

Menthols mit Chromsäure erhalten und genauer studirt hat. Demnach ist die Oximidosäure identisch mit dem Product, welches letzterer aus der Oxymenthylsäure durch Behandlung mit Hydroxylamin erhalten und als Menthoximsäure beschrieben hat. Mehrländer giebt den Schmelzpunkt 96.5° an, wir fanden denselben bei 98.5° . Die Ausbeute betrug nach unserm Verfahren ca. 60 pCt. an Oximidosäure von dem angewandten Menthon.

Tertiäres Nitrosomenthon.

Das bei der Behandlung mit Natronlauge ungelöst bleibende Oel enthält Krystallnadeln, welche abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt wurden. Die so erhaltenen glänzenden Nadeln schmelzen bei 112.5° unter Zersetzung und besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}(NO)O$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_2$.

Procente;	C 65.57,	H 9.29,	N 7.65,
Gef.	»	» 65.35,	» 9.37, » 7.89.

Bei Temperaturen unter 50° lässt sich der Körper auch aus Alkohol, Benzol und Toluol umkrystallisiren. Erhitzt man höher, so färben sich die Lösungen durch Zersetzung der Substanz erst blau und dann grün. Hierbei tritt der Geruch nach Menthon auf, und es lassen sich Oxyde des Stickstoffs nachweisen. In Alkalien und Säuren ist der Körper unlöslich. Die Ausbeute betrug 8 pCt. des Menthons.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

362. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Siebente¹⁾ vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Ueber die Terpenone der Carvongruppe.

Die folgenden Versuche sind in der Absicht unternommen worden, die Ortsbestimmung in der Carvonreihe²⁾ zu erleichtern, welche schliesslich dazu dienen sollte, die in der fünften Abhandlung aufgestellte Formel für das Limonen zu controlliren. Nun ist es mir wegen des grossen Umfanges dieses Gebietes zwar noch nicht möglich gewesen, die Ortsbestimmungen in der Terpenon-(Dihydrocarvon) und in der Terpadienon-(Carvon)-Gruppe zu einem Abschluss zu bringen,

¹⁾ Die sechs ersten Abhandlungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558. 2861: 27, 436, 810.

²⁾ Carvon gleich Carvol nach Wallach's Vorschlag.

indessen bin ich im Laufe der Arbeit auf zwei Dinge von allgemeinem Interesse gestossen, welche mir als Entschuldigung für die Veröffentlichung der unfertigen Arbeit dienen mögen.

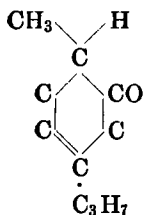
Dies ist erstens der Umstand, dass ich bei der Bromwasserstoffabspaltung aus einem Monobromterpanderivat einen Körper aufgefunden habe, der seiner Entstehung nach ungesättigt sein sollte, indessen vollständig beständig gegen Permanganat ist. Eine solche Reaction habe ich lange Jahre bei dem Studium der hydrirten Benzolcarbonsäuren vergeblich gesucht. Die Bromwasserstoffabspaltung führte sowohl bei den Hydroterephtal- wie bei den Hydropthtalsäuren stets zu Körpern, die gegen Permanganat empfindlich waren und sich ganz wie Substanzen verhielten, welche eine doppelte Bindung enthalten. Da ausserdem bei der Reduction der Benzolcarbonsäuren auch immer nur ungesättigte Säuren erhalten wurden, glaubte ich zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass sowohl bei der Reduction von Benzolderivaten, als auch bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus gebromten Hexahydrobenzolverbindungen immer nur ungesättigte, eine doppelte Bindung enthaltende Körper entstehen. Dieser Schluss, welcher bei der Discussion der Benzolformel bekanntlich eine grosse Rolle gespielt hat, scheint indessen unrichtig zu sein. Es giebt Bedingungen, unter denen die Bromwasserstoffabspaltung aus einem gesättigten Hexahydrobenzolderivat zu einer gesättigten Verbindung führt, deren Natur am einfachsten durch das Vorkommen einer Parabindung erklärt werden kann.

Das Dihydrocarvon, welches von Wallach und etwas später auch von mir durch Oxydation des Dihydrocarveols erhalten worden ist, addirt Bromwasserstoff, wie das Carvon.

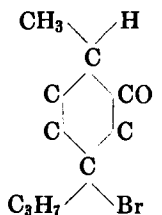
Spaltet man aus diesen Hydrobromiden mittels alkoholischen Kalis Bromwasserstoff ab, so erhält man aus dem Carvon das isomere Eucarvon (sechste Abhandlung), aus dem Dihydrocarvon das isomere Caron (nach Carum Carvi, Kümmel, benannt). Dieses Caron ist nun gegen Permanganat ganz beständig, addirt aber Bromwasserstoff und Brom und wird durch Erhitzen in ungesättigte Isomere verwandelt. Es verhält sich dieser Körper daher ganz ähnlich wie das Trimethylen und die 1.1-Dicarbonsäure desselben, er kann nach den unzähligen Erfahrungen, die über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Permanganat gemacht sind, keine doppelte Bindung enthalten, sondern nur eine einfache aber sprengbare, wie sie im Trimethylen vorkommt. Diese Bindung kann wohl kaum eine andere als eine Parabindung sein, ähnlich wie die, welche Semmler kürzlich in dem Tanacetone angenommen hat. Dieser mit dem Caron isomere Körper ist auch, wenn auch nicht in demselben Grade, gegen Permanganat beständig, und wird ebenso durch Erhitzen in ein isomeres ungesättigtes Ter-

penon, das Carvotanaceton, umgewandelt, welches unzweifelhaft eine doppelte Bindung enthält.

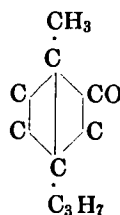
Folgende Formeln werden das Gesagte erläutern, wobei ich bemerke, dass die Formel des Hydrocarvons zwar noch nicht mit aller Sicherheit festgestellt, aber doch höchst wahrscheinlich gemacht ist.



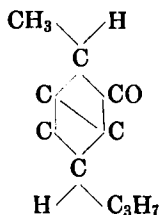
Dihydrocarvon.



Hydrobromid.

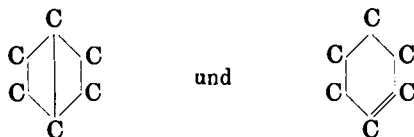


Caron.



Tanaceton nach Semmler.

Die in dem Caron angenommene Parabindung ist also einer doppelten Bindung ähnlich, indem sie durch Halogene sprengbar ist, sodass man, wenn diese Ansicht sich bestätigt, auch zwei in dieser Beziehung ähnliche Tetrahydrobenzole wird annehmen müssen, nämlich:



Was die ungesättigten isomeren Terpenone betrifft, so sind bis jetzt drei bekannt:

1. Dihydrocarvon durch Reduction des Carvons erhalten.
2. Carveol¹⁾ von Wallach, erhalten durch Erhitzen des Oxydationsproductes des festen Terpeneols mit verdünnter Schwefelsäure.
3. Carvotanaceton von Semmler²⁾ durch Erhitzen des Tanacetons erhalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 122. Wallach hat diesen Körper nicht benannt, ich bezeichne ihn daher einer Andeutung von ihm folgend mit dem Namen Carveol, ohne damit seinem Rechte in Bezug auf Benennung vorzugreifen zu wollen.

²⁾ Diese Berichte 27, 895.

Hierzu kommt noch:

4. Dihydroeucarvon durch Reduction des Eucarvons dargestellt.

Der zweite Punkt von allgemeinem Interesse betrifft die Methoden zur Untersuchung derartiger Ketone. Die Möglichkeit der Reindarstellung und Identificirung beruht in den meisten Fällen auf der Herstellung krystallisirter Derivate. Als solcher hat man sich in dieser Gruppe hauptsächlich der Oxime bedient, da die Phenylhydrazone meistens nur schwierig krystallisiren und auch sehr leicht zersetzlich sind. In einigen Fällen lässt indessen auch das Hydroxylamin im Stich, da z. B. das Oxim des Carons flüssig ist, und das Oxim des Carveols nach Wallach nur theilweise zum Krystallisiren zu bringen ist. Auch aus dem Thujon konnte bisher kein festes Derivat erhalten werden.

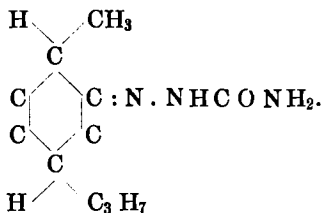
Das Hydrazin selbst ist nun, wie ich mich überzeugt habe, für diesen Zweck nicht sehr brauchbar, wohl aber gewisse Derivate desselben, namentlich das Semicarbazid und das Amidoguanidin. Diese beiden Körper, auf deren Anwendung ich durch den freundlichen Rath des Hrn. Professor Thiele gekommen bin, gestatten alle in Frage kommenden Ketone mit grösster Leichtigkeit in krystallisirende Verbindungen überzuführen. Namentlich leistet das Semicarbazid ausgezeichnete Dienste, da die Verbindungen desselben sehr schön krystallisiren, grosse Verschiedenheiten und einen hinlänglich scharfen Schmelzpunkt zeigen.

Sollte eine Semicarbazidverbindung nicht zum Krystallisiren zu bringen sein, so bleibt dann immer noch übrig, die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung darzustellen, welche zwar nicht so ausgeprägte Eigenschaften besitzt, wie das Semicarbazidderivat, dafür aber eine eminente Krystallisationsfähigkeit. Da ich glaube, dass die Anwendung dieser beiden Reagentien bei dem Studium complicirter Ketone und Aldehyde noch sehr gute Dienste leisten wird, gebe ich im Folgenden mit Zustimmung des Hrn. Professor Thiele seine Vorschrift für die Anwendung derselben.

Vorschrift zur Darstellung der Semicarbazidverbindungen von Ketonen.

Das salzsaure Semicarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliacetat und dem betreffenden Keton versetzt, und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugesetzt. Die Dauer der Reaction ist sehr verschieden und schwankt, wie beim Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4 bis 5 Tagen. Das Ende der Operation wird daran erkannt, dass Wasser eine völlig krystallisirende Substanz ausscheidet. Bisweilen vergehen indessen auch Stunden bis zum Festwerden des ausgeschiedenen Oeles.

Die Constitution der Semicarbazidverbindungen entspricht folgendem Schema:



Sie sind weder basisch noch sauer und werden durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in die Componenten zerlegt.

Vorschrift zur Darstellung der Pikrate von Amidoguanidinderivaten der Ketone.

Salzsaures Amidoguanidin wird mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur Lösung nothwendige Menge von Alkohol zugefügt. Nach kurzem Kochen ist die Reaction beendet. Man setzt nun Wasser und Natronlauge hinzu und extrahirt die flüssige Base mit Aether. Das nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Oel wird in heissem Wasser suspendirt und mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen körnig-krystallinischen Niederschlag abscheidet. Dieser Niederschlag wird endlich je nach der Löslichkeit aus concentrirtem oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Pikrate der Ketone aus dieser Gruppe krystallisiren in Nadeln oder Blättchen, welche in Alkohol sehr verschiedene Löslichkeit zeigen.

Experimentelles.

Caron.

Reines, aus der Bisulfitverbindung dargestelltes Dihydrocarvon wurde mit einem Ueberschuss von Eisessig-Bromwasserstoff $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen, dann mit Eis versetzt und das ausgeschiedene Hydrobromid mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde darauf nach dem Waschen mit Bicarbonat und Trocknen mit Natriumsulfat mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali vorsichtig unter Eiskühlung versetzt. Nachdem alles Brom abgespalten war, wurde die Masse auf ein Gemisch von Eis und Schwefelsäure gegossen und die ätherische Flüssigkeit behufs Entfernung einer kleinen Menge eines ungesättigten Nebenproductes mit Permanganat bis zur bleibenden Violetfärbung behandelt.

Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Caron ist ein farbloses, nach Campher und Pfefferminze — ähnlich wie Eucarvon, nur schwächer — riechendes Oel. Der Siedepunkt ist unter

gewöhnlichem Druck wegen beginnender Umlagerung nicht genau bestimmbar und liegt etwa bei 210° corr., verhältnissmässig also niedrig.

In dem Caron ist die Ketongruppe unverändert enthalten, da es mit Leichtigkeit ein Oxim giebt, welches indessen nur flüssig erhalten werden konnte. Die Semicarbazidverbindung bildet sich verhältnissmässig rasch, etwa nach eintägigem Stehen. Sie krystallisirt in spitzen Nadeln oder langen Prismen, schmilzt bei 169° und ist in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich.

Ein aus Benzol und Ligroin umkrystallisirtes Präparat ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{19}N_3O$.

Procente: C 63.16, H 9.09, N 20.10.

Gef. » » 62.98, » 9.36, » 20.43.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt die Spaltung in Caron und Semicarbazid sofort ein. Die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Prismen und flachen Blättern. Mit Bisulfit verbindet sich das Caron nicht.

Verhalten gegen Permanganat.

In alkoholischer Lösung zeigt das Caron gegen Permanganat eine grosse Beständigkeit. In Wasser suspendirt, wird es in der Kälte fast gar nicht, und selbst bei 50° sehr langsam, viel schwieriger als Tanacetone angegriffen.

Verhalten bei der Siedetemperatur.

Bei längerem Sieden geht der Siedepunkt allmählich in die Höhe und steigt nach 4 Stunden von etwa 210° auf über 226° . Neben Condensationsproducten bildet sich hierbei das ungesättigte Carveol von Wallach, da die Semicarbazidverbindung dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt $203\text{--}204^{\circ}$ besitzt.

Das Caron zeigt daher ein analoges Verhalten wie das Tanacetone, welches nach Semmler¹⁾ beim Erhitzen auf 280° in Carvotanacetone übergeht.

Verhalten gegen Bromwasserstoff.

In Berührung mit überschüssigem Eisessig-Bromwasserstoff wird das Caron schnell in ein Hydrobromid umgewandelt. Nach halbstündigem Stehen konnte ein schweres Oel abgeschieden werden, welches mit der berechneten Menge Hydroxylamin nach kurzer Zeit das bei $118\text{--}120^{\circ}$ schmelzende Hydrobromid des Dihydrocarvoxims lieferte. Bromwasserstoff führt daher das Caron in das Ausgangsproduct zurück.

¹⁾ Diese Berichte 27, 895.

Verhalten gegen Brom.

Versetzt man die Chloroformlösung des Carons mit Brom, so dauert es ungefähr eine Minute, bis die durch einen Tropfen hervorbrachte Färbung verschwindet. Nach Zusatz von zwei Atomen Brom hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chloroforms ein Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Ebenso wenig gelang es, krystallisirte Derivate zu erhalten. Da das Auftreten von Bromwasserstoff nicht bemerkt wurde, kann das entstandene Product — die Richtigkeit der angenommenen Formel vorausgesetzt — kaum etwas anderes sein, als das Keton des Dipentendihydrobromids, dessen Bildung ein directer Beweis für das Vorhandensein einer Parabindung sein würde. Ich werde daher versuchen, ob es nicht doch noch gelingt, die Natur dieses Bromids aufzuklären.

Umlagerung des Dihydrocarvons in Carveol.

Tropft man Dihydrocarvon in mit Eis gekühlte concentrirte Schwefelsäure, so erhält man auf Zusatz von Eis zu der gelbrothen Flüssigkeit ein Oel, welches sich wie das Carveol von Wallach verhält, indem es eine bei 202—204° schmelzende und in charakteristischen spindelförmigen Blättern krystallisirende Semicarbazidverbindung liefert. Da das Caron beim Erhitzen ebenfalls Carveol liefert, so scheint letzteres das endliche Umlagerungsproduct verschiedener Isomerer dieser Gruppe zu sein.

Interessant ist übrigens, dass dieselbe Reihe von Operationen, welche vom Carvon zum Isocarvoxim führt, die Umwandlung des Dihydrocarvons in Carveol veranlasst. Lässt man eine Lösung von Dihydrocarvoxim in überschüssigem Eisessig-Bromwasserstoff $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, so fällt Eis daraus ein weisses Krystallpulver, welches beim Umkrystallisiren aus Essigäther flache Prismen und Tafeln liefert, die bei 118—120° schmelzen und sich oberhalb dieser Temperatur zersetzen. Dieses Hydrobromid des Dihydrocarvoxims wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali bis zur vollkommenen Abspaltung des Broms in der Kälte stehen gelassen. Nach dem Fällen mit Wasser wurde ein Oxim erhalten, das zum Theil ölig blieb, während auch die ausgedehnten Krystalle Neigung zum Zerfliessen zeigten. Diese Eigenschaften, welche mit den von Wallach beim Oxim des Carveols beobachteten übereinstimmten, machten es wahrscheinlich, dass das Oxim des Dihydrocarvons in dasjenige des Carveols übergegangen war. Die Darstellung der Semicarbazidverbindung aus dem durch Spaltung des Oxims erhaltenen Keton bestätigte diese Vermuthung, da dieselbe den Schmelzpunkt und die charakteristischen Formen des Carveol-Abkömmlings zeigte.

Das aus dem flüssigen Theil des Oxims abgeschiedene Carveol siedete bei 235°, Wallach fand l. c. den Siedepunkt 235—237°¹⁾.

Dihydroeucarveol.

Reducirt man Eucarvon in der üblichen Weise mit Natrium und Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit erst tiefblau-violett, dann roth und wird schliesslich farblos.

Das Reductionsproduct des Eucarvons ist ein farbloses dickes Oel vom Siedepunkt 109—110° bei 21 mm Druck und riecht campherartig.

Die Reduction des Eucarvons führt nicht zu einem gesättigten Alkohol, da das Dihydroeucarveol von Permanganat angegriffen wird, ein ungesättigtes Keton liefert und die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O$,

Procente: C 77.92, H 11.60.

Gef. » » 77.76, » 11.87.

Dihydroeucarvon.

Die Beckmann'sche Chromsäuremischung liefert mit dem oben beschriebenen Alkohol ein Keton, das Dihydroeucarvon, welches bei 14 mm Druck bei 86—88° siedet und schwach wie Eucarvon nach Campher und Pfefferminze riecht. Die Zusammensetzung ist die eines Terpenons, $C_{10}H_{16}O$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O$.

Procente: C 78.94, H 10.69,

Gef. » » 78.66, » 10.85.

Gegen Permanganat ist das Dihydroeucarvon unbeständig. Mit Hydroxylamin liefert es ein öliges Oxim, das aber ein charakteristisches Jodhydrat giebt.

Dieses Jodhydrat bildet sich bei zwölfstündigem Stehen des flüssigen Oximes mit überschüssigem Eisessig-Jodwasserstoff. Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisirt in schönen farblosen Prismen, die bei 161° ohne Zersetzung schmelzen. Das Jod ist darin sehr fest gebunden und kann selbst mit Silbersalzen nur schwierig entfernt werden. Die Semicarbazidverbindung des Dihydroeucarvons krystallisirt in einzelnen Blättern, die bei 189—191° schmelzen und ziemlich leicht in Alkohol löslich sind. Besonders charakteristisch für das Dihydroeucarvon ist die Bildung eines sehr leicht krystallisirenden Nitrosoderivats.

¹⁾ Tanaceton erleidet bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure eine ähnliche Umwandlung, indem dabei das sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali kirschroth färbende Eutanacetone entsteht.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung eine concentrirte Natriumnitritlösung und fügt Salzsäure tropfenweis hinzu, so liefert die Flüssigkeit nach einigem Stehen auf Zusatz von Wasser ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Die Substanz krystallisirt in schönen Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 119—120° unter Aufschäumen schmelzen.

Sie enthält kein Chlor, ist weder in Säuren noch in Alkalien löslich und dürfte daher wie das in der vorigen Abhandlung beschriebene Nitrosomenthon ein tertiäres Nitrosoderivat sein.

Uebersicht über die Semicarbazidverbindungen der Carvongruppe:

	Schmelzpunkt	Krystallform
Tanacetone	171—172	Zugespitzte Prismen.
Carvon	167—169	Lange Nadeln und Prismen.
Dihydrocarvon	187—188	Feine Prismen mit stumpfer Endigung.
Dihydroeucarvon	189—191	Dünne Blätter.
Carveol	202—205	Spindelförmige oder sechsseitige Blätter.
Carvotanacetone	177—179	Rhombische Tafeln und schiefe Prismen.
Carvon	162—163	Sechseckige Tafeln.
Eucarvon	183—185	Concentrisch gruppirte Prismen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich die Anwendung des Semicarbazids nicht nur deshalb empfiehlt, weil seine Verbindungen leichter krystallisiren als die Oxime, sondern auch weil sie viel leichter durch Kochen mit Säuren spaltbar sind.

So war z. B. die Spaltung des Eucarvoxims durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beinahe unmöglich, während die Semicarbazidverbindung des Eucarvons durch ganz kurzes Aufkochen glatt gespalten wird.

Hrn. Dr. Villiger, der mich auch bei dieser Untersuchung auf das Trefflichste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

363. A. Philips: Ueber Anthrapyridinchinon.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor einigen Jahren haben Bernthsen und Mettegang¹⁾ aus Chinolinsäureanhydrid durch Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid eine neue, stickstoffhaltige Säure gewonnen, in welcher nach ihren Untersuchungen eine der *o*-Benzoylbenzoësäure analog zusammen-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1209.