

C. Umlagerung der beiden $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren
in einander.

Zelinsky¹⁾ hat in seiner mehrfach erwähnten Abhandlung gezeigt, dass die niedrig schmelzende Dimethyladipinsäure durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure in die hochschmelzende Modification umzulagern ist.

Es hat sich nun gezeigt, dass sich derselbe Effect erzielen lässt, wenn man die Dimethyladipinsäure vom Schmp. 75–77° mit etwas Ammoniak und Wasser oder auch mit Wasser allein längere Zeit im Rohr erhitze. In allen Fällen war die niedrig schmelzende Säure zum grossen Theil in die hoch schmelzende umgelagert, nie jedoch war die Umlagerung eine vollständige.

Auf der anderen Seite gelang auch eine partielle Umlagerung der hoch schmelzenden Säure in die niedrig schmelzende. Nach Erhitzen der Säure vom Schmp. 143.5° mit Wasser und geringen Mengen Basen, wie Ammoniak, Piperidin, Anilin, aber auch mit Wasser allein, war dieselbe zum Theil in niedrig schmelzende Säure umgelagert, wenn auch der umgelagerte Antheil bedeutend geringer war, als bei den Umlagerungsversuchen mit niedrig schmelzender Säure.

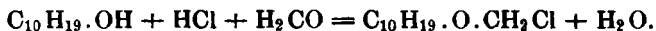
131. Edgar Wedekind: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. März 1901.)

Das Menthol reagirt unter dem Einfluss von Mineralsäuren ausserordentlich leicht mit Formaldehyd unter Austritt von Wasser: der secundäre Alkohol wird in ätherartige Verbindungen übergeführt, welche sich sowohl ihrer Zusammensetzung nach, als auch auf Grund ihrer verschiedenen Beständigkeit wesentlich von einander unterscheiden.

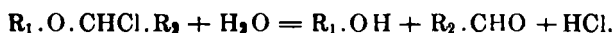
Lässt man nämlich die Einwirkung bei Gegenwart von Salzsäuregas vor sich gehen, so addiren sich — nach erfolgter Sättigung des vorhandenen Wassers mit gasförmiger Salzsäure — zunächst je eine Molekel Chlorwasserstoff und Formaldehyd an eine Molekel Menthol unter Abspaltung von Wasser, und zwar im Sinne folgender Gleichung:



Das erhaltene Product — ein gechlorter Methylmenthyläther — ist ein an der Luft rauchendes Oel, welches durch Wasser in seine drei Componenten rückwärts zerlegt wird. Die Empfindlichkeit dieses durch seine physikalischen Eigenschaften wohlcharakterisirten Körpers

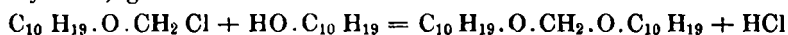
¹⁾ Diese Berichte 24, 4004 [1891].

gegen Wasser und hydroxylhaltige Lösungsmittel erinnert an die Unbeständigkeit der einfachen Monochloräther der Fette, welche durch Chlorirung von Aethern entstehen¹⁾ und hydrolytisch in Alkohole, Aldehyde und Salzsäure zerfallen:



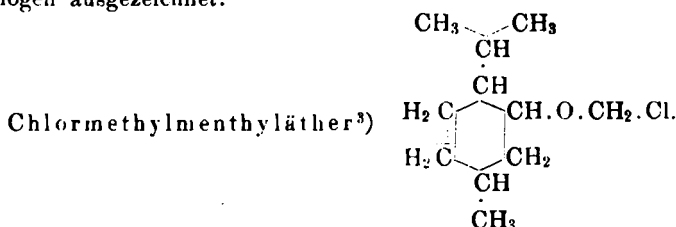
Während aber bei diesen fetten Aethern die Zersetzung durch Wasser meistens ausserordentlich schnell erfolgt und zwar zuweilen unter Bildung von Paraformaldehyd, wird der oben erwähnte Chlormethylmenthyläther verhältnissmässig langsam zerlegt unter gleichmässiger Entwicklung von Formaldehyd und Menthol; Gegenwart von Alkalilauge beschleunigt diesen Process natürlich ausserordentlich.

Auch in hydroxylfreien Lösungsmitteln zeigt das Chloratom eine bemerkenswerthe Beweglichkeit: durch Einwirkung von Natriumphenolaten entstehen z. B. die entsprechenden gemischten Aether des Methylens, wie: $C_{10}H_{19}.O.CH_2.O.C_{10}H_7$. Noch deutlicher tritt diese Eigenschaft des gechlorten Methylmenthyläthers durch die Leichtigkeit hervor, mit welcher durch Destillation bei Gegenwart von freiem Menthol das äusserst beständige Dimethylmenthylal (Methylen-dimethyläther) gebildet wird:



Dieser Körper wurde schon von A. Brochet²⁾ direct durch Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure erhalten und unter dem Namen Dimentholfomal beschrieben; derselbe wird durch Wasser und Alkalien nicht in seine Componenten gespalten.

Sowohl der Menthylchlormethyläther als das Dimethylmenthylal sind optisch activ; namentlich der Erstere ist durch sein hohes Drehungsvermögen ausgezeichnet:



¹⁾ Die unsymmetrisch gebauten Monochloräther, wie z. B. $C_2H_5.O.CH_2.Cl$, entstehen auch nach einer der geschilderten analogen Reaction, nämlich aus Alkoholen, Formaldehyd und Salzsäuregas; vergl. L. Henry, Bull. Acad. Roy. de Belgique [3] 25, 439 ff; 26, 629; C. Favre, Compt. rend. 119, 284 ff.; Bull. soc. chim. [3] 11, 881; 17, 914 und A. de Gaspari, Gazz. chim. 27, II, 297.

²⁾ Compt. rend. 128, 612; Bull. soc. chim. [3] 21, 370; Chem. Centralblatt 1899, I, 846, 1195.

³⁾ Deutsches Reichspatent No. 119008.

100 g Menthol werden auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht und mit 50 g einer 40-procentigen Formalinlösung vermischt; unter zeitweiligem Umschütteln wird ein lebhafter Salzsäurestrom eingeleitet, zunächst ohne zu kühlen; sobald aber die Reaktionsmasse anfängt, sich zu erwärmen, wird das Gefäß in Eiswasser gestellt. Wenn der Inhalt des Letzteren kein Salzsäuregas mehr absorbiert und durchaus klar ist, so ist die Reaction beendet: es haben sich zwei Schichten gebildet, von welchen die obere abgehoben und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet wird; von Letzterem wird das wasserklare Rohöl durch Absaugen getrennt. Ausbeute 120–130 g. Die untere Schicht besteht aus rauchender Salzsäure und kann abermals zur Entwicklung von Chlorwasserstoffgas benutzt werden. Zur Reinigung¹⁾ wird das erhaltene Oel bei vermindertem Druck fractionirt destillirt, wobei zunächst etwas unverändertes Menthol, sowie Salzsäure übergehen, während sich die Gefäßwände zuweilen mit einer feinen Haut von Trioxymethylen überziehen. Der Chlormethylmenthyläther siedet unter 16 mm Druck constant bei 160–162°, bei gewöhnlichem Druck hingegen bei ca. 230° unter theilweiser Zersetzung. Der nicht unerhebliche Destillationsrückstand erstarrt beim Erkalten und enthält das weiter unten beschriebene Dimethylmethylenal. Bei der Empfindlichkeit des Chloräthers gegen Feuchtigkeit konnten scharfe Analysenwerthe auch nach mehrmaliger Rectification nicht erzielt werden, wie beispielsweise folgende Zahlen zeigen:

0.1066 g Sbst.: 0.2572 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₁₁H₂₁OCl. Ber. C 64.54, H 10.29.

Gef. » 65.80, » 10.34.

Chlorinethylmenthyläther hat das specifische Gewicht 0.9821 und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links; untersucht man das Oel als solches im Polarisationsinstrument, so machen sich eigenthümliche optische Erscheinungen bemerkbar, die eine genaue Bestimmung der specifischen Drehungsgrösse erschweren. Es wurde daher als Verdünnungsmittel Chloroform gewählt; es ergab sich $[\alpha]_D^{21} = -172.57^\circ$

($\mu = -11.72^\circ$, $l = 1$, $c = 6.78$).

Die Bestimmung der Brechungsexponenten (bei 19°) verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Stöckl, welcher folgende Daten ermittelte:

¹⁾ Für die therapeutische Verwendung des Chloräthers (vergl. O. Seifert, Deutsche Aerztezeitung 1901, No. VIII) genügt die Entfernung des überschüssigen Salzsäuregases durch Einleiten eines trocknen Luftstromes bei vermindertem Druck; diese Operation kann durch gelindes Erwärmen (50–60°) sehr beschleunigt werden. Etwa vorhandener Paraformaldehyd wird durch Ausfrieren und Filtriren leicht beseitigt.

B	C	D	E	b	F	G
1.461	1.462	1.465	1.468	1.469	1.471	1.475

Der Chlormethylmenthyläther hat also etwa das Volumengewicht des Leinöls, das Rotationsvermögen des Santonins und den Brechungsexponenten des Olivenöls.

Die Verbindung spaltet¹⁾ schon bei kurzem Stehen an der Luft oder beim Eingiessen in Wasser Salzsäure ab unter Entbindung von Formalin und Menthol; Letzteres schwimmt nach einiger Zeit in Krystallen auf der Oberfläche des Wassers; schneller und vollständiger verläuft diese Zersetzung beim Erwärmen mit Natronlauge; bei einem quantitativen Versuche wurden z. B. nach dem Ansäuern mit Salpetersäure 15.03 pCt. Chlor auf titrimetrischem Wege gefunden, während der völligen Zerlegung eines Körpers von der Formel $C_{11}H_{21}OCl$ ein theoretischer Chlorgehalt von 17.32 pCt. entspricht.

Erwärmt man den Chloräther in Xylollösung eine Zeit lang mit der berechneten Menge β -Naphtholnatrium, so erhält man nach Entfernung des gebildeten Kochsalzes und Abdestilliren des Lösungsmittels einen farblosen Körper, der durch Lösen in Alkohol und Füllen mit Wasser gereinigt wird und gegen 120° schmilzt. Derselbe zeigt keine Neigung zum Krystallisiren; der gefundene Kohlenstoffgehalt (80.4 pCt.) weist auf den gesuchten Methylenmenthyl- β -naphthyläther, $C_{10}H_{19}.O.CH_2.O.C_{10}H_7$, hin, welcher 80.7 pCt. Kohlenstoff verlangt.

Aetherische Lösungen von Anilin und Phenylhydrazin werden durch den Chlormethylmenthyläther gefällt.

Dimethylmethylenal, $C_{10}H_{19}.O.CH_2.O.C_{10}H_{19}$, findet sich, wie oben erwähnt, im Destillationsrückstand des rohen Chlormethylmenthyläthers, bezw. in den bei 13 mm Druck oberhalb 220° siedenden Fractionen; es entsteht wohl erst während der Destillation durch Einwirkung des Chloräthers auf unverändertes oder durch Rückwärtsspaltung entstandenes Menthol. Das Dimethylmethylenal wird gereinigt durch längeres Kochen mit Blutkohle in alkoholischer Lösung; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln, welche im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden und bei 57° schmelzen (Brochet findet den Schmelzpunkt des Dimethylmethylenals bei 56.5° und den Siedepunkt bei 337°).

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.101 g Sbst: 0.29 g CO_2 , 0.113 g H_2O .

$C_{21}H_{40}O_2$. Ber. C 77.92, H 12.37.

Gef. » 78.31, » 12.42.

¹⁾ Auch alkoholische Lösungen zersetzen sich nach einiger Zeit unter Braunfärbung.

Das spezifische Drehungsvermögen wurde in alkoholischer Lösung bestimmt: $[\alpha]_D^{24} = -77.94^\circ$.

$$(\alpha = -1.247^\circ, l = 2, c = 0.8.)$$

Das von mir erhaltene Dimethylmethylal ist ein schwach riechender, indifferenter Körper, der durch seine Beständigkeit ausgezeichnet ist und daher erst bei höherer Temperatur durch concentrirte Mineralsäuren angegriffen wird.

Hr. Prof. R. Kobert in Rostock hatte auf meine Bitte hin die Freundlichkeit, die Substanz einer pharmakologischen Prüfung zu unterziehen: sie erwies sich insofern als ungiftig, als ein Mittelhund von etwa 10 kg, an den Dosen von 1 g und mehr auf einmal verfüttert wurden, gesund blieb. Der Harn nahm keine auffallenden Eigenschaften an; bei Verfütterung von Menthol in gleichen Dosen würde der Harn reichlich Mentholglykuronsäure enthalten haben. Das Dimethylmethylal hatte also offenbar den Organismus unverändert passirt.

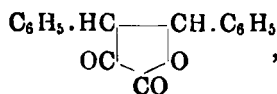
Hrn. Leo Kerkovius, der mich bei einigen Versuchen eifrig unterstützt hat, danke ich hiermit verbindlichst.

132. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd.

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Vor Jahren haben Claisen und Claparède¹⁾ Brenztraubensäure mit Benzaldehyd durch gasförmige Salzsäure condensirt, um so zu der bereits früher auf anderem Wege von Claisen und Antweiler²⁾ synthetisch dargestellten Cinnamylameisensäure zu gelangen. Neben der Cinnamylameisensäure beobachteten die genannten Forscher bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Soda einen gelben, gelatinösen, in Aether und Alkalicarbonaten unlöslichen Körper, der jedoch einer näheren Untersuchung nicht unterworfen wurde.

Bei der Condensation der phenylirten Brenztraubensäure hatte ich in Gemeinschaft mit Knight³⁾ keine ungesättigte Säure erhalten, vielmehr ein Oxolacton der Formel:



dessen weitere Untersuchung in Gemeinschaft mit Lux⁴⁾ ausgeführt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2472 [1881].

²⁾ Diese Berichte 13, 2123 [1880].

³⁾ Diese Berichte 27, 2222 [1894].

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2218 [1898].