

heissen Lösung beim Erkalten in farblosen Nadeln. Das ist durchaus das Verhalten der von mir studirten Homologen der Mesaconsäure. Ich halte es für zweifellos, dass diese Säure die so lange vergeblich gesuchte Dimethylfumarsäure (Methylmesaconsäure) ist.

Die zweite, in Wasser leichter lösliche Säure krystallisiert in harten, rundum ausgebildeten, leicht messbaren und sehr wahrscheinlich monosymmetrischen Krystallen. Sie schmilzt bei 150—151° und zerfällt schon bei ihrem Schmelzpunkt theilweise, bei der Destillation glatt und vollständig in Wasser und Pyrocinchonsäureanhydrid. Ihr Baryumsalz, $C_6H_6O_2Ba + H_2O$, ist in Wasser sehr schwer und in kaltem leichter löslich, als in heissem. So verhalten sich alle Homologen der Itaconsäure. Es dürfte diese Säure deshalb als Methylitaconsäure aufzufassen sein.

Auch hier existiren also die drei Isomeren

CH_3	CH_3	CH_2
$C \cdot CO \cdot OH$	$C \cdot CO \cdot OH$	$C \cdot CO \cdot OH$
$\ddot{C} \cdot CO \cdot OH$	$HO \cdot OC \cdot C$	$CH \cdot CO \cdot OH$
CH_3	CH_3	CH_3
Methylcitraconsäure (Dimethylmaleinsäure)	Methylmesaconsäure (Dimethylfumarsäure)	Methylitaconsäure, Schmp. 150°.
Pyrocinchonsäure.	Schmp. 240°.	

Die beiden neuen Säuren sollen eingehend studirt werden. Namentlich dürften ihre Beziehungen zu den beiden Dimethylbernsteinsäuren von Interesse sein.

Strassburg, den 4. Juli 1896.

331. L. Masson und A. Reyhler: Ueber Menthen und
tertiäres Menthol.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

I. Darstellung von Menthen.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns eine neue Darstellungsweise des Camphens beschrieben. Nach demselben Verfahren haben wir jetzt das Menthen aus Menthylchlorid in guter Ausbeute gewonnen.

Das Ausgangsmaterial wurde aus gewöhnlichem Menthol ($[\alpha]_D = -50.3^\circ$ in 18.5 prozentiger alkoholischer Lösung) mittels Phosphorpentachlorid in bekannter Weise dargestellt und unrectifizirt der folgenden Behandlung unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 696.

In eine heisse Lösung von 75g Kalihydrat in 320g Phenol wurde das Menthylchlorid (aus 100g Menthol) auf einmal eingetragen und die Temperatur des Gemenges etwa zwölf Minuten auf 150° erhalten. Durch darauffolgende Destillation, bis zur Temperatur von 200° in der Masse, erhielten wir ein rohes, mit Phenol verunreinigtes und noch etwas chlorhaltiges Menthon. Mit Kalilauge gewaschen und über Natrium rectificirt, zeigte dasselbe den Siedepunkt 160 — 166° und die Dichte 0.811 bei 20°. — Das verarbeitete Menthylchlorid war optisch inaktiv, das Menthon dagegen auffallend stark linksdrehend: $[\alpha]_D = -48.5^{\circ}$ ¹⁾.

II. Darstellung von tertiärem Menthol.

Die ganze Menge des Menthons wurde mit 150g Trichloressigsäure verschmolzen, damit eine halbe Stunde auf 70 bis 90° erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde durch Acidimetrie festgestellt, dass 47.3g der Säure sich mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff verbunden hatten (etwa $\frac{2}{3}$ Mol. $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ auf ein Mol. Menthon). — Das durch geeignetes Waschen von der ungebundenen Säure befreite Rohproduct wurde sodann mittels einer alkoholischen Kalilösung verseift. Durch Eingießen in viel Wasser und Ausziehen mit Petroläther erhielten wir die im Folgenden studirte Lösung.

Nachdem die grösste Menge des Petroläthers durch Destillation entfernt worden war, wurde die concentrirte Lösung wiederholt im Vacuum rectificirt, wobei folgende Fractionen isolirt wurden:

1	< 70°	100 — 30 mm	4.6 g
2	70 — 80°	30 — 27 »	3 »
3	80 — 95°	27 — 25 »	7.8 »
4	95 — 102°	25 — 23 »	1.2 »
5	102 — 110°	. . . 23 »	41 »
6	geringer Rückstand.

Da die Fraction No. 5 nicht den erwarteten Kohlenstoffgehalt aufwies (77.77 statt 76.92) und übrigens schwach rechtsdrehend war, wurde dieselbe von Neuem rectificirt und lieferte:

5a)	85 — 102.5°	35 — 23 mm	4.5 g
5b)	102.5 — 105°	22 « 35 »	

No. 5b) hatte jetzt die für Menthol berechnete Zusammensetzung
 C 76.77pCt. statt 76.92.
 H 12.91 » » 12.82.

Das tertiäre Menthon-Menthol wurde von v. Baeyer entdeckt²⁾ und stellt eine farblose, etwas ölartige Flüssigkeit dar von der Dichte

¹⁾ Ueber das optische Verhalten der beiden Körper sind die Angaben der verschiedenen Autoren sehr von einander abweichend. Man vergleiche: Berkenheim, diese Berichte 25, 686, und Wagner, ebenda, 27, 1639.

²⁾ Diese Berichte 26, 2270.

0.8999 bei 22°. Der Refractionsindex beträgt 1.45979 bei 22°, woraus sich das molekulare Brechungsvermögen zu 47.45 berechnet. Das Drehungsvermögen ist null. — Die nach Menschutkin bestimmte Anfangsgeschwindigkeit der Aetherification (mittels reiner Essigsäure) wurde zu 2 pCt. gefunden. Ein gleichzeitig in demselben Heizbade mit gewöhnlichem Menthol angestellter Versuch ergab 12.5 pCt.

Die leichter flüchtigen Anteile wurden weniger eingehend untersucht. Die Fraction 3, welche dem Siedepunkte nach die Hauptmenge des rückständigen Menthens enthalten musste, wurde merkwürdigerweise stark rechtsdrehend gefunden: $[\alpha]_D = +44.2^\circ$ in 26 prozentiger alkoholischer Lösung.

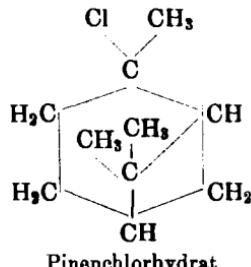
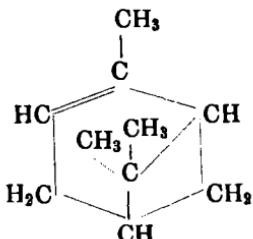
332. A. Reyhler: Berichtigung.

(Eingegangen am 6. Juli.)

Bei der Aufstellung der von mir Seite 698 dieses Jahrgangs angegebenen Formeln wurden folgende Thatsachen aus dem Auge verloren:

1. Das Borneol und das Isoborneol sind secundäre Alkohole;
2. Der Sprung in den Eigenschaften und in der Abstammung findet nicht statt zwischen Borneolen und dem Campher, sondern beim Uebergang vom Pinenchlorhydrat zum Camphen.

Die Ableitung des Camphens vom Pinen wird demnach besser in folgender Weise vorgestellt:



Pinen (Wagner, v. Baeyer)

