

434. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber den
Abbau des Dihydrocarveols und Limonens.

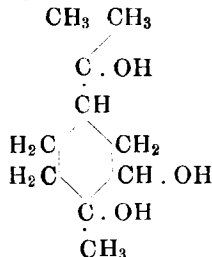
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann).

Um für die Beurtheilung der Richtigkeit der von uns aus den Abbauprodukten des Pinens, des Dihydrocampholenolactons und der beiden isomeren Campholensäuren¹⁾ auf die Constitution dieser Verbindungen gezogenen Schlüsse immer neue Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir in neuerer Zeit zwei vielfach studirte Verbindungen der sogen. Terpengruppe, Dihydrocarveol und Limonen, nach der gleichen Richtung untersucht. Diese Versuche haben sehr eigenartige Ergebnisse geliefert.

Abbau des Dihydrocarveols.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte, unter 14 mm Druck bei 112° und unter gewöhnlichem Druck bei 224—225° siedende Dihydrocarveol²⁾, C₁₀H₁₈O, haben wir nach Wallach's Vorschrift durch Reduction einer alkoholischen Lösung des Carvons mittels Natrium bereitet. O. Wallach hat³⁾ betont, dass Dihydrocarveol, C₁₀H₁₈O, sich ähnlich wie das isomere Terpeneol verhält und namentlich bei der Oxydation auch in ein Trioxyhexahydrocymol umgewandelt wird, welches indessen syrupförmig bleibt und durchaus verschieden von dem aus Terpeneol dargestellten, bei 122° schmelzenden Trioxyhexahydrocymol ist. Beide Trioxyhexahydrocymole spalten unter der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure 2 Moleküle Wasser ab. Das Trioxyhexahydrocymol aus Terpeneol geht dabei⁴⁾ in eine eigenartige Verbindung von der Formel C₁₀H₁₆O über, welche gleichzeitig die physikalischen und auch manche chemische Eigenschaften eines ungesättigten, secundären Alkohols (Carveols) zeigt, sich aber gegen Hydroxylamin wie ein Keton verhält, und welche O. Wallach neuerdings als Carvenon⁵⁾ bezeichnet. Das Trioxyhexahydrocymol aus Dihydrocarveol liefert dagegen ein ungesättigtes isomeres Oxyd⁶⁾.

Das Trioxyhexahydrocymol aus Terpeneol hat die Formel:



¹⁾ Siehe die übernächste Abhandlung: F. Tiemann, Zur Kenntniss der Campholengruppe.

²⁾ Siehe O. Wallach, Ann. d. Chem. 275, 110.

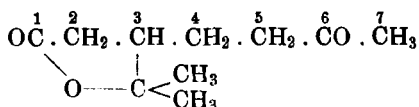
³⁾ Ann. d. Chem. 277, 151.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 286, 129.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 277, 122.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 277, 152.

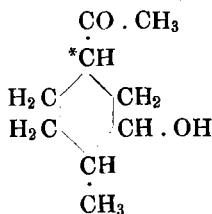
und geht bei weiterer Oxydation in ein Methoäthylheptanonlid¹⁾



über. Die Oxydation erfolgt also in diesem Falle an den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen, welche zwei Hydroxyle tragen. Einen gleichen Verlauf der Oxydation durfte man bei dem aus Dihydrocarveol erhaltlichen, isomeren Trioxyhexahydrocymol erwarten. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Das aus Dihydrocarveol dargestellte Trioxyhexahydrocymol wurde in stark verdünnter Lösung mit Chromsäure oxydirt, welcher die zur Bildung von Chromisulfat erforderliche Menge Schwefelsäure hinzugesetzt war. Auf 1 Mol. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ wurde etwa 1 Mol. CrO_3 angewandt. Das Gemisch färbt sich auf dem Wasserbade allmählich grün. Nach beendigter Reaction wurde stark angesäuert und ausgeäthert.

Der Aetherrückstand geht unter 22 mm Druck bei 155—156° über und liefert ein farbloses Destillat, welches in einer Kältemischung erstarrt. Die von dem anhaftenden Oele abgesaugten Krystalle lassen sich aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiren. Man erhält dabei lange, weisse Nadeln, welche bei 58—59° schmelzen. Die so dargestellte Substanz ist, wie die nachstehend beschriebenen Versuche gezeigt haben, nach der Formel:



zusammengesetzt, also ein Ketonalkohol und nach der neueren Nomenclatur als Methyl-1-äthylon-4-cyclohexanol-6 zu bezeichnen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Procente: C 69.23, H 10.25.

Gef. » » 68.98, 69.42, » 10.24, 10.46.

Die unter 22 mm bei 155—156° übergegangene Substanz bleibt bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit flüssig, ohne zu erstarren. Es gelingt überhaupt nicht, die gesammte Menge des Destillats zum Erstarren zu bringen, und es ist daher nicht ausgeschlossen, dass das

¹⁾ Siehe O. Wallach, diese Berichte 28, 1776; F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 28, 1778 und F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 28, 1781.

ölige Destillat aus einem Gemenge einer *cis*- und einer *cis-trans*-Con-
figuration des Ketonalkohols besteht.

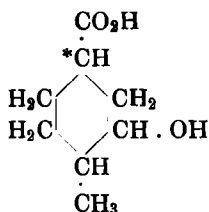
Vol.-Gew. bei 22 mm	1.0203
Brechungsindex n_D	1.4734
	Berechnet für einen Ketonalkohol von der Formel $C_9H_{16}O_2$
Molekularrefraction	43.13
	Gefunden
	42.92

In bekannter Weise mit Hydroxylamin behandelt, liefert das be-
schriebene Methyläthyloncylohexanol zwei anscheinend stereoisomere
Oxime von der Formel $C_9H_{16}O:NOH$, von denen das eine, in über-
wiegender Menge gebildete, bei 128° schmilzt.

Stickstoffbestimmung: Ber. für $C_9H_{17}NO_2$.
Procente: N 8.18.
Gef. » » 8.26.

Methyläthyloncylohexanol reducirt ammoniakalische Silberlösung,
wird dadurch aber nicht in eine Säure umgewandelt. Die Ueber-
führung des Ketonalkohols in eine Säure gelingt dagegen leicht, wenn
man daraus durch eine alkalische Bromlösung Bromoform bezw.
Tetrabromkohlenstoff abspaltet.

Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4,

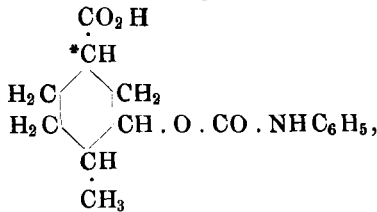


Zu diesem Zweck wird der Ketonalkohol (1 Mol.) mit der Auf-
lösung von Brom (4 Mol.) in überschüssiger Natronlauge geschüttelt.
Man entzieht der alkalischen Lösung das gebildete Bromoform durch
Aether, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt von Neuem mit
Aether aus. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten eine alsbald er-
starrende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Säure, welche,
aus einem Gemisch von Aethylacetat und Ligroin umkrystallisirt, bei
 153° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_3$.
Procente: C 60.76, H 8.86.
Gef. » » 60.89, » 8.86.

Die Säure zersetzt Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung
und giebt ein schwer lösliches Silbersalz, welches sich rasch schwärzt.

Das in obiger Säure vorhandene alkoholische Hydroxyl wurde durch Umwandlung der Säure in ihr Phenylurethan:



nachgewiesen. Carbanil reagirt nicht bei Zimmertemperatur. Das Urethan entsteht aber leicht beim Erwärmen. Das zu einem Krystallkuchen erstarrte Reactionsproduct wurde zunächst in Chloroform aufgenommen und durch Umkrystallisiren aus Ligroin in schönen, bei 193—194° schmelzenden Krystallen gewonnen.

Stickstoffbestimmung: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4$.

Procente: N 5.05.
Gef. » » 5.61.

m-Oxy-*p*-toluylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{6}{\text{OH}})(\overset{4}{\text{CO}_2\text{H}})$.

Die Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4 geht in *m*-Oxy-*p*-toluylsäure über, wenn man sie nach dem von A. Einhorn und R. Willstätter¹⁾ angegebenen Verfahren mit Brom (6 Atome Brom auf 1 Mol. Säure) im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit auf 190° erhitzt. Jedoch verkohlt dabei ein Theil der angewandten Säure, während der in normaler Weise umgewandelte Theil in schönen Krystallen sublimirt. Das Reactionsproduct kann durch Erwärmen mit Wasser und Natriumamalgam von etwa gebildeten, gebromten aromatischen Säuren befreit werden. Die aus der alkalischen Lösung gefällte Säure ist, wie bereits der unregelmässige Schmelzpunkt ersehen lässt, nicht völlig einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch von viel *m*-Oxy-*p*-toluylsäure mit wenig *p*-Toluylsäure. Auf dieses Versuchsergebniss waren wir gefasst, da die Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4 bei etwaiger Wasserabspaltung tetrahydrirte *p*-Toluylsäure und durch Dehydrogenisation der letzteren *p*-Toluylsäure geben muss. Das aus der alkalischen Lösung gefällte Säuregemisch gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für <i>p</i> -Toluylsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	Procente: C 70.58, H 5.88.
» » <i>m</i> -Oxy- <i>p</i> -toluylsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	» » 63.15, » 5.26.
	Gef. » » 64.13, » 5.55.

Durch vorsichtiges fractionirtes Fällen alkalischer Lösungen des Säuregemisches ist es schliesslich gelungen, daraus kleine Mengen der bei 180° schmelzenden *p*-Toluylsäure und grössere Mengen der bei 203° schmelzenden *m*-Oxy-*p*-toluylsäure abzuscheiden. Wenn man das Gemenge erhitzt, so sublimirt zuerst die *p*-Toluylsäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 88.

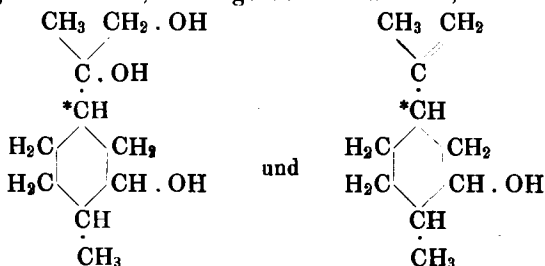
Analyse der *m*-Oxy-*p*-toluylsäure: Ber. für $C_8H_8O_3$.

Procente: C 63.15, H 5.26.

Gef. » » 63.31, » 5.28.

Aus den vorstehend erörterten Versuchen ergibt sich die chemische Structur der Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4 und des Methyl-1-äthylon-4-cyclohexanols-6.

Danach kommen aber den beiden Verbindungen, welche als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der soeben erörterten Oxydationsproducte gedient haben, die folgenden Formeln zu, nämlich:



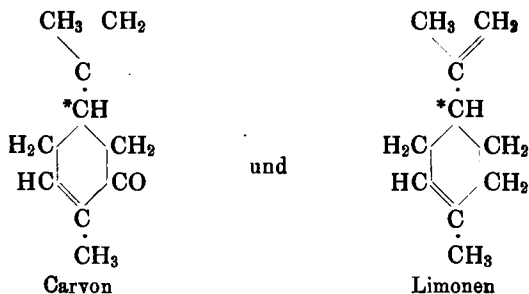
dem Trioxyhexahydrocymol
aus Dihydrocarveol

dem Dihydrocarveol.

In dem Carvon, $C_8H_{14}O$, aus welchem das Dihydrocarveol gewonnen worden ist, steht das Carbonyl, wie aus dem Uebergang des Carvons in Carvacrol folgt, zu der $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -Gruppe in benachbarter Stellung.

Ferner muss im Carvonmolekül dieselbe $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -Gruppe an das zweitbenachbarte Kohlenstoffatom des Ringes doppelt gebunden sein, da das Oxim des Carvons¹⁾ durch Salzsäureabspaltung aus dem Nitrosylchlorid des Limonens zu erhalten ist.

Die chemischen Structuren des Carvons und Limonens sind demnach durch die folgenden Formeln:



Carvon

Limonen

wiederzugeben.

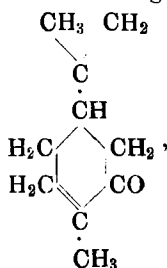
¹⁾ Siehe Goldschmidt und Zürer, diese Berichte 18, 2220 und O. Wallach, Ann. d. Chem. 246, 227 und 268.

Die erörterten Uebergänge, nämlich vom Carvon zum Dihydrocarveol, von diesem zu dem entsprechenden Trioxyhexahydrocymol, von diesem zum Methyl-1-äthylon-4-cyclohexanol-6, vollziehen sich, ebenso wie die Umwandlung des Limonennitrosylchlorids in Carvoxim, ohne dass die gebildeten Verbindungen aufhören, optisch activ zu sein, wenn man sie aus optisch activen Ausgangsmaterialien darstellt. In allen diesen Verbindungen ist es das mit der Gruppe

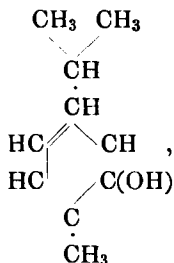
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ in Verbindung stehende, in den obigen Formeln mit einem

Stern bezeichnete Kohlenstoffatom, welches die optische Activität der betreffenden Substanzen bedingt. Im Gegensatz zu einer von A. v. Baeyer¹⁾ ausgesprochenen Ansicht bewährt sich mithin die van't Hoff-Le Bel'sche Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom auch bei den cyclischen Verbindungen, ohne dass eine Erweiterung derselben sich vorläufig als nothwendig erweist.

Dass die optische Activität bei den in dieser Mittheilung erörterten Umwandlungen erhalten bleibt, ist unseres Erachtens der sicherste Beweis dafür, dass die betreffenden Reactionen einfache sind und dass im Verlauf derselben intramolekulare Umwandlungen nicht stattfinden. Dagegen glauben wir besonders darauf aufmerksam machen zu sollen, dass ein sehr einfach erscheinender und bislang als solcher auch aufgefasster Process, nämlich die Umwandlung des optisch activen Carvons:



in das Benzolderivat Carvacrol:

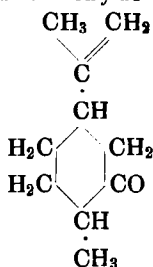


in gleicher Weise wie der ebenso einfach erscheinende Uebergang vom

¹⁾ Diese Berichte 27, 3495.

Citral in Cymol — vergleiche die vorhergehenden Abhandlungen — erst erfolgen kann, indem mehrere chemische Reactionen (wiederholte Anlagerung und Abspaltung von Wasser) nach einander eintreten.

Abbau des Dihydrocarbons.



Um den geschilderten Abbau des Dihydrocarveols zu controlliren, haben wir das bei 222° siedende Dihydrocarvon, welches zu diesem Zweck sowohl durch Oxydation des Dihydrocarveols als auch durch die in alkalischer Lösung mit Zinkstaub bewirkte Reduction des Carvons dargestellt worden war, in genau gleicher Weise zuerst mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung bei niederer Temperatur dihydroxylirt und das dabei erhaltene Rohproduct alsbald durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in ein Diketon übergeführt. Dasselbe siedete unter 22 mm Druck bei 152—160° und wurde durch Umwandlung in ein Dioxim als solches charakterisirt. Das Dioxim lässt sich durch wiederholtes Aufnehmen in absolutem Aether reinigen und aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisiren. Es wird dabei eine bei 197—198° schmelzende, schwer lösliche und eine bei 175—176° schmelzende, leichter lösliche Modification des betreffenden Dioxims gewonnen.

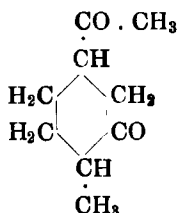
Analyse der bei 197—198° schmelzenden Modification: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}(\text{NOH})_2$.

Procente: C 58.65, H 8.69, N 15.21.
 Gef. » » 58.96, » 8.82, » 15.53.

Stickstoffbestimmung in der bei 175—176° schmelzenden Modification:
 Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: N 15.21.
 Gef. » » 15.53.

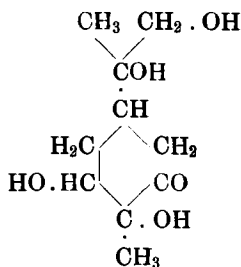
Die angeführten Zahlen genügen, um darzuthun, dass die unter 22 mm Druck bei 152—160° siedende Substanz das erwartete, nach der Formel



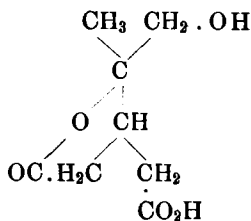
zusammengesetzte Methyl-1-äthylon-4-cyclohexanon-6 ist und dass demnach der Abbau des Dihydrocarvons unter den angegebenen Bedingungen genau ebenso wie der des Dihydrocarveols erfolgt.

Abbau des Carvons.

Die Oxydation des Carvons mit Kaliumpermanganat ist bereits von O. Best¹⁾ ausgeführt worden, welcher dabei eine in Aether schwerlösliche, bei 190—192° schmelzende, von ihm als Oxyterpenylsäure bezeichnete Säure von der Formel $C_8H_{12}O_5$ erhalten und von dieser constatirt hat, dass sie unter der wasserentziehenden Wirkung alkoholischer Salzsäure in ein bei 129° schmelzendes Dilacton von der Formel $C_8H_{10}O_4$ übergeht. O. Wallach²⁾ hat die Resultate der von O. Best ausgeführten Untersuchung bestätigt; er betont, dass die Oxyterpenylsäure auch bei der Destillation im luftverdünnten Raume leicht in das bei 129° schmelzende Dilacton übergeht, und dass sich ausser der Oxyterpenylsäure bei der Oxydation des Carvons mit Kaliumpermanganat eine von O. Best nicht weiter beachtete, mit der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ isomere, ausgesprochen zweibasische Säure vom Schmelzpunkt 94—95° bildet. Nach den in dieser Mittheilung erörterten Versuchsergebnissen unterliegt es keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Chamäleonlösung auf Carvon zunächst eine Verbindung von der Formel:



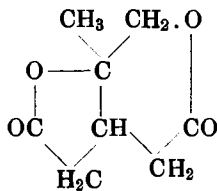
entstehen wird, welche eine Oxyterpenylsäure von der Formel:



und durch Wasserabspaltung aus derselben ein γ - δ -Dilacton von der Formel:

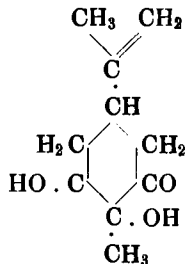
¹⁾ Diese Berichte 27, 1218.

²⁾ Diese Berichte 27, 1496.

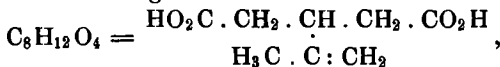


liefern wird, wenn die Oxydation des durch Anlagerung von vier Hydroxylen an das Carvon gebildeten Methyl-1-metho-4¹-äthyldiols-4¹, 4²-cyclohexanon-6-diols-1, 2 im Cyclohexanring erfolgt.

Es liegt ferner auf der Hand, dass durch eine nur theilweise Hydroxylierung des Carvons eine Verbindung von der Formel:

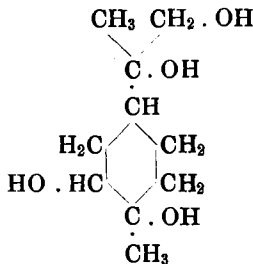


d. h. ein Methyl-1-metho-4¹-äthenyl-4-cyclohexanon-6-diol-1.2 entstehen kann, welches bei der alsbaldigen weiteren Oxydation des hydroxylierten Cyclohexanondiolringes eine zweibasische Säure von der Formel:



d. h. eine Methoäthylen-3-pentandisäure liefern kann. Wir sind daher der Ansicht, dass diese Formel für die von O. Wallach bei der Oxydation von Carvon neben Oxyterpenylsäure erhaltenen zweibasischen Säure vom Schmelzpunkt 94—95° in Betracht zu ziehen ist.

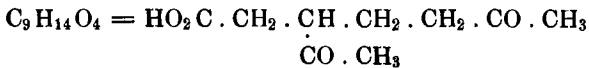
Limonen wird durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung, wie G. Wagner¹⁾ gezeigt hat, in den vieratomigen gesättigten Alkohol Limonetril übergeführt. Die chemische Structur des Limonetrils wird nach den in dieser Mittheilung gegebenen Erläuterungen durch die Formel



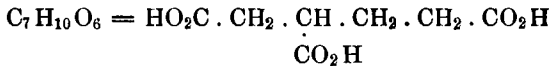
zum Ausdruck gebracht.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2307.

Durch den weiteren Abbau des Limonetrils nach der von uns befolgten Methode muss daraus eine Diketosäure von der Formel:



entstehen, welche unter der Einwirkung alkalischer Bromlösung in eine Tricarbonsäure von der Formel



übergehen sollte. Die nach der soeben bezeichneten Richtung angestellten Versuche haben auch diese Voraussetzung und damit die für das Limonen aus seinen Beziehungen zum Carvon sich bereits mit Sicherheit ergebende chemische Structur von Neuem bestätigt. Wir sind damit beschäftigt, die soeben erwähnten beiden Verbindungen näher zu charakterisiren und behalten uns vor, darauf später zurückzukommen.

Unseres Erachtens giebt es kaum eine unter Zugrundelegung der durch den Cymoltypus gegebenen Anordnung der Kohlenstoffatome ableitbare Formel, welche für Limonen und Carvon nicht bereits aufgestellt worden ist. So hat, von falschen Voraussetzungen, nämlich vermeintlich directen Beziehungen der völlig verschieden construirten Verbindungen: Pinen ¹⁾ einerseits und Limonen und Carvon andererseits, ausgehend, z. B. G. Wagner ²⁾ die in dieser Abhandlung als zutreffend nachgewiesenen Formeln des Limonens und Carvons bereits früher aufgestellt. Das von Hrn. G. Wagner immer von Neuem in die Discussion gezogene Pinol steht nach unseren Beobachtungen ebensowenig wie das Terpeneol zu dem Pinen in directer Beziehung. Wir werden unsere mit dem Pinol gemachten Erfahrungen in diesen Berichten erörtern, nachdem Hr. O. Wallach, welcher, wie wir von ihm wissen, diese Verbindung weiter bearbeitet, die dabei erhaltenen Resultate veröffentlicht hat.

Berlin und Greifswald, im Juli 1895.

¹⁾ Siehe die Mittheilung von F. Tiemann und Fr. W. Semmler über Pinen. Diese Berichte 28, 1344.

²⁾ Diese Berichte 27, 1636 und 27, 2270.