

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt; insbesondere soll die Einwirkung der aliphatischen Magnesiumverbindungen auf Milchsäureester untersucht werden.

Rostock, im Juni 1906.

365. August Klages: Ueber die Reduction partiell hydrirter Benzole.

(Eingegangen am 18. Juni 1906.)

Seit etwa zwei Jahren bin ich mit mehreren Schülern damit beschäftigt, umfassendes experimentelles Material über die Reduction von Dihydro- und Tetrahydro-Benzolen zu sammeln¹⁾. Es lag mir daran, festzustellen, ob die bei der Reduction von Aethylendoppelbindungen in der Gruppe der Styrole und Styrolene gemachten²⁾ Erfahrungen für die Reduktionsfähigkeit von Doppelbindungen cyclischer Systeme Gültigkeit besitzen.

Die Untersuchungen haben mancherlei interessante Thatsachen ergeben, über die ich später im Zusammenhang berichten werde. Wenn ich mich entschliesse, schon jetzt einen bestimmten Theil dieser Arbeiten zu publiciren, so geschieht das, um mir dadurch auf einige Zeit die Durchforschung des Gebietes zu sichern. H. Rupe und Liechtenhan³⁾ berichten nämlich in einer vorläufigen Mittheilung im Heft 5 dieser Berichte über die Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Carvon und berühren damit einen Gegenstand, der von mir seit zwei Semestern mit Hrn. Stud. Sommer bearbeitet wird.

A. Klages und Fritz Sommer: Ueber $\Delta^{2.6.8(9)}$ -Menthatriëne und ihre Umwandlung in *p*-Cymole.

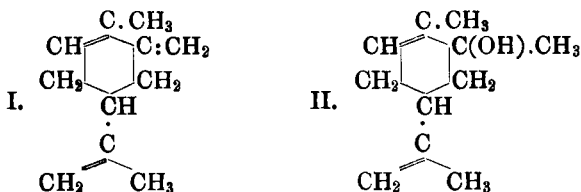
Rupe und Liechtenhan liessen Jodmethylmagnesium auf Carvon einwirken, zersetzten in der üblichen Weise mit verdünnter Schwefelsäure und erhielten schliesslich nach Behandeln des jodhaltigen Rohproductes mit alkoholischem Kali nach wiederholtem Durchfractioniren einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, für den sie wegen

¹⁾ J. Lambert, Dissert., Heidelberg 1905.

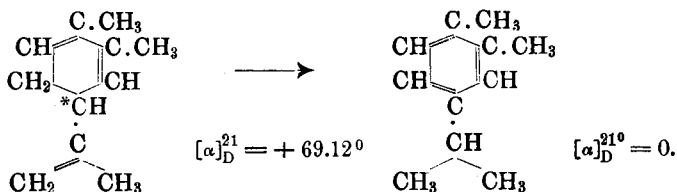
²⁾ Diese Berichte 37, 1721, 2302 [1904].

³⁾ Diese Berichte 39, 1119 [1906].

seiner Reduktionsfähigkeit mit Natrium und siedendem Amylalkohol zu einem Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ die Formel I bevorzugen.



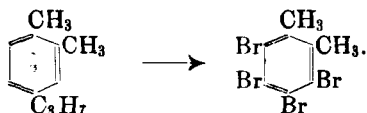
Sie stützen sich dabei auf eine Beobachtung Semmler's über die Reduction einer conjugirten Doppelbindung im Phellandren¹⁾. Wir haben den Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ durch passende Anordnung der Versuchsbedingungen aus Carvon und Brommethylmagnesium in guter Ausbeute leicht erhalten können — ebenso das von Rupe und Liechtenhan gesuchte 2-Methylcarveol (Formel II) — ertheilen ihm aber auf Grund seiner leichten Ueberführbarkeit in 2-Methylcymol die Formel eines 2-Methyl- $\Delta^{2,6,8(9)}$ -menthatriëns:



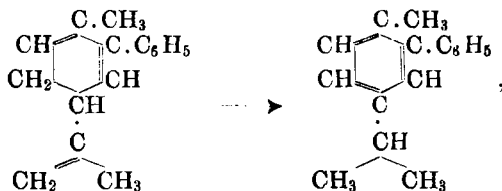
Der Uebergang in das Benzolderivat vollzieht sich zum Theil schon beim Kochen des Methylcarveols mit Oxalsäure, lässt sich aber am besten durchführen, wenn man das 2-Methyl-menthatriën einige Stunden mit 2-procentiger Eisessig-Salzsäure kocht. Da das asymmetrische Kohlenstoffatom in 4 durch Eintritt der dritten Doppelbindung in den Kern entfernt wird und der Drehungswinkel von $+69.12^\circ$ auf 0° sinkt, so ist damit ein Kriterium für die Vollständigkeit der Umlagerung des Kohlenwasserstoffs in Methylcymol gegeben. Das erhaltene 2-Methylcymol verhält sich wie ein echtes Benzolderivat. Es addirt keine Spur Brom, zeigt den Geruch des Cymols, löst sich in Schwefelsäure leicht zu einer gut krystallisirenden, süß schmeckenden Sulfosäure auf, die sich normal in ein Chlorid und Anilid überführen lässt. Mit Brom und Bromaluminium reagirt

¹⁾ Diese Berichte 36, 1035 [1903].

2-Methylcymol energisch; unter Abspaltung der Isopropylgruppe entsteht Tetrabromorthoxylol vom Schmp. 261°:



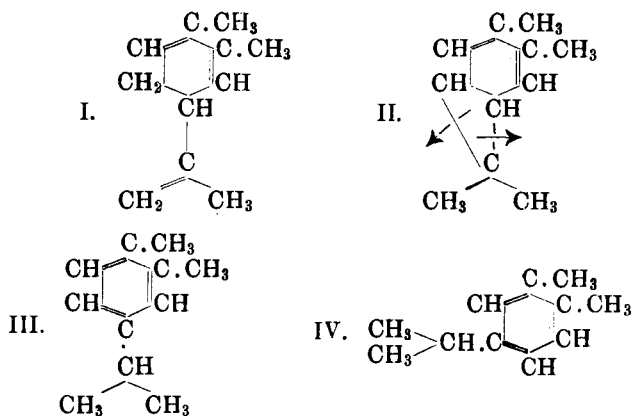
In ganz analoger Weise lässt sich 2-Aethylcymol aus dem 2-Aethyl- $\Delta^{2,6,8(9)}$ -menthatriën gewinnen. Die Ausbeute ist vorzüglich. Aus 30 g Carvon liessen sich nach Durchführung sämtlicher Operationen 12 g Aethylcymol gewinnen. Noch leichter vollzieht sich die Umwandlung in das Benzolderivat beim 2-Phenylcarveol, bei dem diese Beobachtungen von uns zuerst gemacht wurden. Hier gelingt es überhaupt nicht mehr, das 2-Phenylmenthatriën,



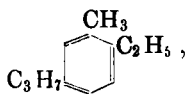
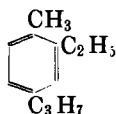
in reinem Zustande zu erhalten, weder durch Kochen des Phenylcarveols mit Oxalsäure, noch durch Behandeln des Carbinols mit Salzsäure und Pyridin, oder durch Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Schwefelsäure. Es hat sogar den Anschein, worüber genauere Untersuchungen angestellt werden, als ob bei der Destillation im Vacuum spontan die Umlagerung in das Benzolderivat unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Aus diesem Grunde gelang es auch nicht, aus dem vermeintlich reinen Phenylmenthatriën einheitliche Reducionsproducte zu erhalten, sondern es entstanden Kohlenwasserstoffe von geringerem Drehungsvermögen, die wechselnde Gemische von 2-Phenylmenthadiën mit 2-Phenylcymol darstellten, eben weil der angewandte Kohlenwasserstoff von vornherein das nicht reducirbare Benzolderivat enthielt.

Wie die Umlagerung der $\Delta^{2,6,8(9)}$ -Menthatriëne in *p*-Cymole zu Stande kommt, ist ebenso, wie die des Carvons in Carvacrol, eine offene Frage; sie lässt sich aber gut erklären, wenn man die intermediäre Bildung eines Trimethylenringes auch hier¹⁾ annimmt:

¹⁾ Vergl. A. Klages und Kraith, diese Berichte **32**, 2556 [1899]. — A. Klages, diese Berichte **32**, 1516 [1899].



Unter dieser Voraussetzung könnte der Trimethylenring der Zwischenphase (II) unter Bildung eines Derivates des *p*-Cymols (III) oder des *m*-Cymols (IV) aufgespalten werden. Beim 2-Methylmenthatriën würde das wegen des symmetrischen Baues gleichgültig sein, während der aus Aethylmenthatriën entstehende Kohlenwasserstoff sowohl ein 2-Aethyl-*p*-cymol, als auch ein 2-Aethyl-*m*-cymol,



sein könnte. Um die Frage zu lösen, haben wir die Synthese des 2-Aethyl-*p*-cymols in Angriff genommen.

2-Methyl- $\Delta^{6,8(9)}$ -menthadiënol-2 (2-Methylcarveol).

In eine aus 24 g Magnesium (1 Atom) und Brommethyl bereitete ätherische Lösung von Brommethylmagnesium wurden bei gewöhnlicher Temperatur 100 g Carvon ($\frac{2}{3}$ Mol.) langsam eingetragen und das Reaktionsgemisch nach einstündigem Stehen in eine mit Eisstücken versetzte, concentrirte, wässrige Lösung von Salmiak eingetragen. Die Magnesiumdoppelverbindung ging schnell in Lösung, der klare, ätherische Auszug wurde mit Salmiaklösung, dann mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt.

2-Methylcarveol ist ein farbloses Oel von wenig ausgeprägtem Geruch, das unter 14 mm Druck bei 111° siedet.

0.1586 g Subst.: 0.4632 g CO₂, 0.1582 g H₂O.

C₁₁H₁₈O. Ber. C 79.52, H 10.84.

Gef. » 79.63, » 11.18.

Methylcarveol entsteht in fast quantitativer Ausbeute.

$$\begin{array}{l} d_4^{20.4} = 0.9471 \\ n_D^{20.4} = 1.4911 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} d_4^{20.4} \\ n_D^{20.4} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr. Ber. 50.36.} \\ \text{» Gef. 50.74.} \end{array}$$

$$\alpha_D^{20.4} = +34.17^\circ, \quad [\alpha]_D^{20.4} = +36.08^\circ.$$

Auch mittels Magnesiummethyljodid lässt sich das Carbinol erhalten, nur darf man nicht mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen, sondern muss das Reaktionsgemisch in eiskalte, concentrirte Chlorammoniumlösung eintragen. Dann gestaltet sich der Versuch folgendermaassen. 40 g Carvon lieferten unter 19 mm Druck 8 g Vorlauf, Sdp. 100—110°, 18 g reines Methylcarveol, Sdp. 117—118°, 4 g, Sdp. 119—125°. Jodhaltige Producte, wie sie Rupe und Liechtenhan beobachteten, treten unter diesen Bedingungen nicht auf.

2-Methyl- $\Delta^{2.6 \ 8(9)}$ -menthatriën.

Den Kohlenwasserstoff erhält man direct in vorzüglicher Ausbeute, wenn man das aus Carvon und Brommethylmagnesium bereitete Reaktionsgemisch in auf -5° gekühlte, 40-proc. Schwefelsäure unter Turbiniren einfließen lässt. 40 g Carvon liefern 26 g 2-Methylmenthatriën, Sdp. 82—83° unter 15 mm Druck. Sdp. 197° bei 746 mm (i. D.).

$$\begin{array}{l} d_4^{21.1} = 0.8724 \\ n_D^{21.1} = 1.5000 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} d_4^{21.1} \\ n_D^{21.1} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr. Ber. 49.46.} \\ \text{Gef. 49.86.} \end{array}$$

$$\alpha_D^{21} = +60.30^\circ \quad [\alpha]_D^{21} = +69.12^\circ.$$

Bei wiederholter Destillation im Vacuum nimmt der Drehungswinkel ab: gef. $\alpha_D + 59.2^\circ$, nach acht Tagen und wiederholter Destillation $\alpha_D + 58^\circ$. Die Substanz ist identisch mit dem von Rupe und Liechtenhan dargestellten Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$.

Erhitzt man 20 g Methylcarveol mit 100 g wasserfreier Oxalsäure auf 125°, so erhält man nach vorausgegangener Wasserdampfdestillation 3 g eines cymolartig riechenden Oeles, das von 85—87° unter 16 mm Druck übergeht, optisch-inactiv ist, Bromlösung kaum entfärbt, sich in Schwefelsäure glatt löst und die Eigenschaften des 2-Methylcymols zeigt. Wendet man dagegen auf 20 g Methylcarveol 100 g krystallisirte Oxalsäure an und erhitzt auf 105—110°, so erhält man 10 g eines Oeles. Sdp. 94—100° bei 24 mm, das noch $+20.2^\circ$ nach rechts dreht. Wir halten dieses Product, das noch reichlich Brom entfärbt, für ein Gemisch von 2-Methylmenthatriën und durch Umlagerung entstandenem 2-Methylcymol.

2-Methyl-*p*-cymol.

20 g des aus Carvon mit 40-procentiger Schwefelsäure erhaltenen 2-Methylmenthatriens wurden mit 100 g 2-procentiger Eisessig-Salzsäure 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen, und daraus durch Ausäthern und Destillation im Vacuum 14 g Methylcymol gewonnen. Sdp. 86—87.5° bei 16 mm Druck, 198° bei 732 mm (i. D.). Farbloses, dünnflüssiges, ausgesprochen cymolartig riechendes Oel.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{21.1} = 0.8729 \\ n_D^{21.1} = 1.4991 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Ref. Ber. 49.46.} \\ \text{Gef. 49.79.} \end{array}$$

0.1474 g Sbst.: 0.4816 g CO₂, 0.1435 g H₂O.

C₁₁H₁₆. Ber. C 89.12, H 10.88.
Gef. » 89.10, » 10.91.

2-Methylcymol löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in der 4-fachen Menge Schwefelsäure von 6 pCt. Anhydrid auf. Auf Zusatz von wenig Eis zu der gut gekühlten Lösung scheidet sich die freie Sulfosäure, in Gestalt ihres Hydrates, als eine fast farblose Krystallmasse aus, die sich durch Absaugen über Glaswolle leicht gewinnen lässt (α -Säure). Farblose Krystalle, die in Wasser leichtlöslich sind, sich aber aus concentrirten, wässrigen Lösungen als feine, glänzende Nadeln ausscheiden. Neben dieser festen Sulfosäure entsteht eine zweite β -Sulfosäure, die sich als bräunlich gefärbtes Oel durch Absaugen von der α -Säure trennen lässt.

2-Methylcymol- α -sulfosäure.

5 g der auf Thon abgepressten farblosen Sulfosäure, Schmp. 86° bis gegen 100° (Hydrate) wurden in Phosphorrichlorid eingetragen, bis die lebhaft entwickelte Salzsäureentwicklung nachliess und dann mit Phosphor-pentachlorid im Ueberschuss versetzt. Das Gemisch wurde einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Beim Eingiessen in Eiswasser schied sich das Sulfochlorid als eine feste, derbe Krystallmasse aus, die durch Erwärmen mit Anilin und etwas Alkohol direct in das Sulfanilid übergeführt wurde. Das Sulfanilid krystallisirt aus Alkohol in grossen, schiefen Prismen, Schmp. 186—187°.

0.1382 g Sbst.: 5.9 ccm N (17°, 741 mm).

C₁₇H₂₁SO₂N. Ber. N 4.6. Gef. N 4.81.

2-Methylcymol- β -sulfosäure.

Die ölige Säure einschliesslich der wässrigen Mutterlauge wurde nach Zusatz der nöthigen Menge Wasser mittels Baryumcarbonat in das Baryumsalz verwandelt. Nach dem Trocknen bei 115° wurde das

Salz mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid der Sulfosäure verwandelt, das im Gegensatz zu dem ausserordentlich gut krystallisirenden Chlorid der α -Säure ein farbloses Oel ist. Das Anilid der β -Sulfosäure krystallisirt wiederum ausgezeichnet. Es bildet farblose, glasklare, derbe Tafeln, die bei 135—136° schmolzen.

0.2133 g Sbst.: 0.1618 g BaSO₄

C₁₇H₂₁SO₂N. Ber. S 10.56. Gef. S 10.44.

Behandelt man 2-Methylcymol in der Kälte mit Brom und Aluminium, so entsteht Tetrabrom-*o*-xylol. Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit Jacobsen¹⁾ bei 261° gefunden; Blümlein²⁾: Schmp. 255°.

0.1867 g Sbst.: 0.1540 g CO₂, 0.0251 g H₂O. — 0.1751 g Sbst.: 0.3109 g AgBr.

C₈H₈Br₄. Ber. C 22.74, H 1.42, Br 75.82.

Gef. » 22.48, » 1.51, » 75.50.

2-Aethyl- $\Delta^{6,8(9)}$ -menthadienol-2 (2-Aethylcarveol).

Zu einer aus 11 g Magnesium und 50 g Bromäthyl bereiteten Grignard-Lösung wurden langsam 30 g Carvon gefügt und das Reactionsgemisch nach einstündigem Stehen mit eiskalter Chlorammoniumlösung zersetzt. Es resultirten 27 g Aethylcarveol, Sdp. 118.5—119.5° bei 14 mm Druck, farbloses Oel von schwachem Geruch.

$$\alpha_D^{21} = +29^0, [\alpha]_D^{21} = +31.17^0.$$

0.1249 g Sbst.: 0.3655 g CO₂, 0.1258 g H₂O.

C₁₂H₂₀O. Ber. C 80.00, H 11.11.

Gef. » 79.80, » 11.28.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{21} = 0.9302 \\ n_D^{21} = 1.4879 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr. Ber. 55.98.} \\ \text{Gef. 55.73.} \end{array}$$

2-Aethyl- $\Delta^{2,6,8(9)}$ -menthatrien.

Das nach obiger Vorschrift aus 30 g Carvon und Bromäthylmagnesium gewonnene Reactionsgemisch wurde mit auf —5° abgekühlter 30-proc. Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Lösung wurde sorgfältig gewaschen, mit Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum fractionirt. 2-Aethylmenthatrien ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von wenig ausgesprochenem Geruch, das unter 13.5 mm Druck bei 100—101° siedet. Ausbeute 19 g.

$$\alpha_D^{18} = +76.35^0, [\alpha]_D^{18} = +86.19^0.$$

¹⁾ Diese Berichte 17, 2378 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 17, 2492 [1884].

0.1474 g Sbst.: 0.4798 g CO₂, 0.1470 g H₂O.

C₁₂H₁₈. Ber. C 88.89, H 11.11.

Gef. » 88.78, » 11.18.

$d_4^{18} = 0.8859$ } Mol.-Refr. Ber. 54.05.
 $n_D^{18} = 1.5041$ } Gef. 54.18.

2-Aethylcymol.

19 g Aethylmenthatrien, $\alpha_D + 76.35^\circ$, wurden mit 100 g 2-procentiger Eisessig-Salzsäure 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reactionsproduct ist ein farbloses, cymolartig riechendes Oel, Sdp. 103° bei 19 mm Druck, war völlig inactiv, addirte kein Brom und war in Schwefelsäure leicht löslich. Sdp. 214° bei 754 mm (i. D.). Ausbeute 12 g.

Die 2-Aethylcymolsulfosäure scheidet sich bei vorsichtigem Zusatz von Eis aus dem Sulfurirungsgemisch als ein Oel ab, das zu Krystallen erstarrt, die in Wasser klar löslich sind. Mit Brom und Aluminium entsteht als Endproduct der Einwirkung unter Abspaltung der Aethyl- und Isopropyl-gruppe Pentabromtoluol. Farblose, lange Nadeln, Schmp. 283° , schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in heissem Benzol.

0.1464 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.1494 g H₂O.

C₁₂H₁₈. Ber. C 88.89, H 11.11.

Gef. » 88.67, 11.44.

$d_4^{21.1} = 0.8665$ } Mol.-Refr. Ber. 54.05.
 $n_D^{21.1} = 1.4965$ } Gef. 54.67.

0.1541 g Sbst.: 0.0965 g CO₂, 0.0110 g H₂O. — 0.1326 g Sbst.: 0.2550 g AgBr.

C₇H₃Br₅. Ber. C 17.25, H 0.62, Br 82.13.

Gef. » 17.08, » 0.80, » 82.42.

2-Phenyl- $\Delta^{2.8(9)}$ -menthadienol-2 (2-Phenylcarveol).

In einer Grignard-Lösung aus 7.3 g Magnesium und 50 g Brombenzol wurden langsam 30 g Carvon eingetragen und das Reactionsproduct mit Eis und Chlorammonium zersetzt. Unter 11 mm Druck destillirte das sorgfältig gewaschene und mit Glaubersalz getrocknete Rohöl von $145\text{--}168^\circ$ (20 g), die Hauptmenge ging unter 12 mm bei $159\text{--}160^\circ$ (i. D.) über, während eine kleinere Fraction den Sdp. 167° unter 12 mm Druck zeigte.

0.1511 g Sbst.: 0.4684 g CO₂, 0.1189 g H₂O.

C₁₆H₂₀O. Ber. C 84.21, H 8.77.

Gef. » 84.54, » 8.80.

$$\begin{aligned} \alpha_D^{15.1} &= +82.69^\circ, [\alpha]_D^{15.1} = +81.42^\circ. \\ d_4^{15.1} &= 1.0156 \\ n_D^{15.1} &= 1.5562 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \alpha_D^{15.1} &= +82.69^\circ, [\alpha]_D^{15.1} = +81.42^\circ. \\ d_4^{15.1} &= 1.0156 \\ n_D^{15.1} &= 1.5562 \end{aligned}} \right\} \begin{array}{ll} \text{Mol.-Refr.} & \text{Ber. 71.09.} \\ \text{Gef.} & \text{71.96.} \end{array}$$

Die Substanz erwies sich demnach als das erwartete Phenylcarveol. Farbloses, viscoses Oel von schwachem Geruch.

Behandelt man das Rohöl (22 g) mit wasserfreier Oxalsäure (120 g) 4 Stunden bei 120° , so erhält man in guter Ausbeute (16 g) einen Kohlenwasserstoff, Sdp. $147\text{--}148^\circ$ bei 10 mm Druck, der ebenfalls einen sehr niederen Drehungswinkel aufweist, gef. $\alpha_D = +2.04^\circ$.

0.2100 g Subst.: 0.7020 g CO_2 , 0.165 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$. Ber. C 91.43, H 8.57.

Gef. » 91.12, » 8.80.

$$d_4^{13.8} = 0.9797. \quad n_D^{13.8} = 1.5661. \quad \alpha_D = +2.04.$$

Die Fraction bestand, wie sich später zeigte, fast ganz aus 2-Phenylcymol, das durch Umlagerung aus dem primär gebildeten 2-Phenylmenthatrien entstanden war.

Führt man das Phenylcarveol mittels Salzsäuregas in das Chlorid über und erhitzt dieses mit Pyridin auf 140° , so entsteht in schlechter Ausbeute ein Kohlenwasserstoff, Sdp. $149\text{--}150^\circ$ unter 11 mm, $\alpha_D^{13.8} = +4.31^\circ$, der in seinen Eigenschaften mit dem oben angeführten Kohlenwasserstoffgemisch $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ identisch ist.

2-Phenyl- $\Delta^{2.6.8(9)}$ -menthatrien.

Will man den Kohlenwasserstoff annähernd frei von Phenylcymol gewinnen, so zersetzt man am besten das aus 30 g Carvon und Brombenzolzsmagnesium bereitete Reactionsgemisch mit eiskalter, 30-procentiger Schwefelsäure. Es entsteht fast ausschliesslich der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ (25 g), der von $152\text{--}153^\circ$ unter 13 mm Druck übergeht. Höchste beobachtete Drehung $\alpha_D^{13.8} = +110.2^\circ$, gewöhnlich erhält man Producte von etwa $80\text{--}90^\circ$ Drehung (die Drehung nimmt beim Fractioniren erheblich ab, fast bei jeder Destillation um 10°), die entweder ein Gemisch von Phenylcymol mit activem Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch von diesem mit dem racemischen Kohlenwasserstoff darstellen.

0.1490 g Subst.: 0.5009 g CO_2 , 0.1123 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$. Ber. C 91.43, H 8.57.

Gef. » 91.68, » 8.45.

$$\begin{aligned} d_4^{13.8} &= 0.9882 \\ n_D^{13.8} &= 1.5631 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} d_4^{13.8} &= 0.9882 \\ n_D^{13.8} &= 1.5631 \end{aligned}} \right\} \begin{array}{ll} \text{Mol.-Refr.} & \text{Ber. 69.18.} \\ \text{Gef.} & \text{69.02.} \end{array}$$

2-Phenyl-*p*-cymol.

26 g des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{18}$, $\alpha_D^{15} + 81^\circ$, wurden mit 150 g 1-procentiger Eisessig-Salzsäure 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Durch Eingiessen in Wasser und Behandeln mit Alkali wurde die Essigsäure entfernt und das erhaltene Oel im Vacuum destillirt. Sdp. $153-154^\circ$ (i. D.) unter 14 mm Druck, $\alpha_D^{15} = 0^\circ$. Ausbeute 20 g. Phenylcymol ist ein stark lichtbrechendes, farbloses Oel von schwachem Geruch, das unter gewöhnlichem Druck (752 mm) bei 268° siedet.

0.1315 g Subst.: 0.4398 g CO_2 , 0.1021 g H_2O .

$C_{16}H_{18}$. Ber. C 91.43, H 8.57.

Gef. » 91.21, » 8.70.

$d_4^{13.6} = 0.9822$	} Mol.-Refr. Ber. 69.18.
$n_D^{13.8} = 1.5670$	
	Gef. 69.47.

In Schwefelsäure (6 pCt. SO_3) löst es sich in der Kälte leicht zu einer Sulfosäure, die sich beim Stehenlassen des Sulfurirungsgemisches an feuchter Luft als Hydrat in glänzenden Krystallen abscheidet und durch Absaugen über Glaswolle gewonnen werden kann.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

366. Emil Fischer und Emil Abderhalden:

Bildung von Dipeptiden bei der Hydrolyse der Proteine.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juni 1906.)

Wie wir vor fünf Monaten¹⁾ gezeigt haben, entsteht bei der Hydrolyse des Seidenfibroins durch starke kalte Schwefel- oder Salz-Säure in reichlicher Menge ein Dipeptid des Glykocolls und *d*-Alanins, das in Form seines Anhydrids isolirt wurde. Wir haben selbstverständlich die Methode, durch welche dieses wichtige Resultat erzielt wurde, auch auf andere Proteine angewandt und können heute über zwei neue Dipeptid-anhydride berichten, die unter ähnlichen Bedingungen entstanden sind. Das eine davon ist aus *l*-Tyrosin und Glykocoll zusammengesetzt und entsteht ebenfalls aus Seidenfibroin. Es wurde schon am Schlusse der ersten Mittheilung kurz erwähnt.

¹⁾ Diese Berichte 39, 752 [1906].