

TICA

A-9661

Von den Verfassern überreicht.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts  
zu Jurjew.)

# Zur Synthese in der Terpenreihe.

Chirurgische Klinik  
Dorpat.

Von

**J. Kondakow und J. Schindelmeiser.**

Separat-Abdruck aus dem

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge, Band 61.

1900.

Leipzig,

Johann Ambrosius Barth.

**Bibliothek für Nahrungsmittel-Chemiker**, herausgegeben unter Förderung von Prof. Dr. Geissler (Dresden), Prof. Hanausek (Wien), Prof. Dr. Medicus (Würzburg), Geheimrat Dr. K. Thiel (Darmstadt).

**Band 1. Würzburg, Dr. A., Die Nahrungsmittel-Gesetzgebung** im Deutschen Reiche und in den einzelnen Bundesstaaten. XIV, 372 Seiten. 1894. Mark 6.—, geb. Mark 6.75

**Band 2. Röttger, Dr. H., Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittel-Chemie.** XII, 467 Seiten. 1894. Mark 7.—, geb. Mark 7.75

**Band 3. Mayrhofer, Dr. J., Instrumente und Apparate zur Nahrungsmittel-Untersuchung.** XII, 324 Seiten mit 158 Abbildungen. 1894. Mark 6.—, geb. Mark 6.75

**Band 4. Ephraim, Dr. Jul., Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel.** VIII, 322 Seiten. 1894. Mark 6.—, geb. Mark 6.75

**Band 5. Prior, Dr. Eug., Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres.** X, 600 Seiten nebst 8 Tabellen. 1896. Mk. 11.—, geb. Mk. 12.—

*Weitere Bände in Vorbereitung.*

---

**DRECHSEL, E., Leitfaden in das Studium der chemischen Reaktionen und zur qualitativen Analyse.** 2. umgearbeitete Auflage. 126 Seiten. 1888. Mit Spektraltafel. geb. Mark 3.—

---

**EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen.** 2. völlig umgearbeitete Auflage. VIII, 104 Seiten mit 58 Fig. 1895. Mark 2.—

**Chemiker-Zeitung:** Die Erfahrungen, welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen wie beim Unterricht gesammelt hat, haben ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht, die Anleitung zum Glasblasen in die Form eines systematischen, aus fünf Übungsstufen bestehenden Unterrichtskurses zu bringen, welcher alle im Laboratorium gewöhnlich zur Anwendung kommenden Glasbläserarbeiten berücksichtigt... Die Darstellung ist knapp und überaus klar und lässt überall erkennen, dass der Verfasser, welcher es in seiner Wissenschaft zu hohem Ansehen gebracht hat, auch in der Kunst des Glasblasens Meister ist. Wir wünschen dem Werkchen eine weite Verbreitung und sind überzeugt, dass kein Chemiker und Physiker es unbefriedigt aus der Hand legen wird.

---

**ERDMANN, O. L. und CH. R. KÖNIG's Grundriss der allgemeinen Waarenkunde.** 12. Aufl. von Prof. E. Hanausek. XIV, 570 Seiten mit 144 Abbild. Mark 6.75, geb. Mark 7.50

**Biedermann's Techn. chem. Jahrbuch:** Die allgemein bekannte und geschätzte Waarenkunde von Erdmann-König hat durch Herrn Hanausek eine Bearbeitung erfahren, welche nur geeignet ist, den Wert dieses beliebten Werkes zu erhöhen. Das Buch enthält nicht allein eine Aufzählung und Beschreibung von Rohstoffen und Fabrikanten, sondern behandelt auch unter Anwendung der Illustration die technische Gewinnung und Verarbeitung derselben; es ist bis zu einem gewissen Grade auch ein Handbuch der Technologie, sowohl der mechanischen als auch der chemischen. Dass hier überall das richtige Maass getroffen ist und die Darstellung sich durch Klarheit und Uebersichtlichkeit auszeichnet, versteht sich bei einer Autorität, wie es der Herr Herausgeber ist, von selbst. Auch die Statistik ist ausreichend berücksichtigt. Nicht nur Kaufleuten, sondern besonders auch Verwaltungsbeamten sei das Werk warm empfohlen.

---

**ELBS, Karl, Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen.** 2 Bände (294 und 474 Seiten). 1889—91. Mark 17.—

Übersichtliche Zusammenstellung und eingehende Beschreibung aller bis jetzt bekannten organischen Synthesen mit besonderer Hervorhebung der praktisch geeignetsten Methoden. — Ausserst nützlich Nachschlagebuch für jeden mit organischer Chemie Beschäftigten.

---

**ELBS, KARL, Die Akkumulatoren.** Eine gemeinfassliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung. 2. Aufl. 48 Seiten mit 3 Fig. 1896. Mark 1.—

Das Schriftchen giebt eine äusserst klare und gemeinverständliche Erklärung des Prinzips der Akkumulatoren, sowie die Regeln für deren Behandlung und Benutzung.

---

821c

A-9661

Chirurgische  
Dorpat.

## Zur Synthese in der Terpenreihe;

von

J. Kondakow und J. Schindelmeiser.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts  
zu Jurjew.)

Bis vor nicht allzu langer Zeit waren die ätherischen Oele wenig bearbeitet, erst in den letzten Jahrzehnten ist es uns Dank der Untersuchungen von Berthelot, Riban, Tilden, Gladstone, Flawitzky, Bouchardat, Reboul, Barbier, Wallach, Beckmann, Bredt, Baeyer, Semmler, Tiemann, Wagner und vielen anderen talentvollen Forschern nicht nur möglich geworden, aus den ätherischen Oelen, — die oftmals aus sehr zusammengesetzten natürlichen Gemengen bestehen — reine einzelne Individuen zu isoliren, sondern wir sind auch in den Stand gesetzt, sie zu charakterisiren und den Bau bei vielen zu erkennen.

Nach dieser Periode, in der vorzugsweise nur analytische Arbeiten ausgeführt wurden, muss die Zeit der Synthese der Terpene kommen. Es scheint, dass in dieser zweiten Periode durch die Arbeiten von Bouchardat, Baeyer, Knoevenagel, Barbier, Bouveault, Tiemann, Wallach und anderen der Weg angezeigt ist. Von uns werden in dieser Richtung auch Versuche ausgeführt, und dieselben versprechen uns manche interessante Resultate.

Bei den Synthesen der Terpenglieder bedienen wir uns der Methode von Kondakow, indem wir in die stufenweis hydrierten Benzolkohlenwasserstoffe oder ihre Sauerstoffverbindungen mit Hilfe des Chlorzinks verschiedene für die Synthese des gegebenen Terpens nöthige Gruppen einführen.

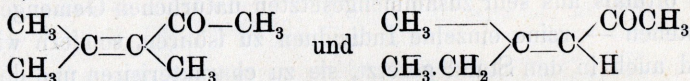
Bei der Darstellung der für unsere Zwecke nöthigen Körper stiessen wir auf einige neue Thatsachen, die zu veröffentlichen wir nicht für überflüssig halten.

Für die Synthese der Mentholderivate mussten wir uns das Tetrahydrotoluol aus dem Methyl-1-cyclohexanon-3 darstellen. Dieses Keton war von Wallach<sup>1)</sup>, Einhorn und

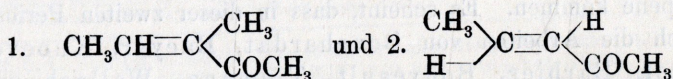
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 289, 338; Ber. 29, 1597 u. 2960.

821c

Ehret<sup>1)</sup>, Knoevenagel<sup>2)</sup>, Tiemann und Schmid<sup>3)</sup> dargestellt worden; wir bereiteten es durch Zerlegen des Pulegons mit verdünnter Schwefelsäure nach der Vorschrift von Zelinsky.<sup>4)</sup> In Bezug auf diese Methode möchten wir die Aufmerksamkeit auf folgende historische Berichtigung lenken. Wenn wir nicht irren, so waren bis zum Jahre 1892 in der chemischen Litteratur nur zwei Fälle von Zerlegung ungesättigter Ketone mit verdünnten Mineralsäuren bekannt; die Zerlegung des Mesityloxyds<sup>5)</sup> und des Benzalacetophenons wurden von Claisen beobachtet. Im Jahre darauf erhielt Kondakow<sup>6)</sup> durch Synthese  $\beta$ -Chlorketone und aus diesen durch Abspalten der Chlorwasserstoffsäure eine ganze Reihe ungesättigter  $\alpha\beta$ -Ketone; dadurch war ihre Fähigkeit, sich in oben angeführter Richtung zu zerlegen, erwiesen. Es zeigte sich, dass die Ketone



in Aceton und Methyläthylenketone zerfielen. Das von Kondakow synthetisch dargestellte Mesityloxyd zerfiel in Aceton. Die Ketone



zerfielen, das erste in Propionaldehyd und Methyläthylketon das zweite in Acetaldehyd und Aceton.

In der Folge wurde von Tams<sup>7)</sup> unter Kondakow's Anleitung nachgewiesen, dass das Benzalacetophenon in Acetophenon und Benzaldehyd, das Benzylidenacetone in Aceton und Benzaldehyd zerfällt.

Nachdem Kondakow die Aufspaltungen der ungesättigten  $\alpha\beta$ -Ketone untersucht hatte, erklärte er nicht nur ihre Gesetz-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 295, 181.    <sup>2)</sup> Das. 297, 154.

<sup>3)</sup> Ber. 29, 904.    <sup>4)</sup> Das. 30, 1532.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. 180, 1; 218, 123; 223, 137.

<sup>6)</sup> Journal der russ. phys.-chem. Gesellsch. 26, 5; Bull. soc. chem. [2] VII, 576.

<sup>7)</sup> Dissertation, „Ueber die Beziehung des Chloracetyls und Chlorbenzoyls zum Styrol bei Gegenwart von Chlorzink“. Jurjew 1896. Chem.-Ztg. R. 1896, S. 178.

mässigkeit, sondern er benutzte diese Gesetzmässigkeit auch zur Feststellung des chemischen Baues einiger anderer ungesättigter Ketone.

An der alten Erklärung von Claisen festhaltend, stellen sich verschiedene Forscher den Vorgang so vor, dass an das eine Kohlenstoffatom bei der Doppelbindung der Sauerstoff des Wassers und zum anderen Kohlenstoffatom die beiden Wasserstoffatome treten.

Diese Auffassung erklärt nur das Ende der Zerlegung, die Reaction durchläuft aber wahrscheinlich noch Zwischenphasen: Zuerst wird bei den ungesättigten Ketonen an Stelle der doppelten Bindung ein Molekül Wasser addirt und zwar so, dass sein Hydroxyl sich an den Kohlenstoff der Doppelbindung lagert, der am weitesten vom Carbonyl entfernt ist, und das Wasserstoffatom an das mit diesem verbundene Kohlenstoffatom. Darauf bindet der Ketoalkohol noch ein Molekül Wasser und zerfällt entweder in zwei Ketone oder in Gemische von Aldehyd und Keton.<sup>1)</sup>

Sowohl diese von Kondakow beschriebenen Thatsachen, als auch seine Erklärung blieben damals unbemerkt, obwohl gleich darauf andere Forscher ähnliche, die angeführten Ausführungen völlig bestätigende Thatsachen beobachteten.

So haben Tiemann und Semmler<sup>2)</sup> beim Bearbeiten des Geraniumnitrils mit alkoholischer Kalilauge das Methylheptenon und Acetonitril erhalten. Wallach<sup>3)</sup> zeigte, dass das Pulegon, welches seinem Bau nach den von Kondakow synthetisirten Ketonen analog ist, durch Einwirkung von Ameisensäure oder Wasser bei 200°—250° in Aceton und Methyl-1-cyclohexanon-3 zerfällt. Zelinsky<sup>4)</sup> zerlegte dasselbe Pulegon mit Schwefelsäure nach der Methode von Claisen. Baeyer und Heinrich<sup>5)</sup> constatirten beim Darstellen des Pulegonsemicarbazons eine ähnliche Spaltung. Tiemann und Semmler<sup>6)</sup> beobachteten dasselbe am Iso-

<sup>1)</sup> Kondakow, Dissertation, S. V. „Zur Synthese in der Fettreihe unter Einwirkung des Zinkchlorids“. Warschau 1894.

<sup>2)</sup> Ber. 26, 2720; 28, 2128.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 239, 337.

<sup>4)</sup> Ber. 30, 1532.

<sup>5)</sup> Das. 28, 683.

<sup>6)</sup> Das. 29, 903; 30, 23.

pulegon und Pulegon. In der Folge erhielt Verley<sup>1)</sup> beim Bearbeiten des Citrals mit verdünnter Sodalösung das Methylheptenon und Acetaldehyd. Endlich zeigte Barbier<sup>2)</sup>, dass das Geraniol ähnlich dem Nitril der Geraniumsäure durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge in Methylheptenon bezw. Methylhepten und Aethylalkohol zerfällt, welches er unrichtiger Weise, wie es später beim Wiederholen der Barbier'schen Untersuchung in der Fabrik von Schimmel & Comp.<sup>3)</sup> und auch weiter von Tiemann<sup>4)</sup> dargethan wurde, für Dimethylheptenon hielt. Durch eine ganze Reihe eingehender Untersuchungen wurde festgestellt, dass die ungesättigten Ketone, Aldehyde, Alkohole und Nitrile, welche sogar mehrere Doppelbindungen besitzen, von denen eine sich in der  $\alpha\beta$ -Stellung zu der elektronegativen Carbonylgruppe befindet, unter Einwirkung anorganischer und organischer Säuren, Laugen und Wasser<sup>5)</sup> an der Stelle, wo sich die letztere Gruppe befindet, sich spalten.

Die Gesetzmässigkeit obiger hydrolytischer Prozesse hat eine zweifellose Bedeutung nicht nur für die Erkenntniss des Baues solcher ungesättigter Ketone, sondern auch für das Verständniss der hydrolytischen Prozesse, wie sie im grossen Maasstabe in der Natur vor sich gehen.

Unseren historischen Rückblick beendend, wenden wir uns wieder zum Methyl-1-cyclohexanon-3.

Das von uns auf oben angeführte Weise aus dem Pulegon dargestellte Keton siedet constant bei  $168,5^{\circ}$  —  $169^{\circ}$  bei 759 Mm.<sup>6)</sup>

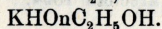
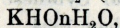
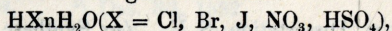
<sup>1)</sup> Bull. (1897), 17, 175.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 126, 1423.

<sup>3)</sup> Berichte von Schimmel & Comp. 1898, S. 67—68.

<sup>4)</sup> Ber. 31, 2989.

<sup>5)</sup> Solche Hydratationen durch Wasser, verdünnten Säuren, wässrige und alkoholische Laugen bewirkt, entstehen auf Kosten der Doppelbindungen und haben die Allgemeinformeln:



<sup>6)</sup> Die Darstellungsmethode des Methylhexanons nach Wallach und die von Klages (Ber. 32, 2567) empfohlene Modification ist weniger bequem. Wallach's (Ber. 32, 3338) Befürchtung, dass die Schwefel-

Das spezifische Gewicht beträgt bei

$$d_{20}^{20} = 0,9129$$

$$d_{4}^{20} = 0,8961.$$

Das Brechungsvermögen bei der gleichen Temperatur beträgt

$$n_D = 1,44777.$$

Die Molekularrefraction:

Berechnet für $C_7H_{12}O$ :	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 32,10	32,44.
„ Traube . . . . 32,43	
„ Traube u. Brühl 32,41	

Das Drehungsvermögen in Laurent's Apparat ergab:

$$\alpha = +11^{\circ} 20'; [\alpha]_D = +12^{\circ} 24' \text{ im 1 Dcm.-Rohr.}$$

Zum Vergleich des von uns erhaltenen Ketons und der von anderen Forschern dargestellten Ketone führen wir folgende Tabelle an.

Methyl-1-cyclohexanon-3.<sup>1)</sup>

	Aus Pulegon			Kondakow u. Schindel- meiser	Aus Isopu- legon Tie- mann u. Schmidt	Aus $\beta$ -Me- thylpime- linsäure Einhorn	Aus Acet- säure- aldehyd u. Acetaldehyd.	Knoeve- nagel
	Wallach	Tiemann u. Schmidt	Zelinsky					
Siedepunkt	169°	164°	168,5°-169°	168,5°-169°	164°	162°-164°	169°-170°	
Spec. Gew.	0,915 21°	0,9071 20°	0,9111 18° 4°	0,9129 20°	0,9115 20°	—	0,9151 18° 4°	19,3° 4°
Drehungs- vermögen	—	—	$\alpha$ 5° 43' im 1/2 Dcm.- Rohr	$\alpha_D$ 11° 20' [ $\alpha_D$ ] 12° 24' im 1 Dcm. Rohr	—	inactiv	—	
Brechungs- vermögen	1,4456	1,44174	—	1,44777	1,44305	—	1,4449	
Molekular- refraction	32,41	—	—	32,44	—	—	1,44174	

säure wegen ihrer Eigenschaft Condensationserscheinungen zu bewirken, das Methylcyclohexanon bei Gegenwart von Mineralsäuren leicht zur Condensation zu dem bicyclischen Keton  $C_{14}H_{26}$  verleiht . . . ., da sonst Verluste in Folge von Selbstcondensation des Methylcyclohexanons unvermeidlich sind, sind unrichtig, denn wir haben bei kilogrammweiser Bereitung dieses Ketons stets gute Ergebnisse erzielt und keine Selbstcondensation beobachtet.

<sup>1)</sup> Chem.-Zeit. 19, 409 (1895). Methyl-1-cyclohexanon-2, beschrieben von Zelinsky, Ber. 29, 731. Methyl-1-cyclohexanon-4, beschrieben von Einhorn, Ann. Chem. 295, 186, siedet bei 163°-165°.

Das Keton wurde von uns zu dem entsprechenden Alkohol reducirt. Von dem Beschreiben dieser Methode sehen wir zunächst ab, bis wir ihre Anwendbarkeit für andere von uns untersuchte cyclische Ketone geprüft haben.

Bei der Reduktion des Methyl-1-cyclohexanons-3 fanden wir zwei Produkte, das Methyl-1-cyclohexanol-3 und einen krystallinischen Körper.

### Methyl-1-cyclohexanol-3.

Der Alkohol war von Wallach<sup>1)</sup>, Knoevenagel<sup>2)</sup>, Zelinsky<sup>3)</sup> erhalten und von ihnen entweder durch Reduktion des Ketons in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit metallischem Natrium dargestellt worden. Der von uns dargestellte Alkohol siedet constant bei 174° bei 764 Mm. Das spec. Gew. beträgt bei

$$d \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 0,9150$$

$$d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,9135.$$

Das Brechungsvermögen bei der gleichen Temperatur beträgt  $n_D = 1,45809$ .

### Die Molekularrefraction:

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> OH:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 33,74	33,960.
„ Traube . . . . 34,43	
„ Traube u. Brühl 34,28	

Das Drehungsvermögen in Laurent's Apparat ergab:

$$\alpha = -3^{\circ} 46' [\alpha]_D = -4^{\circ} 7'.$$

Zum Vergleich der Eigenschaften unseres Alkohols führen wir die Eigenschaften des Methyl-1-cyclohexanols-3 an, wie sie von anderen Forschern gefunden waren.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 289, 342.

<sup>2)</sup> Das. 289, 143; 297, 182.

<sup>3)</sup> Ber. 30, 1534.

## Methyl-1-cyclohexanol-3.

	Knoevenagel	Wallach	Zelinsky	Kondakow u. Schindelmeiser
Drehungsvermögen	—	—	1 Dem. = - 3° 40'	1 Dem. [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 4° 7'
Siedepunkt	175°—176° 174°—175° (760 Mm.)	175°—176°	173—174 (750 Mm.)	174° bei 764 Mm.
Spec. Gew.	$d_{16,5^\circ} = 0,928$ $d_{15^\circ} = 0,9320$ $d_{16^\circ} = 0,9105$	$d_{19^\circ} = 0,914$	$d_{\frac{21^\circ}{4^\circ}} = 0,9137$	$d_{\frac{20^\circ}{20^\circ}} = 0,915$ $d_{\frac{20^\circ}{4^\circ}} = 0,9135$
Brechungsvermögen	$n_D = 1,4695$ 1,4579	$n_D = 1,4581$	$n_D = 1,4575$	1,45809
Molekularrefraction	Ber. 33,74 Gef. 33,77	Ber. 33,74 Gef. 34,04	—	Gef. 33,960

Von den Derivaten dieses Alkohols wurden die Haloidhydrine dargestellt und das Bromid ausführlich untersucht, weil es uns zur Darstellung des Tetrahydrotoluols diene. Dieses Bromid wurde von Knoevenagel<sup>1)</sup> und Zelinsky<sup>2)</sup> durch Erwärmen des Alkohols mit Bromwasserstoffsäure entweder bei 100° (Knoevenagel) oder durch Erhitzen auf dem Wasserbade (Zelinsky) dargestellt. Wir erhielten es bei gewöhnlicher Temperatur durch Behandeln mit bei - 20° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Die vollständige Umwandlung des Alkohols in das Bromid kann man leicht beobachten. Anfangs löst sich der Alkohol ganz in der Bromwasserstoffsäure auf, dann nach Verlauf einiger Stunden beginnt sich eine obere Schicht abzusondern, weiter bildet sich eine dritte Schicht, wobei die mittlere in dem Maasse, als die Reaction zu Ende geht, kleiner wird und zuletzt ganz verschwindet; dieses ist das Moment der Endreaction.

Das in angegebener Weise gereinigte Bromid siedet bei 11 Mm. constant bei 60°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 297, 153.

<sup>2)</sup> Ber. 30, 1534.

Das spec. Gew. beträgt:

$$d \frac{20^{\circ}}{2^{\circ}} = 1,2634$$

$$d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,2595.$$

Das Drehungsvermögen:

$$\text{im 1 Dcm.} = \alpha_D + 0^{\circ} 47'.$$

$$\text{im 2 Dcm.} \alpha_D = + 1^{\circ} 46'; [\alpha]_D = + 1^{\circ} 23'.$$

Das Brechungsvermögen im Apparate Pulfrich's beträgt bei  $20^{\circ}$   $n_D = 1,49794$ .

### Die Molekularrefraction:

Berechnet für  $C_7H_{13}Br$ : Gefunden:

nach Conrady's Zahlen 40,69 41,04.

„ Traube . . . . 39,82

„ Traube u. Brühl 40,58

Zum Vergleich der Eigenschaften unseres Bromids und des Bromids von Knoevenagel und Zelinsky führen wir folgende Tabelle an.

### Methyl-1-cyclohexanolbromid-3.

	Knoevenagel	Zelinsky	Kondakow und Schindelmeister
Spec. Gew.	$d \frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,2543$	$d \frac{19^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,2789$	$d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,2595$
Siedepunkt	$70^{\circ} - 71^{\circ}$ bei 10 Mm.	$61,5^{\circ} - 62^{\circ}$ bei 8 Mm.	$60^{\circ}$ bei 11 Mm.
Brechungsvermögen	—	—	1,49794
Drehungsvermögen	—	2 Dcm. = $+ 5^{\circ} 45'$	2 Dcm = $+ 1^{\circ} 46'$

Aus der angeführten Tabelle ist ersichtlich, dass das von uns dargestellte Bromid sich wesentlich im Siedepunkt von dem Bromid Knoevenagel's und durch sein Drehungsvermögen von Zelinsky's Bromid unterscheidet. Dieses hängt wahrscheinlich von unbekannter Beimengung in den Bromiden Knoevenagel's und Zelinsky's ab, wie es auch Knoevenagel selbst zulässt. Was die Verschiedenheit im Drehungsvermögen unseres Bromids und des Bromids von Zelinsky

anbelangt, so kann das von Beimengungen im letzteren oder aber von der Verschiedenheit der Darstellung der Bromide abhängen; dieses gedenken wir aufzuklären.

### Tetrahydrotoluol.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde von Knoevenagel<sup>1)</sup> und Wallach<sup>2)</sup> entweder durch Wasserabspaltung vom Methyl-1-cyclohexanol-3 mittelst Phosphorsäureanhydrid oder aber aus dem Bromid und Jodid durch Bearbeiten mit Chinolin erhalten.

Von uns wurde er aus dem Bromid durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade gewonnen. Der Bromwasserstoff wird unter diesen Bedingungen vollständig abgespalten. Der gewonnene Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit mit dem Geruch der Aethylenkohlenwasserstoffe. Er siedet constant bei 103,25°—103,5° bei 752 Mm. über metallischem Natrium.

Das spec. Gew. betrug bei:

$$d \frac{21,8^0}{21,8^0} = 0,80177$$

$$d \frac{20^0}{20^0} = 0,8022$$

$$d \frac{20^0}{4^0} = 0,8013.$$

Der Brechungscoefficient betrug 1,44236 bei 20°, daraus die

### Molekularrefraction:

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> f:	Gefunden:
nach Conrady's Zahlen 31,82	31,73.
„ Traube . . . . 32,43	
„ Traube u. Brühl 32,28	

Das Drehungsvermögen dieses Kohlenwasserstoffs in Laurent's Apparat gab  $\alpha = + 61^{\circ} 56'$  bei 20°.  $[\alpha]_D = + 80^{\circ} 46'$ .

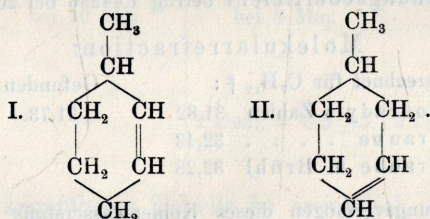
In beifolgender Tabelle sind die Eigenschaften des von verschiedenen Forschern dargestellten Tetrahydrotoluols angeführt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 289, 343.

<sup>2)</sup> Das. 297, 158; 289, 153.

	Aus den Produkten der trockenen Colophondestillation Renard <sup>1)</sup>	Knoevenagel	Wallach	Kondakow und Schindelmeiser
Siedepunkt	103°—105°	106°—107° 105°-106° (760 Mm.)	103°—107° 103°—105°	103,25°—103,5°
Spec. Gew.	0,797 (18°)	$d_{15^\circ} = 0,8088$ $d_{18,5^\circ} = 0,8017$ $d_{\frac{20,3^\circ}{4^\circ}} = 0,8048$	0,8060 (20°)	$d_{\frac{21,8^\circ}{21,8^\circ}} = 0,8017$ $d_{\frac{20^\circ}{20^\circ}} = 0,8022$ $d_{\frac{20^\circ}{4^\circ}} = 0,8013$
Drehungsvermögen	optisch inactiv	—	—	61° 56' 36° 11'
Brechungsvermögen	—	1,4460 (18,3°); 31,20 1,4454 (20,3°); 31,70	1,4445 (20°)	1,44236; 31,73

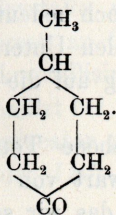
Aus der Tabelle sehen wir, dass die Eigenschaften des von verschiedenen Forschern dargestellten Tetrahydrotoluols mit geringen Ausnahmen fast die gleichen sind. Obgleich zur Aufklärung der Structur dieses Kohlenwasserstoffs bis jetzt von Niemand Untersuchungen angestellt worden sind, kann man dennoch, wenn man die Constitution des Methyl-1-cyclohexanol-3 in Betracht zieht, zwei Tetrahydrotoluole erwarten:



Von diesen hat nur die erste Isomere einen asymmetrischen Kohlenstoff und muss daher Drehungsvermögen besitzen. Die oben angeführten Daten geben genügende Unterstützung. Die Möglichkeit der Gegenwart der zweiten Isomeren im ersten ist aber dadurch nicht ausgeschlossen. Zur endgiltigen Er-

<sup>1)</sup> Renard, Ann. chim. phys. (6) 1, 231.

klärung der Structur des Tetrahydrotoluols unternahmen wir die Oxydation des Kohlenwasserstoffs und verglichen ihn mit dem Kohlenwasserstoff aus dem Methyl-1-cyclohexanol-4, erhalten durch Reduktion des Ketons<sup>1)</sup>



Zur Vervollständigung unserer Untersuchung hielten wir es für nothwendig, aus dem Alkohol den Kohlenwasserstoff durch Abspalten von Wasser mit Phosphorsäureanhydrid<sup>2)</sup> nach Walther, wie es Knoevenagel<sup>3)</sup> that, darzustellen.

Das Tetrahydrotoluol wird nach dieser Methode weniger rein gewonnen als aus dem Bromid, da dabei noch ein Polymeres erhalten wird. Nach sorgfältiger Destillation über Natrium wird ein Kohlenwasserstoff erhalten, der bei 104°—105° bei 747 Mm. siedet.

Er hat das Drehungsvermögen  $\alpha = +36^\circ 11'$  bei 20°.  $[\alpha]_D = 40^\circ 42'$ .

Das Brechungsvermögen bei 20°  $n_D = 1,44445$ .

Das spec. Gew. bei  $d \frac{20^\circ}{20^\circ} = 0,8028$ .

#### Die Molekularrefraction:

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}$ f:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 31,826	31,78.
„ Traube . . . . 32,43	
„ Traube u. Brühl 32,28	

Die grossen Unterschiede im Drehungsvermögen und Siedepunkt des nach Knoevenagel erhaltenen Tetrahydrotoluols und des durch Zerlegen aus dem Bromid bereiteten hängen wahrscheinlich von der Bereitungsweise ab, und weisen augenscheinlich darauf hin, dass beim Abspalten des Wassers durch

<sup>1)</sup> Einhorn u. Ehret, Ann. Chem. 295, 186.

<sup>2)</sup> Das. 297, 158.

<sup>3)</sup> Die Schwefelsäure wirkt wahrscheinlich analog dem Phosphorsäureanhydrid.

Phosphorsäureanhydrid mehr von optisch inactiven Isomeren gebildet wird. Uns scheint es, dass die Anwendung solcher Agentien, wie Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure und Zinkchlorid zum Wasserabspalten bei den Alkoholen, wenn auch nicht ganz aufgegeben, so doch bedeutend eingeschränkt werden müsse, um, wie es von vielen Untersuchern schon gezeigt ist, ihre tiefer gehende Wirkung auf die ersten Reactionsprodukte zu vermeiden.

Das von uns beschriebene Tetrahydrotoluol addirt mit grosser Energie in Gegenwart von Zinkchlorid Acetylchlorid und giebt ein Chloraceton, das wir schon charakterisirt haben.

Dieses Chlorketon hat den Geruch nach Carvon und bildet ein Oxim. Das Chloratom wird beim Bearbeiten mit feuchtem Silberoxyd durch Hydroxyl substituirt und giebt einen Ketoalkohol.

Dann addirt das Tetrahydrotoluol unter denselben Bedingungen Essigsäureanhydrid und Essigsäure. Mit einem Wort, es giebt eine ganze Reihe Additionsprodukte, ähnlich wie die Olefine bei der Einwirkung des Chlorzinks, wie es Kondakow seiner Zeit gezeigt hat.

Die bei der Reduktion des Methyl-1-hexanons-3 erhaltene krystallinische Substanz. — Oben erwähnten wir, dass bei der Reduktion das Keton gleichzeitig mit dem Methyl-1-cyclohexanol-3 noch eine Substanz erhalten wird, die, soweit uns bekannt ist, nicht in der Litteratur näher angegeben ist.<sup>1)</sup> Von diesem Körper haben wir constatirt, dass er sich aus dem Keton bildet. Da er mit den Wasserdämpfen nicht überdestillirt, so bleibt er im Rückstande des Destillats vom Methylcyclohexanol in Form farbloser Krystalle, die im kalten Wasser schwer, leichter aber im heissen löslich sind. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Chloroform und sehr wenig in Petroläther. Die Krystalle sind geruchlos und schmecken schwach bitter. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, werden

<sup>1)</sup> Nur Wallach erwähnt (Nachrichten v. d. Königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1897, S. 315) mit einigen Worten, dass von Tams bei der Reduktion des Methylhexanons mit Natrium in ätherischer Lösung neben Methylhexanol eine krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 74°, entwässert 101°—102°, erhalten worden ist. Diese Substanz hält er für das Pinakon.

sie in Form zarter langer Nadeln erhalten, die sich zu Büscheln an einander lagern. An der Luft verwittern sie, werden matt und verlieren an Gewicht. Beim Stehen im Exsiccator über Aetzkalk verlieren sie an Gewicht 45,5 %.

Die verwitterten Krystalle ziehen an der Luft wieder Feuchtigkeit an und nehmen an Gewicht zu.

Die aus Wasser umkrystallisirte und zwischen Filtrirpapier getrocknete Substanz schmilzt bei 73°, aus Alkohol umkrystallisirt bei 92,5°, die im Exsiccator getrocknete bei 93°—94°.

Krystalle, die an der Luft verwitterten, schmolzen bei 83°—84°.

Alles weist darauf hin, dass die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle in sich Wasser eingeschlossen enthalten.

Die im Exsiccator entwässerten oder aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle reagiren in ätherischer Lösung nicht mit Brom; mit metallischem Natrium behandelt, entwickeln sie Wasserstoff, mit Phosphorpentachlorid und mit Salzsäure reagiren sie gleichfalls; aus diesem kann man folgern, dass ausser Wasser noch Hydroxylgruppen darin enthalten sind, wie es noch besser aus dem Folgenden ersichtlich sein wird.

Die 10 procent. Lösung der Krystalle hat bei 20° im 1 Dcm.-Rohre das Drehungsvermögen  $\alpha = +1^{\circ} 1'$ .

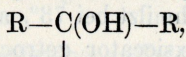
Die Krystalle mit bei  $-20^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure während einer Woche behandelt, geben, wie es scheint, zwei Bromide, ein dickflüssiges und ein krystallinisches.

Beim Behandeln des Bromids mit feuchtem Silberoxyd wird ein Körper erhalten, der einen intensiven Geruch nach Pelargoniumöl besitzt. Das krystallinische, vielleicht nicht ganz reine Bromid schmilzt bei 126° ohne sich zu zerlegen.

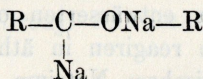
Die angeführten Daten ermöglichen noch nicht, eine richtige Annahme über die Natur dieses Körpers zu machen, jedenfalls steht aber fest, dass diese krystallinische Substanz keine Aehnlichkeit hat mit den von Wallach<sup>1)</sup> für das Methyl-1-cyclohexanon-3 angegebenen Condensationsprodukten, die er aus diesem Keton durch Einwirkung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure darstellte, ebenso auch nicht mit den Produkten der Condensation, die bei der Reduktion des

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 289, 338, 340; Ber. 29, 1595, 2955; 30, 1094.

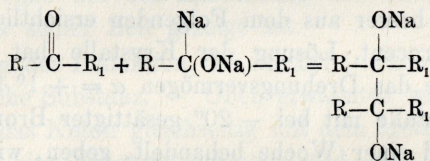
Ketons mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung entstehen. Nach den uns zur Verfügung stehenden Ergebnissen glauben wir, dass dieser Körper aller Wahrscheinlichkeit nach ein Pinakon ist. Was die Entstehung der Pinakone anbelangt, so wird jetzt allgemein angenommen, dass bei dem Addiren eines Atoms Wasserstoff zu einem Molekül Keton eine scheinbar ungesättigte Verbindung entsteht,



welche sich polymerisirt und ein Pinakon<sup>1)</sup> giebt. Wir stellen uns eine der Thatsache näher stehenden Erklärung vor, dass nämlich bei der Reduktion des Ketons, z. B. mit Natrium ein Additionsprodukt des letzteren entsteht,



Solche sind mit dem Aceton und aromatischen Ketonen erhalten. Diese Natriumverbindungen addiren sich an ein anderes Molekül Keton und geben ein Pinakon:



Die weiteren von uns ausgeführten Untersuchungen des krystallinischen Körpers werden sein Verhalten erklären. Die Arbeiten über obigen Gegenstand werden von uns fortgesetzt.

Jurjew, den 17./30. April 1900.

<sup>1)</sup> Nef, Ann. Chem. 298, 271; Michael, dies. Journ. [2] 60, 482.

<sup>2)</sup> Nef, Ann. Chem. 308, 286.

**FLEISCHER, E., Die Titrimethode als selbständige quantitative Analyse.** 3. verbesserte Auflage. 350 Seiten mit Figuren. 1887. Mark 7.50

Enthält nur praktisch brauchbare Methoden. — Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich der Verfasser auch in dieser 3. Auflage der Äquivalentformeln bedient, da dieselben für seine Zwecke grössere Anschaulichkeit gewähren.

---

**Journal für praktische Chemie**, begründet von Erdmann, fortgeführt von Kolbe, herausgegeben von E. von Meyer. Jährlich 24 Hefte, in 2 Bänden (Bd. 59 und 60 i. Jahre 1899). Mark 24.—

Durch Nachdruck der vergriffenen Jahrgänge 1870—75 kann die Neue Folge Bd. 1—50 (1870—94) in einigen wenigen Expl. wieder komplet abgegeben werden.

---

**Sach- und Autoren-Register zur Neuen Folge, Band 1—50** (1870—1894). Bearbeitet von Dr. Robert Bahrman. IV, 285 Seiten. 1895. Mark 7.—

---

**KAHLBAUM, GEORG W. A., Monographien aus der Geschichte der Chemie.** I. Heft. Die Einführung der Lavoisier'schen Theorie im Besonderen in Deutschland. Über den Anteil Lavoisier's an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase. Von Georg W. A. Kahlbaum und August Hoffmann. XI, 211 Seiten. 1897. Mark 4.—, geb. Mark 5.30

Das Buch enthält einen weiteren Zug für das eigentümliche Charakterbild Lavoisier's, welcher bei hoher Begabung und lebendigstem Interesse für die reine Wissenschaft es nicht verschmähte, wissenschaftliche Thatsachen, deren Entdeckung anderen angehörte, sich zu Unrecht anzueignen. Dem Fuche liegen nicht weniger als 454 Quellschriften zu Grunde.

II. Heft. Henry E. Roscoe und A. Harden: Die Entstehung der Dalton'schen Atomtheorie in neuer Beleuchtung. Ins Deutsche übertragen von G. W. A. Kahlbaum. XVI, 172 Seiten, mit Dalton's Porträt und 6 Tafeln. 1898. Mark 6.—, geb. Mark 7.30

---

**KOHLMANN, B. u. F. FRERICHS, Rechentafeln zur quantitativen chemischen Analyse.** 212 Seiten. 1882. Broschiert Mark 3.—, geb. Mark 4.—

Für Chemiker, welche viele quantitative Analysen auszuführen haben, besonders also in der Technik, gewähren diese Tafeln eine ausserordentlich fördernde Hilfe. — Es kann darin von jeder von Milligramm zu Milligramm steigenden Menge von 90 der häufigsten chemischen Verbindungen das Gewicht der Bestandteile unmittelbar abgelesen werden. — Stas'sche Atomzahlen.

---

**LOMMEL, E. von, Lehrbuch der Experimentalphysik.** 4. Aufl. XII, 559 Seiten mit 430 Fig. 1897. Geh. Mark 6.40, geb. Mark 7.20

Das „Lehrbuch der Experimentalphysik“, aus den Vorträgen des Verfassers entstanden ist bestrebt, die Grundlehren der Physik, ohne weitläufige mathematische Entwicklungen dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse gemäss allgemeinverständlich darzustellen. So reich die Litteratur an Lehrbüchern der Physik ist, war doch ein wirklich brauchbares Buch über die ganze Physik unter Berücksichtigung der neuen Forschungen auf dem Gebiete der Electricität ein Bedürfnis.

---

**MACH, E., Populär-wissenschaftliche Vorlesungen.** VIII, 336 Seiten mit 46 Abbildungen. 2. Aufl. 1897. geh. Mark 5.—, geb. Mark 5.75

Inhalt: I. Die Gestalten der Flüssigkeit. II. Ueber die Cortischen Fasern des Ohres. III. Die Erklärung der Harmonie. IV. Zur Geschichte der Akustik. V. Ueber die Geschwindigkeit des Lichtes. VI. Wozu hat der Mensch zwei Augen. VII. Die Symmetrie. VIII. Bemerkungen zur Lehre von räumlichen Sehen. IX. Ueber die Grundbegriffe der Elektrostatik (Menge, Potential, Capacität u. s. w.). X. Ueber das Prinzip der Erhaltung der Energie. XI. Die ökonomische Natur der physikalischen Forschung. XII. Ueber Umbildung und Anpassung im naturwissenschaftlichen Denken. XIII. Ueber das Prinzip der Vergleichung in der Physik. XIV. Ueber den Einfluss zufälliger Umstände auf die Entwicklung von Erfindungen und Entdeckungen. XV. Ueber den relativen Bildungswert des philolog. und der mathematisch-naturwissensch. Unterrichtsfächer der höheren Schulen.

---

**MINUNNI, G., Jahrbuch der organischen Chemie.** I. Band. Die Litteratur des Jahres 1893 enthaltend, mit einem Vorworte von Prof. Dr. E. von Meyer. XIV, 882 Seiten. 1895. Mark 18.—

II. Band (1894) XII, 992 Seiten. 1896. Mark 25.—

III. Band (1895) X, 1162 Seiten. 1898. Mark 30.—

Der Verfasser hat seine Aufgabe in vortrefflicher Weise gelöst. Die Einteilung des weitschichtigen Materials ist der von Beilstein in seinem bekannten Handbuch benutzten sehr ähnlich, die Uebersichtlichkeit eine geradezu überraschende. Infolgedessen findet man sich sehr schnell zurecht, auch im Bereiche komplizierter Verbindungen. Ueber jede in Betracht kommende Verbindung findet man das Wichtigste präzis und klar angegeben, so dass eine sichere Orientierung möglich ist, ohne das Original heranzuziehen.

**PANAOTOVIĆ, JOVAN, Calciumcarbid und Acetylen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft.** 128 Seiten. 1897. Mark 3.60

Da die in Fachschriften zerstreute Litteratur in betreff des Calciumcarbids und Acetylens in den letzten Jahren sehr stark angewachsen ist, so erscheint der Versuch, die zahlreichen Angaben über Darstellung und Verwendung beider Produkte zu sammeln, insbesondere die überreiche Patentlitteratur zusammenzustellen und zu sichten, lohnend und zweckmässig.

Ich verfehle nicht, auf dieses Werk besonders hinzuweisen, und bin der Überzeugung, dass es den lebhaften Beifall der beteiligten Kreise finden wird.

**PLATTNER—RICHTER, Die Probierkunst mit dem Lötrohre** oder vollständige Anleitung zu qualitativen und quantitativen Lötrohr-Untersuchungen. 6. Auflage gänzlich umgearb. von Prof. Dr. Kolbeck. XVI, 488 Seiten mit 72 Abbildungen. Mark 10.—, geb. Mark 11.—

**Chem. Ind.** Das vorliegende Buch ist für jeden Chemiker, der in der Praxis mit Mineraluntersuchungen zu thun hat, ein ganz vorzügliches Lehr- und Nachschlagebuch, das bei sachgemässer Befolgung der gegebenen Anleitung ein erfolgreiches Arbeiten gewährleistet.

**POGGENDORFF, J. C., Biographisch-litterarisches Handwörterbuch** zur Geschichte der exacten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern u. s. w. aller Völker und Zeiten. III. Band (die Jahre 1858—1883 und viele Ergänzungen umfassend). X, 1498 Seiten. Mark 45.—, geb. M. 49.— Band I u. II Mark 40.—, geb. Mark 46.—

Mit allseitiger Freude wird es begrüsst werden, dass eine **Fortsetzung und Ergänzung** dieses einzig dastehenden Werkes erschienen ist. Sie ist mit Zustimmung und auf Veranlassung des Herrn Dr. W. Feddersen, der bereits einen Teil des Materials von Poggendorff erhalten und das Werk bis 1880—82 im Manuskript fortgeführt hatte, von Herrn Professor Dr. A. von Oettingen besorgt. Es sollen **zwei Bände** erscheinen, deren erster als Bd. III sich an Poggendorffs Werk anschliessen und bis 1883 incl. reichen, der zweite als Bd. IV die Zeit von 1884 bis etwa 1900 umfassen soll.

**SADTLER, S. P., Handbuch der organisch-technischen Chemie** zum Gebrauche von Fabrikanten, Chemikern und allen in der chemischen Industrie Beschäftigten. Deutsche vom Verf. genehmigte Ausgabe von J. Ephraim. I. Abt. VI, 404 Seiten mit 113 Abbildungen. 1894. Mark 8.—

**SPAETH, Dr. E., Die chemische und mikroskopische Untersuchung des Harnes.** Ein Handbuch zum Gebrauche für Ärzte, Apotheker, Chemiker und Studierende. XII, 340 Seiten mit 63 Abbildungen und 1 Spectraltafel.

Mark 7.20, geb. Mark 8.—

Der Verf. machte es sich bei der Bearbeitung zur Aufgabe, in erster Linie die brauchbaren Methoden für eine genaue Harnuntersuchung — sowohl in wissenschaftlicher wie in praktischer Beziehung — ausführlich und möglichst verständlich wiederzugeben und die bei ihrer praktischen Ausführung in Betracht kommenden Vorsichtsmassregeln genau aufzuführen, sodass der Studierende und der mit solchen Untersuchungen wenig Vertraute einen Führer, der Sachverständige aber ein Nachschlagebuch in diesem Werke finden wird, das ihn nicht im Stiche lässt.