

seifung: 1.37 ccm KOH = 0.103 g Ester. Die Bestandtheile des Neroliöls verhindern also die Fällung des Sulfats nicht wesentlich.

Controllversuch mit 225 g desselben Neroliöls und 6.1 ccm Aether-Schwefelsäure. Erhalten: 2.28 g trocknes Sulfat = 0.61 pCt. Anthranilsäuremethylester. 0.2 g dieses Salzes verbrauchten zur Titration: $3.16 \text{ ccm } \frac{n}{2}$ -Kalilauge = 0.119 g Ester (Theorie: 0.121 g) und zur Verseifung: 1.46 ccm Kalilauge = 0.109 g = 0.56 pCt. Ester. Aus der alkalischen Verseifungslauge wurden geringe Mengen einer pyridinähnlich riechenden Substanz und nach dem Ansäuern Anthranilsäure isolirt. Der Rest des Sulfats wurde in Wasser gelöst (die Titration ergab genau die der Theorie entsprechende Menge Schwefelsäure), die Lösung mit Soda versetzt und ausgeäthert. Das beim Einleiten von Salzsäure-Gas in die getrocknete ätherische Lösung ausfallende, gelbliche Salz wurde durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit trockenem Aether rein weiss erhalten; der Schmelzpunkt desselben, 178—179°, wurde auch nach dem Verreiben mit reinem Anthranilsäuremethylesterchlorhydrat nicht geändert.

Wir schliessen aus diesen Bestimmungen, dass Neroliöl ca. 0.6 pCt. Anthranilsäuremethylester enthält. Ob Walbaum¹⁾ ein Oel von anderer Zusammensetzung untersucht hat, wissen wir nicht. Der von ihm gefundene höhere Gehalt an Anthranilsäuremethylester (1.3 pCt.) wird aber auch durch die von ihm angewandte Methode erklärt werden können; denn nach unseren Untersuchungen gehen beim Ausschütteln des Oeles mit grösseren Mengen verdünnter Schwefelsäure auch nicht-basische Bestandtheile in Lösung.

Leipzig, den 30. Januar 1901. Laboratorium von Heine & Co.

45. C. Harries: Ueber eine Darstellungsweise zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

(Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Die bisher benutzte Methode zur Darstellung zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe besteht darin, dass man aus den Dibromiden der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit Chinolin oder alkoholischer Kalilauge Bromwasserstoff abspaltet²⁾. Hierbei ist

¹⁾ Walbaum, l. c.

²⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 278, 94; Markownikoff, Ann. d. Chem. 302, 29.

es ziemlich schwierig, bromfreie Substanzen zu erhalten. Im Folgenden ist ein Verfahren beschrieben, welches leicht zu analysenreinen Körpern führt. Die Diamine, welche man durch Reduction der Dioxime, Aminooxime oder Oxaminoxime gewinnt, spalten beim Erhitzen ihrer phosphorsauren Salze Ammoniak ab und gehen ganz glatt in die zugehörigen, zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe über. Bei der Destillation der Chlorhydrate¹⁾ oder Sulfate fand ich, dass erstens die Ausbeute an Kohlenwasserstoff erheblich geringer ist und zweitens häufig Gemische von schwer zu trennenden Oelen entstehen.

Schon bei der Destillation von Chlorhydraten der Monoamine wurde diese Beobachtung gemacht, so z. B. wird beim Erhitzen von Dihydrocarvylaminochlorhydrat neben Terpinen reichlich Cymol gebildet²⁾. Bei der Destillation der Sulfate kann man deutlich die Bildung von Ammoniumsulfiden wahrnehmen, die Schwefelsäure wird also auf Kosten des Kohlenwasserstoffes reducirt.

Bei Anwendung der Phosphate werden während der pyrogenen Reaktionen die oxydirenden Nebenwirkungen vermieden. Diese Methode kann natürlich auch für die Abspaltung des Ammoniaks aus den Monaminen und zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit nur einer Doppelbindung mit Erfolg verwendet werden.

I. Ueber ein Methylisopren (Methylpentandiēn). (Gemeinschaftlich mit Suren Adamantz).

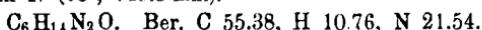
Als Ausgangsmaterial diente uns das Diacetonamin, welches mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat³⁾ glatt in das schön krystallisirende Diacetonaminoxim,



übergeführt werden kann.

Dasselbe wird der Reactionsmasse durch Aether entzogen und im Vacuum destillirt. Sdp. 129—131°, 14 mm. Schmp. 55—56°.

0.2966 g Sbst. (i. Vac. dest.): 0.5983 g CO₂, 0.2870 g H₂O. — 0.2068 g Sbst.: 33.8 ccm N (18°, 749.5 mm).



Gef. » 55.01, » 10.75, » 22.06.

Durch Alkohol und Natrium entsteht daraus das Methylaminopentan, (CH₃)₂C(NH₂).CH₂.CH(CH₃).NH₂, ein dickes, stark basisches Oel vom Sdp. 36—41°, 12 mm (ungenau), welches schön krystallisirende Salze bildet und von dem eine Reihe Derivate dargestellt wurden.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1352 [1899].

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 275, 125.

³⁾ Vergl. diese Berichte 29, 521 [1896].

Das Phosphat gewinnt man durch Eindampfen einer wässrigen Lösung der Base mit verdünnter Phosphorsäure. Es krystallisiert in grossen, dicken Blättern vom Schmp. 187—188°.

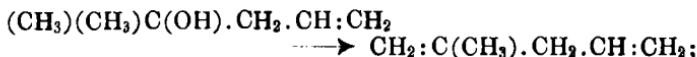
Beim Erhitzen zerfällt das Phosphat in Ammoniumpyrophosphat, Ammoniak und einen Kohlenwasserstoff C₆H₁₀. Das Destillat besteht aus zwei Schichten; die oben befindliche bildet ein leicht bewegliches Liquidum, welches abgehoben und zur Reinigung mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt wird. Nach der Entwässerung über Baryumoxyd siedet der Kohlenwasserstoff ziemlich genau bei 75—77° unter 779 mm Druck; Δ_{16} 0.71761. Ausbeute ca. 60 pCt.

0.1524 g Sbst.: 0.4892 g CO₂, 0.1661 g H₂O.

C₆H₁₀. Ber. C 87.80, H 12.20.

Gef. » 87.55, » 12.11.

Der Geruch des Kohlenwasserstoffs erinnert an den des Isoprens. Die Constitution der Verbindung wird wahrscheinlich durch die Formel CH₂:C(CH₃).CH:CH.CH₃ wiedergegeben; hierüber ist eine genauere Untersuchung angestellt worden. Ein isomerer Kohlenwasserstoff C₆H₁₀ wurde vor Kurzem von Ljubarsky¹⁾ aus Dimethylallylcarbinol gewonnen:

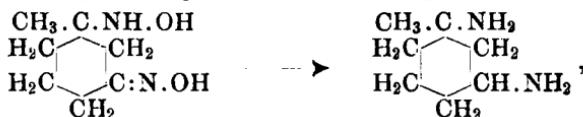


er siedet bei 73—76°; Δ_{20} 0.71415. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die beiden Kohlenwasserstoffe verschiedener Herkunft identisch sind.

II. Ueber ein Dihydrotoluol (Methylcyclohexandién). (Gemeinschaftlich mit Ernest Atkinson.)

Als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Dihydrotoluols diente uns das Oxaminoxim des Methylcyclohexenons, welches schon früher beschrieben ist²⁾. Zur Darstellung dieses Oxaminoxims haben wir noch hinzuzufügen, dass man zur Gewinnung eines gut krystallisirenden Productes der Mischung von 1 Mol.-Gew. Methylcyclohexenon und 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol 1 Mol.-Gew. Wasser hinzusetzen muss, da das krystallisirende Oxaminoxim 1 Molekül Krystallwasser enthält. Um eine quantitative Ausbeute zu erhalten, lässt man ca. 3 Tage stehen.

Das Oxaminoxim wird durch Alkohol und Natrium in eine mit Wasserdampf flüchtige Diaminbase umgewandelt:



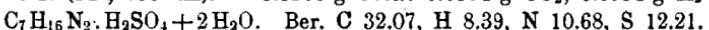
¹⁾ Journ. prakt. Chem. 62, 567 [1900].

²⁾ Harries und Jablonski, diese Berichte 31, 1882 [1898].

welche mit Hülfe ihres Sulfates leicht zu reinigen ist. Dieselbe siedet, über Baryumoxyd getrocknet, bei 85—89° unter 17 mm Druck und bildet ein dickes, farbloses, basisch riechendes Oel.

Die Analyse des schwerlöslichen Sulfates, welches mit 2 Mol. Wasser krystallisiert, ergab folgende Werthe:

0.2858 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2574 g BaSO₄. — 0.152 g Sbst.: 14 ccm N (24°, 738 mm). — 0.1208 g Sbst.: 0.1394 g CO₂, 0.0934 g H₂O.



Gef. » 31.47, » 8.60, » 10.39, » 12.37.

Das Sulfat verliert beim Trocknen bei 140° zwei Moleküle Wasser.

0.1264 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0174 g H₂O.

Ber. für 2H₂O 13.74. Gef. H₂O 13.76.

Zur Darstellung des Dihydrotoluols wird einfach das Oxamino-oxim mit Natrium (6-fache Menge) und Alkohol reducirt, die Diaminbase mit Wasserdampf übergetrieben und die Destillate mit Phosphorsäure neutralisirt.

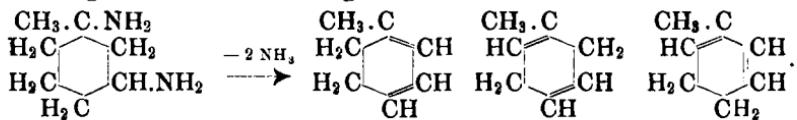
Beim Eindampfen der Laugen hinterbleibt ein Syrup, welcher beim Erhitzen in Dihydrotoluol, Ammoniak und Ammoniumpyrophosphat zerfällt. Das Destillat des Phosphates bildet zwei Schichten, die obere, den Kohlenwasserstoff enthaltende, wird abgehoben, mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt¹⁾ und nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt. Der Siedepunkt liegt ziemlich genau bei 107—108° unter 779 mm Druck. Der Kohlenwasserstoff verharzt leicht und hinterlässt bei jedesmaligem Destilliren eine kleine Menge eines dicken, gelben Oels. Die Ausbeute betrug aus 20 g Oxamino-oxim ca. 4.5 g Rohkohlenwasserstoff. Das Dihydrotoluol entfärbt Permanganat und Brom sofort und liefert ein öliges Bromid; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich unter theilweiser Verbarzung tief himbeerroth. Der Geruch ist intensiv lauchartig.

0.1148 g Sbst. (bei 107—108° siedend): 0.376 g CO₂, 0.1117 g H₂O.

C₇H₁₀. Ber. C 89.36, H 10.64.

Gef. • 89.33, » 10.81.

Kohlenwasserstoffe von der Formel des Dihydrotoluols²⁾ sind mindestens 5 denkbar; für das von uns dargestellte kommen hauptsächlich folgende Formeln in Frage:



Vielleicht gelingt es, die Constitution unseres Dihydrotoluols aufzuklären; es ist dies lediglich eine Materialfrage.

¹⁾ In der schwefelsauren Lösung befinden sich geringe Mengen einer Base, vielleicht Tetrahydrotoluidin.

²⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 155, 271.

Bei der Destillation des Sulfates der Diaminbase erhält man in schlechterer Ausbeute ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus welchem man durch Rectification über Natrium Toluol abscheiden kann.

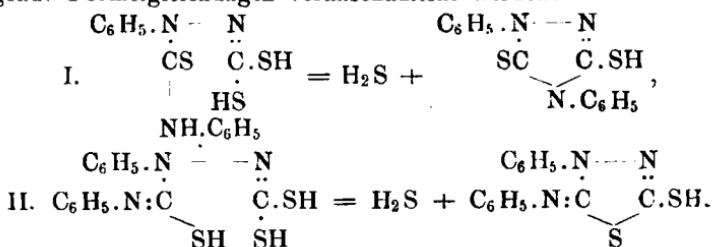
0.1438 g Sbst. (bei 110—111° siedend): 0.4783 g CO₂. 0.1118 g H₂O.
 C₇H₈. Ber. C 91.30, H 8.69.
 Gef. » 90.71, » 8.69.

Nach dieser Methode werden sich auch noch andere, dihydrierte Kohlenwasserstoffe darstellen lassen. Augenblicklich bin ich beschäftigt, den Zerfall der Phosphate des Parahexahydrophenyldiamins und des Metahexahydrophenyldiamins, sowie die hierbei entstehenden isomeren Dihydrobenzole zu untersuchen. In einer ausführlichen Abhandlung werde ich diesen Gegenstand später anderwärts publiciren.

46. M. Busch und E. Wolpert: Ueber die Einwirkung von Senfölen auf Dithiocarbazinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]
 (Eingegangen am 30. Januar.)

Die Reactionsfähigkeit der Dithiocarbazinsäuren, sowie ihre Neigung zur Bildung ringförmiger Complex¹⁾) kommt auch in dem Verhalten dieser Hydrazinderivate gegenüber Senfölen deutlich zum Ausdruck. So vereinigt sich die Phenyl-dithiocarbazinsäure in Form ihres Kaliumsalzes mit Phenylsenföl in alkoholischer Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reaction besteht jedoch nicht in einer einfachen Anlagerung des Senföls an die Carbazinsäure, sondern es findet gleichzeitig eine innere Condensation des intermediär gebildeten Thioharnstoffs unter Austritt von Schwefelwasserstoff statt. Da die resultirende Verbindung einerseits stark saure Natur besitzt, andererseits leicht ein Oxydationsprodukt von Disulfid-Charakter, sowie bei energischer Oxydation eine Sulfonsäure liefert, so liegt in derselben zweifellos ein Mercaptanderivat vor; es kommen infolgedessen für den Verlauf der Condensation zwei Möglichkeiten in Betracht, die durch folgende Formelgleichungen veranschaulicht werden:



¹⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. 60, 25.