

4-Chlor-*m*-xylochinon.

Dasselbe entsteht leicht beim Behandeln der Base mit Eisenchlorid und Salzsäure. Es krystallisirt aus Wasser in derben Nadeln, die bei 218° schmelzen, sublimiren und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.82.

Gef. » » 20.8.

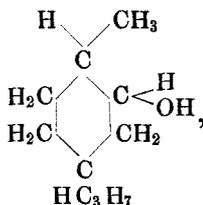
Da das oben beschriebene *p*-Dinitro-*m*-xylol in mancher Hinsicht Interesse bietet, so werde ich versuchen, dasselbe in grösserer Menge darzustellen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

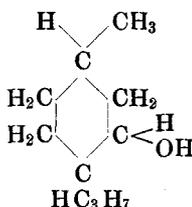
56. E. Jünger und A. Klages: Ueber den Abbau des Menthols.

(Eingegangen am 20. Januar.)

Vom Hexahydrocymol leiten sich zwei secundäre Alkohole ab. Der eine dieser beiden Alkohole, das Tetrahydrocarveol, wurde von A. v. Baeyer¹⁾ dargestellt und besitzt die Constitution

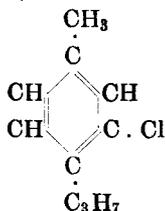


für den zweiten dieser Alkohole, das Menthol, bleibt demnach nur die Constitution



übrig. Ein directer Beweis für dieselbe ist bisher unseres Wissens nicht erbracht worden.

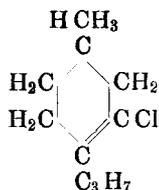
Es ist uns nun gelungen, das Menthol in das 3-Chlorcymol,



¹⁾ Diese Berichte 26, 823.

überzuführen und dadurch die Stellung der Hydroxylgruppe in demselben direct festzustellen.

Das Menthol ist als solches für den Abbau nicht geeignet. Führt man es dagegen durch Oxydation in Menthon über und ersetzt in diesem den Sauerstoff durch Chlor, so erhält man ein Dichlorhexahydrocymol¹⁾, welches leicht durch Salzsäureabspaltung unter Bildung einer doppelten Bindung in ein Tetrahydrochlorcymol, wahrscheinlich der Formel



übergeht.

In dieser Verbindung befindet sich ohne Frage das Chloratom an Stelle der Hydroxylgruppe des Menthols; durch Dehydrirung mittels Brom und Chinolin gelang es uns, diesen Körper über das 3-Dihydrochlorcymol in das 3-Chlorcymol überzuführen.

Um das zu erwartende Chlorcymol mit Sicherheit identificiren zu können, erschien es uns nöthig, die beiden Chlorcymole selbst, sowie einige gut charakterisirte Derivate derselben kennen zu lernen.

2-Chlorcymol.

Wir erhielten dasselbe durch Chloriren des Camphercymols²⁾. Die Constitution desselben ist mit Sicherheit bekannt.

Dasselbe siedet bei 35 mm bei 117.5^o, bei gewöhnlichem Druck bei 214—216^o.

spec. Gew. 1.017.

$n_D = 1.51118$ (t 17^o).

Molekularrefraction: ber. 49.79.

gef. 49.4.

2-Chlorcymol-5-Sulfosäure.

Zur Darstellung dieser gut charakteristischen Säure schüttelt man Chlorcymol mit der zehnfachen Menge 20 pCt. anhydridhaltiger Schwefelsäure. Die sich über Nacht in derben Nadeln abscheidende Säure wird über Asbest abgesaugt, mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

Sie bildet wasserfreie, farblose, durchaus nicht hygroskopische Nadeln vom Schmp. 135—136^o.

Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer löslich in Benzol.

¹⁾ Diese Berichte 25, 696.

²⁾ Diese Berichte 10, 1294.

Analyse: Ber. Procente: S 13.76.
 Gef. » » 13.71.

Baryumsalz krystallisirt wasserhaltig in schönen Blättchen, die an der Luft verwittern. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

Ber. Procente: Ba 24.33.
 Gef. » » 24.2.

Chlorid krystallisirt in prächtigen derben Nadeln aus Ligroin. Schmp. 68—69°; das

Amid schmilzt bei 191—192°. Es bildet farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol.

Anilid. Schmp. 181°. Ziemlich schwer löslich krystallisirt aus Alkohol und Ligroin in Würfeln.

3-Chlorcymol

wurde aus Thymol durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid¹⁾ erhalten. Sdp. 214°.

spec. Gew. 1.018.
 n_D 1.51796.

Molekularrefraction: ber. 49.8.
 gef. 50.24.

Die Sulfosäure ist bekannt, Schmp. 79°; ebenso das Chlorid²⁾. Schmp. 64; das Amid der Säure, welches aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, schmilzt bei 168°.

Das Baryumsalz krystallisirt in stumpfen Nadeln mit 4 Mol. Krystallwasser.

Das Tetrahydrochlorcymol, $C_{10}H_{17}Cl$, erhielten wir aus Menthon durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid³⁾. Das bei dieser Reaction zunächst entstehende Dichlorhexahydrocymol lässt sich durch Destillation mit Chinolin leicht in das Tetrahydrochlorcymol überführen.

Obwohl der Körper ungesättigt ist, addirt er kein Brom, sondern substituirt dasselbe unter Bromwasserstoffabspaltung. Durch Behandeln mit Chinolin erhält man jedoch unter nochmaliger Bromwasserstoffabspaltung ein

Dihydrochlorcymol von der Formel $C_{10}H_{15}Cl$, Sdp. 112° bei 35 mm, 212° bei gewöhnlichem Druck.

spec. Gew. 0.990.
 n_D 1.49712.

Molekularrefraction ber. für $C_{10}H_{15}Cl$: C 50.19.
 gef. » » 50.4.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.78, H 8.86, C 70.35.
 Gef. » » 20.6, » 8.8, » 70.0.

¹⁾ Diese Berichte 11, 364.

²⁾ Gazz. chim. 19, 169, 499, 503.

³⁾ Diese Berichte 25, 696.

Um diesen Körper rein zu erhalten, ist es nöthig, genau die berechnete Menge Brom anzuwenden; bei einem Ueberschuss von Brom erhält man stets ein Gemisch von hydrirtem und aromatischen Chlorcymol wie sich aus den refractometrischen Beobachtungen ergibt. Aus dem Dihydrochlorcymol gelingt es durch Addition von 1 Mol. Brom und Destillation mit Chinolin ein nur noch durch wenig hydrirte Producte verunreinigtes Chlorcymol zu erhalten. Der Siedepunkt und der Brechungsexponent dieses Products stimmten fast vollständig mit denjenigen des 3-Chlorcymols überein. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure erhielten wir eine Sulfosäure, deren Chlorid und Amid mit den entsprechenden Derivaten des 3-Chlorcymols identisch sind. Wir fanden den Schmelzpunkt des Chlorids bei 64° , den des Amids bei 168° .

Wir geben in Folgendem eine Zusammenstellung einiger physikalischer Constanten der sich vom 3-Chlorcymol durch Hydrirung ableitenden Körper, ohne deren Kenntniss es kaum möglich wäre, diese durch Analysen schwer zu unterscheidenden Verbindungen mit Sicherheit zu erkennen.

		Siedepunkte		n_D	spec. Gew.	Mol.-Refract.	
		35 mm	760 mm			ber.	gef.
3-Chlorcymol,	$C_{10}H_{13}Cl$	113	214	1.51796	1.018	49.8	50.24
Dihydrochlorcymol,	$C_{10}H_{15}Cl$	112	213	1.49712	0.990	50.19	50.4
Tetrahydrochlorcymol,	$C_{10}H_{17}Cl$	110—111	210—212	1.48001	0.970	50.58	50.32
Hexahydrochlorcymol,	$C_{10}H_{19}Cl$	110	210	1.46603	0.947	50.98	51.06

Zum Schluss wollen wir kurz eine Methode mittheilen, welche in glatter Weise zum Hexahydrocymol führt.

Sie beruht auf der Reduction des Hexahydrochlorcymols (Menthylchlorids) mittels Natrium und Alkohol. Man trägt in die mit dem 5fachen Volum Alkohol verdünnte Hexahydrochlorcymollösung durch einen wirksamen Kühler Natrium in Stücken ein. Die Einwirkung erfolgt alsbald unter reichlicher Abscheidung von Kochsalz. Man versetzt allmählich mit Wasser und hebt das in verdünntem Alkohol fast unlösliche Hexahydrocymol ab. Dasselbe wird mit concentrirter Schwefelsäure tüchtig geschüttelt und über Natrium rectificirt.

Es besitzt alle Eigenschaften eines Hexahydrokörpers und ist ohne Zweifel identisch mit dem von Berkenheim¹⁾ aus Menthol und Jodwasserstoffsäure erhaltenen Menthonaphten, sowie mit dem von Wagner²⁾ erhaltenen Menthan (Terpan).

¹⁾ Diese Berichte 25, 688.

²⁾ Diese Berichte 27, 1638.

Wir fanden ein spec. Gew. 0.796 bei 15° und n_D 1.44003.

Molekularrefraction ber. $C_{10}H_{20}$ 46.02.

gef. 46.35.

Die Anwendung der vorstehenden Methode zur Gewinnung des Tetra- und Dihydrocymols aus den entsprechenden Chloriden bietet unter den obwaltenden Verhältnissen keine Garantie für einheitliche Körper.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.