

487. L. Tschugaeff: Ueber eine neue Methode zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts der Universität Moskau.)

(Eingegangen am 20. November.)

Es ist bekanntlich eine wichtige Aufgabe der organischen Chemie, ein Verfahren aufzufinden, um von einem Alkohol zu dem entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff in glatter Reaction zu gelangen.

Alle Methoden, welche wir zur Zeit für die Ausführung derartiger Uebergänge besitzen, beruhen auf einer Veresterung des betreffenden Alkohols und auf nachträglicher Abspaltung eines Säuremoleküls aus dem entstandenen Ester. Diese zwei nacheinander verlaufenden Vorgänge können entweder in einer einzigen oder in zwei verschiedenen, von einander getrennten Operationen ausgeführt werden.

Wie sich aber die detaillirte Ausführung der betreffenden Methode auch gestalten mag, es sind bei allen bisher bekannten Modificationen derselben, Umlagerungen (resp. auch weitergehendere Veränderungen¹⁾ des primären Reactionsproductes) keineswegs ausgeschlossen. Vielmehr besitzen wir gewichtige Gründe, solche unliebsame Complicationen, welche bald während der Veresterung, bald während der nachfolgenden Spaltungsprocesse vorkommen, als eine ziemlich allgemeine Erscheinung betrachten zu müssen.

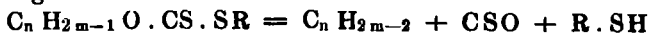
Derartige Umlagerungen sind namentlich bei der Bearbeitung labiler Verbindungen zu befürchten, und thatsächlich sind sie auf dem Gebiete der Terpenchemie besonders häufig beobachtet worden.

Von dem Gedanken geleitet, dass der Hauptübelstand sämtlicher vorliegenden Methoden von der fast regelmässigen Anwendung energischer Agentien von meist saurer Natur herrühre, habe ich versucht, eine Reaction aufzufinden, welche verhältnissmässig leicht und in Abwesenheit solcher umlagernder Agentien verlaufen könnte. Es scheint mir dieses auch wirklich gelungen zu sein, und ich erlaube mir über die erhaltenen Resultate eine vorläufige Mittheilung zu machen.

Die neue Methode, welche einen glatten Uebergang von einem Alkohol zu dem entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff gestattet, beruht auf einer Spaltung, welche gewisse Xanthogenderivate bei der trocknen Destillation erleiden.

¹⁾ Vergl. z. B. Wischnegradsky, Ann. d. Chem. 190, 328; J. Wagner, diese Berichte 27, 1637.

Destillirt man nämlich Xanthogensäureester von der allgemeinen Formel $C_n H_{2m-1} O \cdot CS \cdot SR$, wo R irgend ein Alkoholradical (am leichtesten scheint die Reaction bei $R = CH_3$ zu verlaufen) bedeutet, bei gewöhnlichem oder schwach vermindertem Druck, so erfolgt in der Regel eine Zersetzung, im Wesentlichen gemäss der nachstehenden Gleichung:



Theilweise scheint auch eine Nebenreaction zu verlaufen:

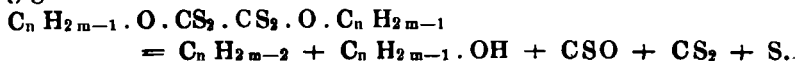


In beiden Reactionen entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_n H_{2m-2}$, welcher leicht durch Destillation, eventuell über metallischem Natrium, von den schwefelhaltigen Nebenproducten befreit werden kann. Die Zersetzung geschieht leicht und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Das Product wird sofort rein erhalten. Die Ausbeuten sind im Allgemeinen befriedigend.

Ein analoger Process, welcher aber wegen schlechterer Ausbeuten und schwerer Reinigung des Endproductes als Darstellungsmethode kaum in Betracht kommen dürfte, findet bei der Zersetzung der Dixanthogenverbindungen von der allgemeinen Formel



statt. (Letztere werden bekanntlich aus Xanthogensalzen und Jod durch Verkettung der Reste $C_n H_{2m-1} \cdot O \cdot CS \cdot S$ - gewonnen). Er wird der Hauptsache nach durch die folgende Gleichung wiedergegeben:



Die Reinigung des Productes geschieht ebenfalls durch Destillation über metallischem Natrium.

Die eben beschriebenen Reactionen, welche in Abwesenheit irgend welcher saurer Agentien verlaufen, scheinen den von uns aufgestellten Forderungen ziemlich genau zu entsprechen. Die Möglichkeit etwaiger Umlagerungserscheinungen wäre hier also so gut wie ausgeschlossen, was in dem bisher erhaltenen Thatsachenmaterial auch wirklich Bestätigung findet. Es sollen zunächst die Ergebnisse einer Anwendung unserer Methode auf einen speciellen Fall, nämlich auf den Uebergang von Menthol zu Menthen geschildert werden. An diesem Beispiele werden ihre Vorzüge deutlich genug hervortreten.

Zur Herstellung von Menthylxanthogennatrium¹⁾, aus welchem sämtliche Menthylxanthogenverbindungen leicht erhältlich sind, trägt man allmählich 16 g Natrium in eine siedende Lösung von 100 g

¹⁾ Dasselbe wurde zuerst durch Bamberger und Lodter (diese Berichte 23, 213) nach einem etwas abweichenden und weniger zweckmässigen Verfahren erhalten.

Menthol in 60–70 g trocknes Toluol ein und erwärmt zuletzt noch 20 Stunden auf dem Sandbade zum ruhigen Sieden, wobei fast die theoretische Menge Natrium in Lösung geht. Man giesst alsdann die erkaltete Flüssigkeit vom überschüssigen Natrium ab, fügt etwa 250 ccm absoluten Aether hinzu und trägt etwas mehr, als die theoretische Menge Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen unter Wasserkühlung ein. Die entstandene hellbraune Lösung des Natriumsalzes wird als solche für die weitere Verarbeitung verwendet.

Der Methylester der Menthylxanthogensäure entsteht, wenn man obige Lösung in der Kälte mit der theoretischen Menge Methyljodid versetzt und nach Beendigung der ziemlich energischen Reaction noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wird Wasser zugegeben, die obere Schicht abgehoben, der Aether und das Toluol (Letzteres unter vermindertem Druck) abdestillirt und der Rückstand in ca. 100 ccm Alkohol gegossen.

Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse, welche durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas verdünntem Weingeist gereinigt wird.

Der Ester krystallisirt in schönen, farblosen, bei 39° schmelzenden Nadelchen; er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, weniger löslich in kaltem Weingeist und vollständig unlöslich in Wasser.

Bei trockner Destillation zerfällt er nach dem oben aufgestellten Schema, indem Menthen und Methylmercaptan als Hauptproducte entstehen.

Man sammelt die übergehende, gelblich gefärbte und äusserst übelriechende Flüssigkeit in einer gut gekühlten Vorlage und reinigt, nach Abtreiben der flüchtigen Bestandtheile aus dem Wasserbade, den Rückstand durch mehrmaliges Destilliren, event. auch 1–2-stündiges Kochen, über metallischem Natrium. Es hinterbleibt schliesslich ganz reines, bei 167–168° siedendes Menthen, von welchem weitaus die Hauptmenge zwischen 167–167.5° übergeht. Die Einheitlichkeit desselben geht unter Anderem auch aus der vorzüglichen Uebereinstimmung der specifischen Gewichte hervor, welche an drei verschiedenen, nach der neuen Methode dargestellten Präparaten bestimmt wurden.

Folgende Zahlen ergaben sich für D_4^{20} : 0.8131; 0.8128; 0.8136. Fast genau dieselbe Zahl wurde von Urban und Kremers¹⁾ für ein sorgfältig fractionirtes Menthen (aus Menthol und Kaliumbisulfat) gefunden: $D_4^{20} = 0.8134$. In einer Hinsicht unterscheidet sich aber das von mir erhaltene Menthen scharf von allen bisher erhaltenen Präparaten dieses Kohlenwasserstoffes und zwar durch sein optisches Verhalten. Nach den Angaben zahlreicher Forscher zeigen Mentbene

¹⁾ Am. chem. Journ. 16, 395.

verschiedener Darstellung (aus *l*-Menthol) ausserordentlich wechselnde und verhältnissmässig kleine Werthe für das specifische Drehungsvermögen, nämlich von 0° bis ca. $+60^{\circ}$.

Nach der neuen Methode lassen sich dagegen Producte erhalten, welche nicht nur ein viel höheres, sondern auch ein fast constantes Drehungsvermögen aufweisen. Für zwei verschiedene Präparate wurden folgende Zahlen gefunden: $[\alpha]_D = +114.77^{\circ}$ und $+116.06^{\circ}$.

Aus dem ersteren wurde behufs näherer Charakterisirung die Nitrosylchloridverbindung (nach Sicker und Kremers¹⁾) dargestellt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127° .

In Benzollösung ($c = 3.260$) zeigte sie starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +242.5^{\circ}$.

Urban und Kremers²⁾ haben aus einem Menthen, welches $[\alpha]_D = +32.77^{\circ}$ zeigte, eine Nitrosylchloridverbindung vom Schmp. 128° und specifischen Drehungsvermögen $+13.76^{\circ}$ erhalten.

Ein ebenfalls hochdrehendes Menthen wird auch bei der Zersetzung der Dixanthogenverbindung, $C_{10}H_{19}.O.CS_2.CS_2.O.C_{10}H_{19}$, gebildet. Letztere erhält man durch Einwirkung von Jod auf Natriummenthylxanthogenat in ätherischer Lösung als strohgelbe, ausserordentlich schön krystallisirende Substanz.

Bei trockner Destillation entstehen aus derselben Menthen und Menthol in ungefähr gleichen Mengen.

Nach mehrmaligem Rectificiren über metallischem Natrium erhält man ein bei $167-168^{\circ}$ siedendes Menthen, welches bezüglich seiner optischen Eigenschaften dem bereits beschriebenen sehr nahe kommt. Es wurde nämlich für dasselbe die Zahl $[\alpha]_D = +111.56^{\circ}$ ermittelt.

Es steht somit fest, dass die Darstellung eines hochdrehenden und höchstwahrscheinlich optisch einheitlichen Menthens, welche nach keiner der bisher üblichen Methoden gelingen wollte, durch die Einführung der Xanthogenmethode möglich geworden ist.

Demnach scheinen Umlagerungen bei den neuen Reactionen nicht aufzutreten, wenigstens soweit aus dem obigen Beispiel zu schliessen ist.

Da diese Reactionen nach einigen vorläufigen Beobachtungen auch ziemlich allgemein anwendbar sind, werden sie wohl, und namentlich in der Chemie der Terpene, manche werthvollen Dienste leisten können.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Am. chem. Journ. 14, 291.

²⁾ ibid. 16, 395.