

Ueber
ein neues p-Menthadien aus Dihydrocarvylamin;
von C. Harries.

Wallach¹⁾ hat früher gezeigt, dass man durch Destillation des Dihydrocarvylaminchlorhydrats ein Gemisch von Cymol und Terpinen erhält. Bei diesem Vorgange findet also eine Oxydation statt. Es stellte sich nun heraus, dass, wenn das Dihydrocarvylamin als Phosphat im Vacuum bei 10 mm Druck (Methode II der früheren Abhandlung) der trocknen Destillation unterworfen wird, keine Oxydation eintritt und ein Kohlenwasserstoff sich bildet, der nur Spuren von Cymol enthält. Ich glaubte zuerst, ich hätte reines Terpinen vor mir, indessen fand ich alsbald, dass dieses Terpen in dem Kohlenwasserstoff höchstens zu einem Viertel enthalten ist; die Hauptmenge besteht aus einem neuen Menthadien.

Als Ausgangsmaterial diene das Carvoxim, welches man fast quantitativ nach folgendem Verfahren²⁾ erhält:

100 g reines Carvon werden mit einer Auflösung von 50 g Hydroxylaminchlorhydrat in 400 ccm Methylalkohol vermischt und bei Zimmertemperatur drei bis vier Tage sich selbst überlassen. Danach wird das Reaktionsgemisch in das doppelte Volum kalten Wassers gegossen, wobei sich das Oxim sofort schön krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute beträgt circa 98—99 pC. der Theorie. Der Vorzug dieses Verfahrens — Anwendung von Hydroxylaminchlorhydrat statt alkalischer Hydroxylaminlösung — besteht besonders darin, dass man die Bildung von Hydroxylaminadditionsproducten (Oxaminocarvoxim), welche leicht verharzen, vermeidet. Man kann diese Methode in modificirter Art auf die meisten $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketone übertragen.

¹⁾ Diese Annalen **275**, 125 (1893).

²⁾ Vergl. Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson **2**, 939.

Das Dihydrocarvylamin wird aus dem Carvoxim nach dem Verfahren von Wallach³⁾ bereitet und in das saure Phosphat, durch Eindampfen der wässrigen Lösung der Base mit überschüssiger Phosphorsäure, verwandelt.

Das Phosphat wurde nach Methode II^{3a)} trocken destillirt, die Zersetzung erfolgt sehr glatt, man erhält ein wenig gefärbtes Destillat, während im Destillationskolben weisses Phosphorsalz zurückbleibt. Das übergegangene Oel wird mit Wasser, verdünnter Phosphorsäure gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Darauf wird es zur vollständigen Reinigung über Natrium im Vacuum gesotten; es geht bei 63—64° unter 10 mm Druck fast ohne Vorlauf und wesentliche Rückstände über. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 177—179° unter denselben Bedingungen, unter welchen p-Cymol bei 175—176° siedet.

Die Ausbeute stellt sich folgendermassen:

250 g Carvon → 260 g Carvoxim → 300—350 g Phosphat des Dihydrocarvylamins → 71 g Terpen, entsprechend 31,3 pC. der Theorie.

- I. 0,1317 g gaben 0,4253 CO₂ und 0,1386 H₂O.
 II. 0,1608 g „ 0,5207 CO₂ „ 0,1666 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₆	Gefunden	
		I.	II.
C	88,23	88,09	88,33
H	11,76	11,78	11,60

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ (Cymol)	
C	89,55
H	10,45

$$d_{21}^{21} 0,8457, n_D 21 = 1,48895.$$

Optische Drehung im Decimeterrohre bei 20° = —28°.

³⁾ loc. cit.

^{3a)} Diese Annalen **328**, 90.

Es zeigte sich, dass in dem Kohlenwasserstoff Terpinen enthalten war. Um dies daraus zu entfernen, wurde das Oel mit salpetriger Säure behandelt.

22 g Kohlenwasserstoff wurden in 10 g Eisessig, 3,5 g Wasser gelöst und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 11 g Natriumnitrit vermischt. Nach dreitägigem Stehen wurde das ausgeschiedene Terpinennitrosit abgesaugt, der unangegriffene Antheil mit Wasser ausgefällt und mit Wasserdampf destillirt. Ein Theil verharzte. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, welcher kein Terpinennitrosit mehr lieferte, betrug 11 g (circa 2,5 g Terpinennitrosit)⁴⁾.

Das neue Menthadien wurde weiter zur Reinigung erst über Natrium im Vacuum, darauf bei gewöhnlichem Druck gesotten. Der Siedepunkt liegt bei 174—176° unter 766 mm Druck. Es giebt mit Eisessig-Bromwasserstoff kein krystallinisches Additionsproduct, ebenso mit Brom kein festes Tetrabromid. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich orange-roth, mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure roth. Wahrscheinlich ist der Kohlenwasserstoff inactiv, denn er besitzt nur noch eine sehr geringe Drehung: bei 22° = —3° im 20 ccm-Rohre.

$$d_{27}^{27} = 0,8441, n_D^{27} = 1,48451.$$

Daraus ergibt sich die Molekularrefraction zu 46,17, während sich für $C_{10}H_{16}$ 45,18 berechnet.

0,1391 g gaben 0,4497 CO₂ und 0,1414 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}$	
C	88,23	88,19
H	11,76	11,30

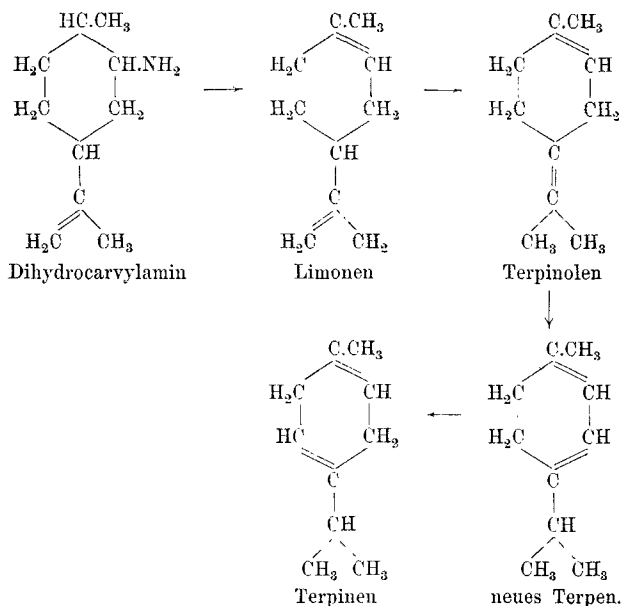
Der Kohlenwasserstoff wird ähnlich wie Terpinen durch Beckmann'sche Chromsäuremischung schnell zerstört⁵⁾, ist aber sonst sehr beständig; so bleibt er beim mehrstündigen Erhitzen auf 300° im Einschlussrohre ganz unverändert.

⁴⁾ Das Terpinennitrosit war in alkoholischer Lösung inactiv.

⁵⁾ Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 453, 815 (1894).

Hinsichtlich der Constitution des neuen Terpens ist Folgendes zu bemerken.

Bei der Abspaltung des Ammoniak aus dem optisch activen Dihydrocarvylamin sollte eigentlich optisch actives Limonen entstehen, statt dessen bildet sich ein inactiver Kohlenwasserstoff, dessen geringe Drehung wahrscheinlich von etwas beigemengtem Limonen herrührt. Da dieses Product auch Terpinen enthält, so ist es möglich, dass das neue Menthadiën ein Zwischenglied bei der Umlagerung des Limonens in Terpinen darstellt. Setzt man die Formel des letzteren als $\Delta^{1,4}$ -*p*-Menthadiën ein⁶⁾, so bleibt, da das andere Zwischenglied, das Terpinolen, als $\Delta^{1,4(8)}$ -*p*-Menthadiën bereits bestimmt ist, nur noch eine Formel, die der Inactivität Rechnung trägt, nämlich diejenige eines $\Delta^{1,3}$ -Menthadiën übrig:



Mit dieser Auffassung würde übereinstimmen, dass bei der Oxydation dieses Menthadiëns mit Permanganat neben anderen

⁶⁾ Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1169 (1902).

Producten Bernsteinsäure entsteht und dass die anormale Molekularrefraction auf das Vorhandensein einer Isopropylgruppe hindeutet, Dipenten mit der Isopropenylgruppe besitzt eine normale Molekularrefraction.

Bei der Beständigkeit dieser Verbindung ist anzunehmen, dass sie auch in natürlichen Terpenen vorkommt, nur hat man sie bis jetzt nicht isoliren können, weil sie keinerlei krystallisirende Derivate bildet.

Herrn Dr. Wilhelm Haarmann, der mich bei dieser Untersuchung seinerzeit sehr eifrig unterstützt hat, danke ich noch nachträglich herzlich.

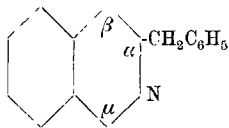
Mittheilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Kiel.

Ueber α -Benzylisochinolin;

von L. Rügheimer.

(Eingelaufen am 25. Mai 1903.)

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyltetrahydroisochinolin bildet sich neben β -Benzylisochinolin ein isomeres Körper, das α -Benzylisochinolin,



Die Begründung für diese Auffassung ist früher¹⁾ gegeben. Sie stützt sich auf die aus der Entstehung zu folgernde Annahme, dass in dem Körper ein Py-Benzylisochinolin vorliegt, dass weiter theoretisch nur drei isomere Py-Benzylisochinoline

¹⁾ Diese Annalen **326**, 264.