

Nitrirungstemperatur zu hoch gestiegen war, zunächst etwas braunes Harz abscheidet, von dem man abfiltrirt. Es fällt dann bei weiterem Neutralisiren zuerst ein gelbbrauner, aus reinem *p*-Nitranilin bestehender Niederschlag aus, während sich *m*-Nitranilin erst zum Schluss als rein gelber Niederschlag abscheidet. Der Farbenumschlag von Braun zu Gelb ist so scharf, dass er bei vorsichtigem Neutralisiren garnicht übersehen werden kann. Beide Nitraniline sind nach einmaligem Umkrystallisiren rein und zeigen den Schmelzpunkt 147° resp. 110°.

Arbeitet man nach obigen Angaben, so bildet sich *o*-Nitranilin nur zu etwa 10—15 pCt. Die Gewinnung desselben ist daher nur bei Verarbeitung grösserer Quantitäten lohnend. *m*- und *p*-Nitranilin entstehen in annähernd gleicher Menge; ich erhielt von den reinen Verbindungen in ziemlich gleichmässiger Ausbeute je 45—50 pCt. des angewandten Anilins.

Wie ich mich überzeugte, ist die Trennung aromatischer Nitrobasen auf Grund ihrer verschiedenen Basicität durch fractionirte Neutralisation ihrer sauren Lösung noch in vielen anderen Fällen ausführbar, so bei Nitrotoluidinen und -xylidinen, bei *p*- und *m*-Nitrodimethylanilin u. a. m.

402. O. Wallach:

Ueber Isomerien innerhalb der Terpenreihe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen].

(Eingegangen am 29. Juli.)

An anderer Stelle¹⁾ habe ich die Beobachtung mitgetheilt, dass die beiden Ketone, $C_{10}H_{16}O$, das Hydrocarvon und das Thujon bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in zwei isomere Verbindungen, das Carvenon und das Isothujon, übergehen, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften ungemein ähneln und in jeder Hinsicht das chemische Verhalten von Ketonen mit einer Aethylenbindung aufweisen, während der für ihre Molekularrefraction gefundene Werth auf einen Alkohol mit zwei Aethylenbindungen stimmt.

Diese beiden so ähnlichen Verbindungen gingen bei der Reduction beide in gesättigte Alkohole, $C_{10}H_{20}O$, von Terpeneol-artigem Geruch über und aus diesen liessen sich die isomeren Menthone, $C_{10}H_{18}O$, leicht herstellen.

Diese gesättigten Ketone zeigten wieder eine normale Molekularrefraction. Während die isomeren Ausgangsverbindungen, das Car-

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 102, 107, 133.

venon und Isothujon, sich aber in den physikalischen Eigenschaften nicht unterscheiden, zeigten die beiden Menthone und die entsprechenden Alkohole ganz wesentliche Unterschiede, sowohl hinsichtlich des Siedepunktes als auch des spec. Gewichtes. Diese Thatsachen waren so auffallend, dass ich eine nochmalige Wiederholung der Versuche für geboten hielt und in Aussicht stellte. Die Untersuchung ist nun mit aller Sorgfalt nochmals durchgeführt und hat, wie ich gleich vorausschicken will, zu genau denselben Resultaten geführt, wie die frühere Versuchsreihe. Es sind aber, um die Versuchsbedingungen zu ändern, die Methoden für die Reinigung der in Frage kommenden Verbindungen etwas variiert worden und auf diesen Punkt möchte ich gleich näher eingehen.

Die schönen Arbeiten von Thiele¹⁾ über das Semicarbazon haben uns mit einer neuen Methode zur Abscheidung von Ketonen (und Aldehyden) vertraut gemacht, welche von v. Baeyer bekanntlich auch bereits mit bestem Erfolge für Abscheidung einiger Ketone der Terpenreihe benutzt und empfohlen worden ist²⁾.

Während ich früher immer wesentlich die Oxime oder Natriumsulfitverbindungen zwecks Reinigung der Terpenone³⁾ benutzte, bin ich nun diesmal auch von den Semicarbazonen ausgegangen.

Ich fand dabei vollkommen bestätigt, dass die Semicarbazone wegen ihrer Schwerlöslichkeit für die Abscheidung von Terpenonen sich ganz vortrefflich eignen. Die Identificirung der verschiedenen Semicarbazone gestaltete sich aber nicht immer so einfach. Abgesehen davon, dass die Schmelzpunkte für die verschiedenen Verbindungen vielfach sehr nahe zusammenliegen, war gerade in den mir wichtigen Fällen ein constanter Schmelzpunkt manchmal nicht zu erreichen. Der Grund dafür war unschwer zu finden. Die Semicarbazone mancher Verbindungen treten nämlich gern in ganz verschiedenen Modificationen auf, welche sich nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch die verschiedene Leichtigkeit, mit der sie hydrolytische Spaltung erleiden, unterscheiden. Ich will, um die Orientirung zu erleichtern, vorläufig in allen Fällen die höher schmelzende Modification als die α -, die niedriger schmelzende als die β -Modification bezeichnen.

Die Thatsache des Auftretens von Isomeren der Semicarbazone von Terpenonen kann bis zu gewissem Grade in Parallele gestellt werden mit den von mir schon wiederholt beobachteten Isomererscheinungen der Terpenonoxime⁴⁾, welche letztere auch mit verschiedener Leichtigkeit hydrolytische Spaltung zu erleiden pflegen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 1.

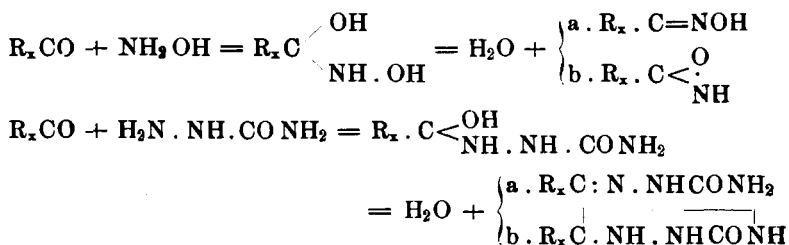
²⁾ Diese Berichte 27, 1918.

³⁾ Ich verstehe unter Terpenonen ganz allgemein Ketone der Terpenreihe.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 277, 125, 135, 159; 279, 381.

Die Ursache für die Isomerien bei den Semicarbazonen kann chemischer oder physikalischer Art sein. Die Möglichkeit der chemischen Isomerie leuchtet bei folgender Betrachtung ein.

Oxime sowohl wie Semicarbazone der Ketone (und Aldehyde) kommen wohl unzweifelhaft so zu stande, dass sich die betreffenden Bestandtheile zuerst zu dem Molekül R_xCO addiren und dass sich dann Wasser abspaltet. Die Wasserabspaltung kann aber in doppeltem Sinne erfolgen, wie die folgenden Formelbilder verdeutlichen:



Die Modificationen a und b werden sich gegen verdünnte Säuren gleich verhalten können, denn unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O können beide in dieselbe Ausgangsform zurückgehen. Bei der Form b des Semicarbazons könnte die Aufspaltung aber vielleicht etwas schwerer erfolgen, wie bei der Form a.

Gegen die Annahme einer solchen chemischen und für das Vorhandensein einer bloss physikalischen Isomerie scheint mir der Umstand zu sprechen, dass isomere Formen der Semicarbazone nur in bestimmten Fällen sich bilden. Benzaldehyd z. B. giebt ein scheinbar ganz einheitliches Semicarbazon vom Schmp. 214⁰¹). Citral dagegen liefert nach Versuchen, die Hr. Naschold auf meine Veranlassung gelegentlich einer ganz anderen Arbeit ausgeführt hat, zwei durch ihre Löslichkeitsverhältnisse sich wenig unterscheidende und daher schlecht zu trennende isomere Semicarbazone, von welchen das eine in Nadelchen krystallisirt, die nicht ganz scharf bei 150⁰ schmelzen, während das andere in Form bei etwa 160⁰ schmelzender Schüppchen auftritt und zwar erhält man beide Modificationen, sei es, dass man von Citral aus Geraniol oder vom natürlich vorkommenden Citral ausgeht.

Unter den Fettketonen wurden bis jetzt verschiedene Formen des Semicarbazons vom Methylhexylketon beobachtet. Von verschiedenen Semicarbazonen der Terpenone wird gleich die Rede sein.

Eine Deutung dieser interessanten Fälle von — wie ich glaube, physikalischer — Isomerie lässt sich auf Grund der neueren Anschauungen ja unschwer geben. Doch bedarf es noch der systematischen Fortführung der Versuche, ehe entschieden werden kann, ob

1) Thile, Ann. d. Chem. 283, 18.

hier eine Analogie mit den sogen. »syn«- und »anti«-Configurationen vorliegt.

Ich lasse nun die Resultate meiner Versuche folgen.

Isothujon.

Das nach den früheren Angaben bereitete Isothujon¹⁾ giebt, mit Semicarbazon-Lösung behandelt, ein unglatt von etwa 184—192° schmelzendes Product. Dasselbe enthält zwei Verbindungen.

α -Semicarbazon, welches bei 208—209° unter Zersetzung schmilzt und β -Semicarbazon vom glatten Schmp. 184—185°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}N.NH.CONH_2$.

Procente: C 63.10, H 9.11.

Gef. α -Verbindung » » 62.84, » 9.22.

» β - » » » 62.90, » 9.26.

Beide Verbindungen wurden getrennt mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Es entstand Isothujon vom ganz constanten Siedepunkt 231—232°.

$d = 0.927$; $n_D = 1.48217$ bei 20°.

Ber. für $C_{10}H_{16}O_{\frac{1}{2}}$: M 45.82; für $C_{10}H_{15}(OH)_{\frac{1}{2}}$: M 46.76.

Gef.: » 46.76.

Aus beiden Präparaten, dem aus α - und dem aus β -Semicarbazon gewonnenen, wurde das Oxim dargestellt und übereinstimmend der Schmelzpunkt 119° gefunden²⁾.

Thujamenthon.

Isothujon wurde unter den früher angegebenen Bedingungen³⁾ zu Thujamenthol, $C_{10}H_{20}O$ reducirt. Das erhaltene Präparat siedete zwischen 211—213°. $d = 0.895$, $n_D = 1.46345$ bei 22°. Die Eigenschaften decken sich also mit den früher gefundenen.

Das durch Oxydation des Thujamentols gewonnene Thujamenthon wurde zunächst in das Semicarbazon verwandelt. Die Hauptmenge der früher schon analysirten⁴⁾ Substanz schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren glatt bei 179°. Die aus den Mutterlaugen gewonnenen Antheile schmolzen etwas niedriger und der Schmelzpunkt ging auch bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht über 176° herauf. Da es möglich ist, dass diese geringe Abweichung der Schmelzpunkte durch kleine Beimengungen schwer zu entfernender Fremdstoffe bedingt wurde, habe ich vorläufig die etwas niedriger schmelzenden, in geringerer Menge auftretenden Producte nicht berücksichtigt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 101. Für die Darstellung grösserer Mengen der Ketone der Thujonreihe bin ich Hrn. Dr. Günther zu Dank verbunden.

²⁾ Ann. d. Chem. 286, 103.

³⁾ Ann. d. Chem. 286, 104.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 286, 105.

Das bei 179° schmelzende Semicarbazon wurde durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Dabei machte sich die verhältnissmässige Beständigkeit desselben sehr bemerklich. Die Verbindung wird durch verdünnte Schwefelsäure viel schwerer gelöst und in Folge dessen auch angegriffen als es bei analogen Substanzen beobachtet wurde.

Das regenerirte Thujamenton siedete ganz constant zwischen 208—209°, es zeigte $d = 0.891$ und $n_D = 1.44708$ bei 20° daraus $M = 46.19$.

Gegen Kaliumpermanganat erwies sich das Thujamenton in der Kälte als ganz beständig. Optisch war es völlig inactiv. Mit Hydroxylamin umgesetzt, verwandelt es sich glatt in Thujamenthonoxim, $C_{10}H_{18}NOH$. Dieses erhält man aus verdünntem Methylalkohol in sehr grossen, schön ausgebildeten, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 95—96°.

Bei der Behandlung mit Chlorphosphor unter den früher angegebenen Bedingungen¹⁾ wird das Oxim isomerisirt.

Man erhält ein neues Oxim, das in Wasser viel löslicher ist als das Ausgangsmaterial und aus heissem Wasser in langen dünnen Nadeln, die erst bei 113—114° schmelzen, krystallisirt erhalten werden kann. Während aber das in entsprechender Weise gewonnene Iso-menthonoxim eine beständige Substanz ist, zeigt das bei 113° schmelzende Thujamentonoxim einen sehr labilen Gleichgewichtszustand. Schon beim längeren Stehen mit Wasser verschwinden die nadel-förmigen Krystalle, um den prismatischen des bei 95° schmelzenden Oxims Platz zu machen.

Carvotanaceton.

Um jeden Zweifel darüber auszuschliessen, dass das Thujon durch verdünnte Säuren anders verändert wird als durch erhöhte Temperatur, habe ich noch einmal nach Semmler²⁾ Carvotanaceton aus Thujon bereitet und die Verbindung durch das bei 177—178° glatt schmelzende Semicarbazon gereinigt.

Das Carvotanaceton siedet bei 228—229°, $d = 0.932$ bei 21°, $n_D = 1.47926$, $M = 46.27$. Der Geruch der Verbindung weicht von dem des Isothujons merklich ab. Den Schmelzpunkt für das aus dem reinen Keton sich sehr leicht bildende, sofort erstarrende Oxim, fand ich, in Uebereinstimmung mit Semmler, bei 92—93°. Eine Verwechslung mit dem bei 119—120° schmelzenden Isothujonoxim ist also völlig ausgeschlossen. Beide Oxime sind übrigens inactiv.

Wenn man den schon von Semmler durch Reduction von Carvotanaceton erhaltenen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ oxydirt, erhält man ein

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 156.

²⁾ Diese Berichte 27, 895.

Keton, das denselben Siedepunkt zeigt¹⁾ wie Tetrahydrocarvon und ein leicht erstarrendes, aus Aethylalkohol in Nadeln krystallisirendes bei 104—105° schmelzendes Oxim liefert, welches vom Tetrahydrocarvoxim nicht zu unterscheiden ist²⁾).

Damit ist der Beweis für die schon von Semmler ausgesprochene Vermuthung geführt, dass das Carvotanacetone bei der Reduction in Tetrahydrocarveol übergeht. Zugleich bietet diese Thatsache einen weiteren Beleg dafür, dass Thujon durch erhöhte Temperatur in ganz anderer Weise isomerisirt wird als durch verdünnte Säuren.

Bihydrocarvon.

Das nach der neulich angegebenen³⁾ einfachen und bequemen Methode aus *d*-Carvon dargestellte Präparat liefert ein Semicarbazone, das ziemlich schwer löslich in Alkohol ist und dessen Schmelzpunkt, ganz entsprechend den Angaben v. Baeyer's, bei 189—191° gefunden wurde. Der Schmelzpunkt ist aber nicht scharf. Schon etwas oberhalb seines Schmelzpunkts beginnt das Semicarbazone sich etwas zu zersetzen. Wenn man dann das Erhitzen unterbricht, krystallisirt bald eine höher schmelzende Substanz aus, die ich noch nicht näher untersucht habe.

Carvenon.

Das für die Versuche benutzte Carvenon wurde einerseits durch Zersetzung des Oxydationsprodukts $C_{10}H_{20}O_3$ aus Terpeneol, andererseits durch Umlagerung von Bihydrocarvon mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen⁴⁾. Beide Präparate verhielten sich absolut gleich. v. Baeyer giebt den Schmelzpunkt des Semicarbazons aus Carvenon (Carveol) zu 202—205° an⁵⁾. Er hat danach nur die α -Verbindung unter Händen gehabt.

Das Semicarbazone des Carvenon besteht in mehreren Modificationen von sehr verschiedener Löslichkeit, die sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Methylalkohol ziemlich gut trennen lassen.

Für die in reinem Zustand in Methylalkohol sehr schwer lösliche, in kleinen Blättchen krystallisirende α -Modification fand ich den Schmelzpunkt 200—201°. Diese Modification lässt sich leicht ganz rein gewinnen. Viel schwerer gelingt das für die leicht lösliche

¹⁾ Allerdings wurde auch eine kleine Menge einer etwas niedriger siedenden Substanz beobachtet.

²⁾ Früher (Ann. d. Chem. 286, 107) hatte ich versucht das Hydrirungsproduct des Cavotanacetons durch das Semicarbazone zu identificiren, war aber zu unbefriedigenden Resultaten gekommen. (Man vergl. das unter »Tetrahydrocarvon« Mitgetheilte.)

³⁾ Ann. d. Chem. 279, 377.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 286, 130.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1923 und 28, 1592.

β -Form, die übrigens unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen in überwiegender Menge auftrat¹⁾).

Die rohe β -Verbindung schmilzt nicht glatt, etwa zwischen 147—154°. Bei geduldigem Umkrystallisiren erhält man sie in dicken, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 153—154°. Einige Mal habe ich aber das Auftreten anders gestalteter, mehr gestreckter Krystalle beobachtet, welche bei 163—165° schmolzen. Anfangs glaubte ich natürlich ein Gemisch von Derivaten verschiedener Ketone unter den Händen zu haben und vermuthete, dass Carvenon keine einheitliche Verbindung sei. Das liess sich aber durch folgenden Versuch widerlegen. Aus der ganz einheitlichen, hochschmelzenden α -Verbindung wurde Carvenon regenerirt und dies dann wieder in das Semicarbazon zurückverwandelt: dabei traten dann wieder genau dieselben Producte auf, wie bei der Anwendung des Roh-Carvenons.

Die verschiedenen Semicarbazone wurden analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}N.NHCO.NH_2$.

Procente: C 63.10, H 9.11.

Gef. für α -Verbindung » • 62.69, • 9.09.
» » β - » » » 62.94, 63.02, » 9.16, 9.24.

Jetzt wurde aus beiden Modificationen das Keton regenerirt und die Eigenschaften verglichen.

	Carvenon aus	Siedepunkt	d	n_D	M
α -Semicarbazon		232—233°	0.928 (19°)	1.48294	46.77
β - »		232—233°	0.927 (20°)	1.48217	46.76

Tetrahydrocarvon (Bihydrocarvenon).

Durch Reduction des Carvenons habe ich vor 2 Jahren den vollständig hydrirten Alkohol $C_{10}H_{20}O$ vom Sdp. 220—221° dargestellt²⁾ und aus diesem das isomere Menthon $C_{10}H_{18}O$.

Um letztere Verbindung sicher ganz rein zu erhalten, wurde Carvenon unter den loc. cit. angegebenen Bedingungen in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt und nun das erhaltene Reducionsproduct nochmals derselben Operation unterworfen. Dann wurde oxydirt und das gewonnene Oxydationsproduct in Form des Semicarbazons abgeschieden.

Das erhaltene Semicarbazon war garnicht einheitlich. Die schwer löslichen Antheile schmolzen nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 194°, daneben fanden sich etwas über 170° und noch niedriger schmelzende Producte. Da der Verdacht vorlag, es möchte trotz der zweimal durchgeführten Reduction noch unverändertes Carvenon dem höher hydrirten Körper beigemischt gewesen sein, wurde nach Ent-

¹⁾ Das Auftreten sehr löslicher, gelb gefärbter Körper (wahrscheinlich Hydrazone), ist nicht weiter berücksichtigt.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 130.

fernung der höchst schmelzenden Antheile des Semicarbazon aus diesem das Keton regenerirt, das regenerirte Keton mit Kaliumpermanganatlösung durchgeschüttelt, bis eine Zerstörung ungesättigter Verbindungen angenommen werden konnte. Das Keton wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben, getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt lag bei $220-221^{\circ}$, $d = 0.9055$ bei $20^{\circ 1)}$. Dies Product wurde wieder in das Semicarbazon verwandelt. Die Hauptmenge schmolz nun nach dem ersten Umkrystallisiren bei 168° . Der Schmelzpunkt erhöhte sich aber auf 173° , wenn das Semicarbazon in wenig Chloroform gelöst und die schwer löslichen Antheile durch Zusatz von Petroläther zum Auskrystallisiren gebracht wurden. Die Analyse ergab zufriedenstellende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{21}N_3O$.

Procente: C 62.50, H 9.97.

Gef. » » 62.23, 62.11, » 9.99, 10.01.

Um zu erfahren, ob der wenig constante Schmelzpunkt des Semicarbazon nur auf Rechnung von Verunreinigungen zu schreiben sei, wurde aus dem Semicarbazon nochmals das Keton regenerirt und dieses in das Oxim verwandelt. Dasselbe wurde sofort und vollständig fest. Schon einmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol genügte, um es rein, vom Schmelzpunkt 105° , zu erhalten. Jetzt wurde wieder aus diesem Oxim das Keton regenerirt und abermals in das Semicarbazon umgewandelt. Dasselbe bildete sich schnell und glatt. Nach dem langsamen Umkrystallisiren aus Methylalkohol zeigte es aber kein einheitliches Aussehen. Es liessen sich durchsichtige Krystallplatten vom Schmelzpunkt 174° und wollige Nadeln von wenig niedrigerem Schmelzpunkt gewinnen. Aus den letzten Mutterlaugen wurde eine Substanz erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus wenig Methylalkohol, in dem sie sehr löslich ist, meist anfangs ölig herauskam. Beim langsamen Verdunsten einer mit Petroläther versetzten ätherischen Lösung dieser Antheile erhielt man sie aber in seideglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt $135-140^{\circ}$. Es ist kein Zweifel, dass die Anwesenheit dieser Substanz die Veränderlichkeit des Schmelzpunkts bedingt, welche bei dem als Hauptproduct auftretenden Tetrahydrocarvonsemicarbazone beobachtet wurde.

Ich habe auf die mühsame Reindarstellung des niedrig schmelzenden Semicarbazon einstweilen verzichtet, da es mir wesentlich darauf ankam, das Semicarbazon des Tetrahydrocarvon vom Schmelzpunkt 174° mit dem nur wenig höher schmelzenden des Thujamenthons noch einmal zu vergleichen. Beide sind sicher vollkommen verschieden. Das Semicarbazon des Tetrahydrocarvon ist viel löslicher und wird

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 135.

namentlich auch durch verdünnte Schwefelsäure viel leichter angegriffen als das isomere Präparat aus Thujamenthon. Nach den von mir gemachten Erfahrungen möchte ich aber eine Identificirung des Tetrahydrocarvons bloss durch den Schmelzpunkt seines Semicarbazons nicht unternehmen, zumal wenn die Einheitlichkeit des vorliegenden Ketons nicht ganz sicher wäre.

Ich gebe nunmehr eine Uebersicht über die Schmelzpunkte der Oxime und Semicarbazone der eben besprochenen Verbindungen und lasse dann eine Zusammenstellung der von mir ermittelten physikalischen Constanten von sechs isomeren Camphern und einigen Hydrirungsproducten aus denselben folgen:

	Semicarbazon	Oxim
Isothujon } α	208—209 ^o	119—120 ^o
} β	184—185 ^o	
Carvotanacetone	177—178 ^o	92—93 ^o
Carvenon } α	200—201 ^o	91 ^o
} β	153—154 ^o	
Thujamenthon	179 ^o	95—96 ^o
Tetrahydrocarvon	173—174 ^o	105 ^o
	(und 135—140 ^o ?)	

Verbindungen C ₁₀ H ₁₆ O	Siedepunkt	d	n _D	M
Thujon	200—201 ^o	0.917	1.4511	44.61
Bihydrocarvon	221—222 ^o	0.927	1.4717	45.84
Carvenon	232—233 ^o	0.927	1.4822	46.76
Isothujon	231—232 ^o	0.927	1.4822	46.76
Carvotanacetone	228—229 ^o	0.932	1.4793	46.27
Pulegon	221—222 ^o	0.936	1.4846	46.51

Für M berechnen sich folgende Werthe:

Keton	Alkohol	Keton	Alkohol	Keton
C ₁₀ H ₁₆ O	C ₁₀ H ₁₅ (OH) ¹	C ₁₀ H ₁₆ O ¹	C ₁₀ H ₁₅ (OH) ²	C ₁₀ H ₁₆ O
44.11	45.05	45.82	46.76	46.21

Verbindungen C ₁₀ H ₁₈ O	Siedepunkt	d	n _D	M
Tetrahydrocarvon (Bihydrocarvenon	222—221 ^o	0.904	1.4554	46.25
Thujamenthon	208—208 ^o	0.891	1.4471	46.19
Menthon ¹⁾	208 ^o	0.894	1.4496	46.25

¹⁾ Regenerirt aus dem Semicarbazone (Schmp. 184^o).

Ich ziehe nun aus den mitgetheilten Thatsachen einige Folgerungen.

Thujon und Bihydrocarvon weichen in ihren physikalischen Eigenschaften erheblich von einander ab. Ersteres kann man auf Grund dieser als ein gesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$, auffassen (s. unten). Letzteres als ein ungesättigtes mit einer Aethylenbindung.

Die isomeren Umwandlungsproducte beider Verbindungen, das Isothujon und das Carvenon stimmen bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften vollkommen überein. Die Molekularrefraction stimmt aber, wie eingangs schon erwähnt wurde, bei beiden nicht auf ein ungesättigtes Keton mit einer Aethylenbindung, sondern genau auf einen Alkohol mit zwei Aethylenbindungen.

Die beiden Präparate, welche zur Untersuchung kamen, besaßen einen so hohen Grad der Reinheit, wie er für flüssige organische Verbindungen überhaupt erreichbar ist. Es liegen hier also keinesfalls irthümliche Bestimmungen vor, sondern man hat es mit Verbindungen zu thun, deren physikalisches Verhalten dem chemischen Verhalten nicht entspricht.

Man steht demnach vor der Entscheidung, auf welche der sich entgegenstehenden Thatsachen man mehr Gewicht legen soll. Nach der Entdeckung des Carvenons war ich geneigt — weil die damals allein bekannte Bildungsweise (aus Trioxyhydrocymol) diese Interpretation zuließ und weil eben die physikalischen Eigenschaften der Verbindung dazu aufforderten — die Substanz als ein bei chemischen Reactionen sich leicht umlagerndes »Carveol«, $C_{10}H_{15}OH = 2$ anzusprechen¹⁾. Das Isothujon wäre dann analog als zweifach ungesättigtes Thujol aufzufassen. Nachdem ich aber fand, dass Carvenon auch unter dem Einfluss verdünnter Säuren aus einer Muttersubstanz entsteht, welche physikalisch und chemisch sich wie ein Keton verhält, habe ich die Zulässigkeit der ersten Auffassung stark in Zweifel ziehen müssen. Denn man kennt wohl zahlreiche Beispiele dafür, dass ungesättigte Alkohole sich in gesättigte Ketone umlagern, dass aber Ketone sich unter dem Einfluss von Säuren in Alkohole von geringerem Sättigungsgrad sollten verwandeln können, ist eine für den Chemiker zunächst fremdartige Vorstellung. Der etwaige Einwurf, dass in der Umwandlung von Carvon in Carvacrol durch Säuren ein analoger Fall vorliege, wäre schon deshalb nicht zutreffend, weil das Carvacrol eben nicht das chemische Verhalten eines Ketons zeigt, wie die besprochenen Verbindungen es thun, ausserdem hat — chemisch betrachtet — das Carvon einen geringeren Sättigungsgrad als das Carvacrol. Man hat also hier den Uebergang einer ungesättigten Verbindung in eine gesättigtere.

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 129.

Ich habe nun auch noch eine andere Verbindung ¹⁾ gefunden, die sich ebenso anormal bezüglich ihrer Refraction verhält, wie Carvenon und Isothujon: Das ist das Pulegon.

Das Pulegon lässt sich aus seinem von mir aufgefundenen, normalen Oxim durch Säuren regeneriren, aber auch aus dem anormalen, von Pleissner dargestellten $C_{10}H_{16}NOH \cdot H_2O$. Nach Versuchen, die Hr. Wegener auf meine Veranlassung, schon vor geraumer Zeit angestellt hat, kann man die letztere Verbindung durch Behandlung mit Zink und Essigsäure in Pulegon zurückverwandeln. Nach diesen Methoden erhielt ich zuerst ganz reines Pulegon und bestimmte seine Eigenschaften. Neuerdings habe ich die gewonnenen Werthe mit denen verglichen, welche ein durch Natriumbisulfit hindurch gereinigtes Präparat gab ²⁾. Es wurde gefunden für Pulegon aus:

	Siedep.	d	n _D	M
Oxim . . .	220—224°	0.934	1.4836	46.55
Bisulfit . . .	221—222°	0.936	1.4846	46.51

Die Molekularrefraction für das Pulegon kommt also viel näher der für Carvenon und Isothujon ermittelten, als der für ein Keton mit einer Aethylenbindung berechneten. Soll man das Pulegon nun deshalb unter die Alkohole einreihen?

Schliesslich möchte ich die Aufmerksamkeit noch auf das Thujon lenken. Das chemische Verhalten des Thujon (Tanaceton), ist das eines ungesättigten Ketons. Nach Ermittlung der Molekularrefraction kam Semmler zu dem Schluss, es sei ein gesättigtes Keton. Er fand $M = 44.54$ ³⁾.

Ich fand für Thujon, das durch die Bisulfit-Verbindung gereinigt war und für Thujon aus dem Semicarbazon regenerirt:

	d	n _D	M
aus Bisulfit ⁴⁾	0.9175 (19°)	1.45109	44.61
› Semicarbazon	0.916 (20°)	1.4507	44.65

Die Beobachtungen von Semmler und mir stimmen also ausreichend überein. Es berechnet sich aber für ein Keton $C_{10}H_{16}O$, $M = 44.11$, für einen Alkohol $C_{10}H_{15}(OH)$ $M = 45.05$. Die gefundenen Werthe liegen demnach auch erheblich höher als sich für ein gesättigtes Keton berechnet, wenn sie in diesem Fall auch unter den für einen ungesättigten Alkohol verlangten, zurückbleiben. Diese Abweichungen ändern natürlich Nichts an der wichtigen Thatsache, dass

¹⁾ Das von Semmler entdeckte Tanaceton, das auch in die Reihe zu gehören scheint, will ich einstweilen nicht heranziehen.

²⁾ Diese Berichte 28, 652.

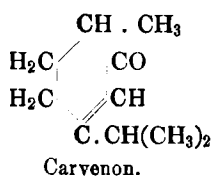
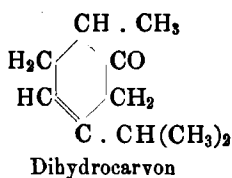
³⁾ Diese Berichte 25, 3344.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 286, 102. Durch einen Druckfehler ist dort die aus den angeführten Werthen berechnete Zahl für $M = 45.20$, statt $= 44.61$ angegeben.

die Molekularrefraction des Thujons eine ganz andere ist, wie die des Isothujons und des Carvotanacetons, sie weisen aber andererseits doch darauf hin, dass auch beim Thujon die beobachteten Werthe sich den bisher angenommenen Gesetzmässigkeiten nicht ganz unterordnen.

So wenig angängig es mir scheint, aus der Thatsache, dass Carvenon und Isothujon unerwartete Refractionswerthe zeigen, schon jetzt weitgehende Schlüsse zu ziehen, namentlich solche, welche uns zu unseren bisherigen chemischen Erfahrungen in directen Widerspruch bringen, so ist doch das Eine nicht zu verkennen: Zwei isomere Verbindungen, welche so grosse Abweichungen in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen, wie ich es für Bihydrocarvon und Carvenon nachgewiesen habe, werden sich schwerlich nur dadurch unterscheiden, dass ihre Aethylenbindung an verschiedenen, aber correspondirenden Stellen in demselben Kohlenstoffring steht.

Ich glaube daher, dass aus meinen Ermittlungen hervorgeht, dass Bihydrocarvon und Carvenon kaum in den Beziehungen zu einander stehen können, wie v. Baeyer sie in seiner letzten Abhandlung ¹⁾ annimmt, indem er für die Richtigkeit der folgenden Formeln eintritt:



Mir scheint namentlich auch, dass zwei Verbindungen mit so ähnlicher Lage der Aethylenbindung sich bei der Reduction gleich verhalten müssten, was aber bekanntlich nicht zutrifft, da Dihydrocarvon unter denselben Bedingungen nur 2 Wasserstoffatome aufnimmt, unter denen Carvenon 4 Wasserstoffatome addirt.

Ich glaube, dass meine frühere Formulirung ²⁾ den Thatsachen dann doch noch eher gerecht wird. Wenn man aber berücksichtigt, dass Eykman bei isomeren Allyl- und Propylen-Verbindungen verschiedene Brechung und Dispersion fand, so wird man es für möglich halten können, dass vielleicht auch in den vorliegenden Fällen die beobachteten Unterschiede auf die verschiedenartige Vertheilung der Wasserstoffatome (bezw. der Radicale), an der Aethylenbindung zurückzuführen sind und nicht auf eine Verschiebung von Keton- zu Hydroxyl-Sauerstoff. Ich möchte auf eine Discussion dieser Dinge aber nicht eingehen, bis mir neues experimentelles Material zu Gebote steht und nur noch einen anderen Punkt berühren, der ganz besonderes Interesse verdient.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1591.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 129.

Es ist jetzt über allen Zweifel sicher festgestellt, dass die Verbindungen Bihydrocarvenon (Tetrahydrocarvon) und Thujamenthon, sowie die zugehörigen Alkohole verschieden von einander sind. Um die Tragweite dieser Feststellung zu verstehen, muss man sich ins Gedächtniss rufen, dass die Ausgangsverbindungen, aus denen die beiden isomeren Menthone, $C_{10}H_{18}O$, sich ableiten, also das Carvenon und das Isothujon, in ihren physikalischen Eigenschaften ganz zusammenfallen und dass beide Ausgangsmaterialien gemäss meinen früheren Ermittlungen bei der Behandlung mit Eisenchloridlösung in Carvacrol sich überführen lassen ¹⁾.

Man sollte daher den Schluss für erlaubt halten, dass die Configuration der Kohlenstoffatome in beiden Ketonen (dem Carvenon und Isothujon) dieselbe ist und zwar die, welche im Carvacrol sich findet. Ferner sollte man meinen, dass auch die Sauerstoffatome in beiden Verbindungen dieselbe Stellung einnehmen müssten. Wäre das nicht der Fall, so würden zwischen den Siedepunkten der ungesättigten Ketone bereits ähnliche Unterschiede zu erwarten sein, wie sie z. B. zwischen gewöhnlichem Menthon und Tetrahydrocarvon sich finden.

Unterschieden sich jedoch Carvenon, Carvotanacetone und Isothujon bloss durch die relative Lage ihrer Aethylenbindungen in demselben Kohlenstoffkern, so müssten ihre vollkommen hydrirten Derivate chemisch unzweifelhaft identisch sein, während die Thatsache constatirt ist, dass das Hydrirungsproduct $C_{10}H_{18}O$ aus Carvenon mit dem aus Carvotanacetone zusammenfällt, dass dagegen das Keton $C_{10}H_{18}O$ aus Isothujon die physikalischen Eigenschaften des Menthons theilt.

Man hat daher die Wahl anzunehmen: Entweder, dass die Ueberführung einer Verbindung in Carvacrol auf so einfachem Wege, wie er s. Z. eingeschlagen worden ist, keinen so sicheren Beweis für die Bindungsstelle des Sauerstoffatoms oder für die gegenseitige Stellung der Kohlenstoffatome im Molekül liefert, wie man bisher glaubte. Oder man muss annehmen, dass die Unterschiede zwischen Bihydrocarvenon und Thujamenthon einerseits und Tetrahydrocarveol und Thujamenthol andererseits nur auf physikalischer Isomerie beruhen.

Die letztere Annahme hat wegen des Bestehens der nicht unerheblichen Siedepunktsdifferenz, welche zwischen jenen Verbindungs-paaren besteht, nicht viel für sich. Ich neige mich vielmehr der Ansicht zu, dass man es mit chemischer Isomerie zu thun hat, über deren Ursache aber erst die weitere Forschung Aufschluss geben kann. Die Untersuchung wird dementsprechend fortgesetzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 108, 134.