,4924	46,02
184—188°	0,860	1,4915	45,84
	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ Γ^2 : 45,24.		

Dagegen zeigt *Limonen*:

Siedepunkt	d	n_D	M
175—176°	0,846	1,4746	45,23

Es ergibt sich demnach aus einem Vergleich der Formeln für

daß das Näherrücken der Äthylenbindung im Ring zu der Äthylenbindung in der Seitenkette eine erhebliche *Steigerung des Siedepunkts* bewirkt und daß ebenso die *Dichte* und der *Brechungscoefficient* wächst.

Die Veränderungen der Konstanten bei den *Kohlenwasserstoffen* bewegen sich also in ganz entsprechendem Sinne, wie es oben für die *Ketone* hervorgehoben worden ist.

¹⁾ Der an sich sehr veränderliche Kohlenwasserstoff wird übrigens bei der Destillation über Natrium bei gewöhnlichem Drucke etwas angegriffen.

Die hier gemachten Feststellungen sind übrigens geeignet, auf die Ursache für die so oft beobachtete Tatsache einiges Licht zu werfen, warum bei der synthetischen Darstellung von inaktivem Limonen (*Dipenten*) gewöhnlich Präparate entstehen, welche höher als *Dipenten* siedende Anteile enthalten, die aber *nicht Terpinolen* sind.¹⁾ Man wird jetzt die Annahme nicht von der Hand weisen können, daß diese Erscheinung wahrscheinlich darin begründet ist, daß Limonen (*Dipenten*) sich unter bestimmten Bedingungen in dem Sinne teilweise isomerisieren kann, daß die Äthylenbindung von Δ' sich nach der die zweite Äthylenbindung enthaltenden Seitenkette hin verschiebt. Da charakteristische Reaktionen für das $\Delta^{2,8(9)}$ - und $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien noch nicht bekannt sind, so ist der direkte Nachweis ihres etwaigen Vorhandenseins in den betreffenden Präparaten vorläufig noch nicht zu führen.

Göttingen und Manchester.

¹⁾ Wallach, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 606 (1907).