

2. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

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

(Eingegangen am 3. Januar.)

Eugen Oehler: Menthon und Tetrahydrocarvon.

I. Ueber das Menthon.

Die Forderung der Theorie, dass das Tetrahydrocarvon sich gegen salpetrige Säure ebenso verhalten müsse wie das Menthon, hat Baeyer¹⁾ veranlasst, dasselbe in ähnlicher Weise mit diesem Reagens zu behandeln, wie er dieses in Gemeinschaft mit Manasse beim Menthon²⁾ gethan hat. Nachdem durch vorläufige Versuche die Richtigkeit dieser Annahme dargethan war, hat er mir die weitere Ausarbeitung des Gegenstandes übertragen.

Da das Tetrahydrocarvon jedoch viel schwerer zu beschaffen ist als das Menthon und auch nicht so glatt reagirt, erschien es zweckmässig, die Versuche von Baeyer und Manasse beim Menthon zu wiederholen und die Ausführbarkeit einiger neuen in Aussicht genommenen Reactionen bei diesem Keton vorher zu prüfen. Im Folgenden wird daher zunächst über das Menthon und dann über das Tetrahydrocarvon berichtet werden.

**2,6-Dimethyl - 3 - oximidooctansäure³⁾
(Menthoximsäure von Mehränder).**

Aus Alkohol umkrystallisiert wurde der Schmp. 103° gefunden (Mehränder 96.5°, Baeyer und Manasse 98.5°).

**2,6-Dimethyloktan - 3 - onsäure³⁾
(Oxymenthylsäure von Arth).**

Durch 10 Minuten langes Kochen der vorigen Säure mit [der fünfachen Menge verdünnter Schwefelsäure. Bei 186—187° unter 20 mm Druck siedendes Oel. Das Semicarbazon bildet sich leicht, aus Alkohol durch Ausspritzen mit Wasser: bei 152° schmelzende, kurze, wohl ausgebildete Prismen. Für die Zusammensetzung $C_{11}H_{21}N_3O_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 54.26, H 8.70, N 17.31.

Gef. » » 54.44, » 8.96, » 17.14.

Beim Kochen mit Natronlauge wird unter Ammoniakentwicklung die Ketonsäure regenerirt. Der Aethylester, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung erhalten, siedet bei 153—155° unter 25 mm Druck. Arth⁴⁾ fand den Siedepunkt 145° bei 15 mm Druck.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1588.

²⁾ Diese Berichte 27, 1912.

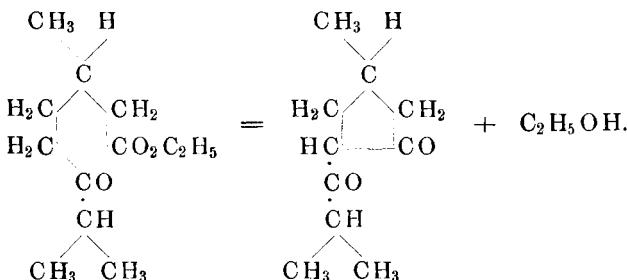
³⁾ Diese Berichte 27, 1914.

⁴⁾ Ann. chim. phys. 1886, 451.

1-Methyl-4-Isobutoylyclopentan-3-on.

Methyl-isobutyryl-ketopentamethylen.

Nach dem Vorgange von Claisen und unter Berücksichtigung der Versuche von W. Dieckmann¹⁾ über die Bildung von Ketopentamethylenkarbonsäureäther bei der Einwirkung von Natrium auf Adipinsäureäther war es zu erwarten, dass der eben beschriebene Aether durch Natrium nach folgender Gleichung in ein Pentamethylen-derivat verwandelt werden würde:



Diese Erwartung hat sich vollständig bestätigt.

In einem mit einem Kühler versehenen Erlenmeyer-Kolben wurden 4 g feingeschrittenes Natrium mit 32 g des Ketonsäureäthers übergossen und nach dem Eintreten der Reaction, welche sich durch Erwärmung und Wasserstoffentwicklung kundgibt, 22 g Xylol hinzugefügt. Zunächst wurde die Erwärmung durch Abkübeln gemässigt, dann im Oelbade 3 Stunden auf 120—130° erwärmt. Da nur wenig unverändertes Natrium zurückgeblieben, wurde die braune Masse mit Wasser versetzt, einige Male ausgeäthert, und die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene ölige Diketon wurde darauf mit Kupferacetat in die Kupferverbindung verwandelt und diese aus Sprit umkristallisiert. Ausbeute 20 g.

Die Kupferverbindung bildet seidenglänzende hellgrüne Nadeln, welche bei 120° getrocknet und analysirt wurden. Für die Formel C₂₀H₃₀O₄Cu.

Analyse: Ber. Procente: C 60.35, H 7.61, Cu 15.95.

Gef. » » 60.15, » 7.77, » 15.66.

Das Kupfersalz sublimirt beim Erhitzen zum Theil unzersetzt, am schönsten im Vacuum in concentrisch gruppirten Prismen. Es krystallisiert aus Ligroin in glänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, löslich in warmem Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt.

Das Diketon, durch Zersetzen des Kupfersalzes mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, ist ein farbloses, unter 25 mm Druck bei 115—116° siedendes Oel. Die Analyse ergab für die Formel C₁₀H₁₆O₂:

¹⁾ Diese Berichte 27, 102.

Ber. Procente: C 71.38, H 9.59.
Gef. » » 71.15, » 9.71.

Die Substanz ist ein leicht bewegliches Oel von süßlichem Geruch, ist leichter als Wasser, damit nicht mischbar. Sie verhält sich wie ein 1.3-Diketon, färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schön roth, löst sich in Natronlauge. Giebt mit Bisulfit eine krystallisierte Verbindung, mit Ammoniak zerfliessliche Nadeln. An der Luft färbt sie sich allmählich gelb.

Das Dioxim des Diketons krystallisiert beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser in büschelförmig vereinigten, dünnen Nadelchen vom Schmp. 144°. Die Analyse ergab für die Formel C₁₀H₁₈N₂O₂.

Ber. Procente: C 60.54, H 9.15, N 14.17.
 Gef. » » 60.27, » 9.36, » 14.37.

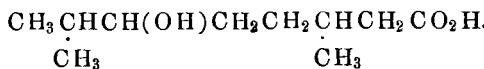
Das Dioxim ist in Alkalien und in Säuren löslich und spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab.

Hydrolyse des Diketons.

Beim Kochen mit Kalilauge wird das Diketon unter Wasseraufnahme gespalten und bildet die ursprüngliche Ketonsäure zurück. 4 g Diketon, 8 g Kali und 58 g Wasser lieferten nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen 3.3 g Ketonsäure zurück. Neutralen, aus der alkalischen Lösung mit Aether ausziehbaren Producten wurden nur spurenweise gebildet. Identificirung der Ketonsäure: Silbersalz glänzende Blättchen Ag ber. 36.82; gef. 36.68. Semicarbazone, Schmp. 153°. Oximidosäure charakteristische glänzende Blättchen vom Schmp. 103°. Für die Formel $C_{10}H_{19}NO_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 59.65, H 9.52, N 6.98.
Gef. » » 59.40, » 9.59, » 7.33.

2,6-Dimethyloctan-3-olsäure,



Eine heisse Lösung von 47 g Ketonsäure in 600 g absolutem Alkohol wurde in einem geräumigen Kolben auf ein Mal zu 80 g feingeschnittenem Natrium gegeben und bis zum Verschwinden des letzten erhitzen. Aus der mit Wasser versetzten Flüssigkeit konnte nach Verjagen des Alkohols und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Alkoholsäure mit Aether extrahirt werden. Dieselbe bildet einen hellgelben Syrup, dickflüssiger als die Ketonsäure. Das mit Silbernitrat aus der mit Ammoniak neutralisierten Säure gefällte Silbersalz wird durch Umrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol in prächtigen glänzenden Blättchen erhalten. Die Formel $C_{10}H_{19}AgO_3$ verlangt Silber

Analyse: Ber. Procente: Ag 36.61.
Gef. » » 36.45.

Beim Destilliren im Vacuum spaltet die Alkoholsäure Wasser ab. Die Hauptfraction von 155—165° bei 25 mm Druck ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich in Sodalösung auch bei stundenlangem Schütteln nicht löst, dagegen von Natronlauge in der Wärme sofort gelöst wird. Gegen Permanganat ist die Substanz eine 1/4 Minute beständig und besitzt annähernd die Zusammensetzung des Lactons. Für die Formel C₁₀H₁₈O₂:

Analyse: Ber. Procente: C 70.6, H 10.6.
Gef. » » 69.0. » 10.8.

Es dürfte hier das Lacton der Alkoholsäure vorliegen, falls — was leider versäumt worden ist — nachgewiesen wird, dass bei der Verseifung die ursprüngliche Säure regenerirt wird. Es wäre dies ein ε-Lacton.

Versuche das Hydroxyl in der Alkoholsäure durch Brom zu ersetzen und so zu einer ungesättigten Säure zu gelangen, führten zu keinem guten Resultat. Ebenso wenig gelang die Reduction der gebromten Säure mit Zinkstaub oder Jodwasserstoff. Es bildeten sich in letzterem Falle petroleumähnliche Kohlenwasserstoffe.

β-Methyladipinsäure.

Die Alkoholsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat β-Methyladipinsäure, was nicht auffallen kann, da Arth und Mehrländer diese Säure durch Oxydation des Menthol's, Manasse und Rupe¹⁾ durch Oxydation des Menthons erhalten haben. Die Oxydation wurde auf dem Wasserbade vorgenommen, den Schmelzpunkt fand ich, wie Manasse und Rupe, bei 89°. Analyse: Die Formel C₇H₁₂O₇ verlangt.

Ber. Procente: C 52.47, H 7.56.
Gef. » » 52.36, » 7.61.

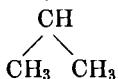
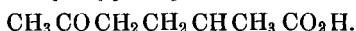
Im Uebrigen stimmte das Verhalten der Säure mit den Angaben der Autoren überein.

II. Ueber das Tetrahydrocarvon.

Das Tetrahydrocarvon wird bei der Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure zwar ebenso gespalten wie das Menthon, indessen ist die Isolirung der Oximidosäure wegen der geringeren Krystallisationsfähigkeit eine mühsame Operation und giebt nur eine geringe Ausbeute. Man verarbeitet daher zweckmässiger die rohe Oximidosäure sogleich auf Ketonsäure und kann dann aus dieser leicht zu reinigenden Substanz eventuell Oximidosäure darstellen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1818.

5 - Isopropylheptan - 2 - onsäure,



50 g Tetrahydrocarvon wurden mit 40 g Amylnitrit gemischt und bei stetem Rühren und Eiskühlung im Laufe eines Tages 30 g conc. Salzsäure zugetropft. Die Flüssigkeit färbt sich erst braun, dann grün und endlich blau und scheidet allmählich unter schwacher Gasentwicklung Krystalle von Bisnitrosotetrahydrocarvon aus (2 g). Am folgenden Tage wurde die rohe Oximidosäure durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge, Ansäuern und Extrahiren mit Aether isolirt (24 g) und durch 2ständiges Kochen mit 12 Th. verdünnter Schwefelsäure in die Ketonsäure übergeführt. Zur Reinigung derselben führt man sie in das Semicarbazon über und spaltet dieses. Die bei der oben beschriebenen Operation gewonnene rohe Ketonsäure lieferte 15 g Semicarbazon, welches durch Umkristallisiren aus Alkohol unter Wasserzusatz in farblosen, bei 152—153° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$:

Ber. Procente: C 54.26, H 8.70, N 17.31.

Gef. » » 54.48, » 8.74, » 17.17.

Die Spaltung des Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure führt zur Verschmierung, dagegen gelingt sie glatt bei Anwendung von Kalilauge.

In einem mit einem Rückflusskühler versehenen eisernen Topf wurden 18 g Semicarbazon mit der 15 fachen Menge 20 proc. Kalilauge 2—3 Stunden gekocht, wobei Ströme von Ammoniak entwichen. Die durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene Ketonsäure (14 g) kristallisiert sofort. Für die Analyse wurde dieselbe noch im Vacuum destillirt und gab dann auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 64.47, H 9.75.

Gef. » » 64.16, 64.51, » 9.88, 9.80.

Die Isopropylheptanonsäure bildet farblose, zugespitzte Krystalle vom Schmp. 40° und dem Sdp. 192° bei 20 mm Druck. Aus heißem Wasser scheidet sie sich in Form eines langsam erstarrenden Oeles ab. Die Reduction mit Natrium und Alkohol gab keine günstigen Resultate.

Die daraus dargestellte Oximidosäure kristallisiert in rundlich ausgebildeten Krystallen, schmilzt bei 75—78°, wird von Säuren gespalten und ist in allen Beziehungen identisch mit der direct aus Tetrahydrocarvon gebildeten Substanz. Die Analyse beider Präparate stimmte auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_3$:

Ber. Procente: C 59.65, H 9.52, N 6.98.

Gef. » » 59.48, 60.02, » 9.62, 9.79, » 7.05, 6.66.

Das Präparat I war aus der reinen Ketonsäure, II aus Tetrahydrocarvon durch Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure gewonnen. Das Phenylhydrazon bildet sich beim Stehen einer mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzten verdünnten alkoholischen Lösung der Ketonsäure. Durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser werden gelbliche Nadeln vom Schmp. 102° erhalten. Die Analyse führt auf die Formel C₁₆H₂₄N₂O₃:

Ber. Procente: C 69.50, H 8.76, N 10.16.

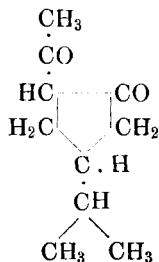
Gef. » » 69.38, » 9.10, » 10.16.

Die Substanz zersetzt sich beim Aufbewahren.

Der Aethylester, dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung ist ein bei 143—146° unter 12 mm Druck siedendes, farbloses Oel von süßlichem Geruch.

1 - Acetyl-4-isopropylcyclopentan - 2 - on.

Acetylisopropylketopentamethylen.



Zur Darstellung dieses Ketons wurde ebenso, wie oben beim Menthon angegeben worden, verfahren, und 13 g des Esters mit 1.6 g feingeschnittenem Natrium und 8 g Xylol digerirt. Das Kupfersalz (10 g) krystallisiert in hellgrünen, verfilzten Nadelchen. Analyse für die Formel C₂₀H₃₀O₄Cu:

Ber. Procente: C 60.35, H 7.61, Cu 15.95.

Gef. » » 60.15, » 7.94, » 15.78.

Dieses Kupfersalz verhält sich genau so wie das isomere Menthonderivat und giebt mit verdünnter Schwefelsäure das freie Diketon. Zur Reinigung wurde dasselbe bei verminderter Druck destillirt und als ein farbloses, unter 25 mm Druck bei 130—132° siedendes, leichtbewegliches Oel von süßlichem Geruch erhalten. Bemerkenswerth ist, dass das isomere Diketon viel niedriger, bei 115—116°, siedet, es ist also die Eigenschaft der Menthonderivate, niedriger zu sieden als die Carvomenthonderivate, noch bei diesen entfernteren Abkömmlingen erhalten.

Ber. Procente: C 71.38, H 9.59.

Gef. » » 71.07, » 9.83.

Das Diketon ist wie sein Isomeres mit Wasser nicht mischbar, aber löslich in verdünnter Natronlauge und organischen Lösungs-

mitteln. Als 1,3-Diketon giebt es in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung, die von Aether aufgenommen wird. Seine Bisulfitverbindung krystallisiert in farblosen zugespitzten Nadeln. Das Dioxim krystallisiert beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung in glänzenden, linsenförmigen Krystallen, die sich bisweilen zu regelmässigen Sternen vereinigen vom Schmp. 113°.

Rückbildung der Isopropylheptanonsäure durch Hydrolyse des Diketons.

Das Diketon wird durch einstündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge ebenso wie sein Isomeres in die ursprüngliche Ketonsäure zurückgeführt. Identificirung: Bei 40° schmelzende Täfelchen. Das Semicarbazone schmolz bei 140—142°, also etwas niedriger als das oben beschriebene bei 152—153° schmelzende, indessen ist dies ohne Belang, da die erhaltene Menge zu gering war um eine Umkrystallisation zu gestatten.

Bisnitrosotetrahydrocarvon¹⁾.

Das Tetrahydrocarvon giebt eine viel geringere Ausbeute an dieser Verbindung als das Menthon, indessen liess sich dieselbe durch folgendes Verfahren²⁾ bis auf 18 pCt. steigern.

50 g Tetrahydrocarvon wurden mit 33 g Aethylnitrit gemischt und dazu innerhalb von 6 Stunden 4 g Acetylchlorid unter Eiskühlung und beständigem Umrühren zugetropft, wobei die Verbindung unter Blaufärbung der Flüssigkeit und geringer Gasentwicklung allmälig Krystalle abscheidet. Am folgenden Tage wurden noch 21 g Aethylnitrit zugefügt und wieder 3 g Acetylchlorid in der nämlichen Weise zugetropft. Nach weiterem 12 stündigen Stehen in der Kälte wurden die Krystalle abfiltrirt; aus der sirupförmigen Lauge konnten grosse Mengen der oben beschriebenen Ketonsäure gewonnen werden.

Die Krystalle wurden mit Methylalkohol gewaschen, in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Das Bisnitrosotetrahydrocarvon bildet so farblose rhombische Täfelchen und dicke Prismen von starkem Glanz, es löst sich schwierig in Aether und krystallisiert daraus beim Verdunsten in zolllangen Nadeln. Der Körper schmilzt bei 119° unter Aufschäumen. Die Analyse führt auf die Formel C₂₀H₃₄N₂O₄:

Analyse: Ber. Procente: C 65.57, H 9.29, N 7.65.
Gef. » » 65.68, » 9.70, » 7.80.

Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure.

Als 5 g Bisnitrosotetrahydrocarvon in einer gläsernen Kugelmühle³⁾ mit 25 g frisch bereitetem Aether-Chlorwasserstoff unter

¹⁾ Diese Berichte 28, 1588. ²⁾ Diese Berichte 28, 641.

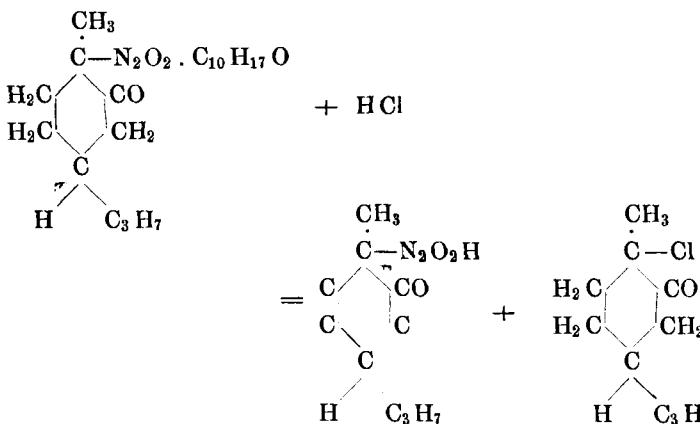
³⁾ Bestehend aus einem mit Glaskugeln beschickten und in geeigneter Stellung von einer Turbine gedrehten Erlenmeyer-Kolben.

Eiskühlung durchgeschüttelt wurden, war nach $\frac{1}{2}$ Stunde Lösung eingetreten. Nach 1 stündigem Stehen in der Kälte wurde die Salzsäure mit Eis entfernt, und der Aether mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Das ätherische Extract der angesäuerten alkalischen Lösung lieferte eine ölige Säure, welche nach der Entfernung einer beige-mengten stärkeren Säure mittels Bicarbonat zu einer Krystallmasse erstarrte (1.3 g), welche durch Ausspritzung der alkoholischen Lösung gereinigt wurde. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{10}H_{18}N_2O_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 56.02, H 8.47, N 13.11.

Gef. » » 56.09, » 8.52, » 13.34.

Da in dem ersten ätherischen Auszug ein gechlortes Keton gefunden wurde, verläuft also die Spaltung der Bisnitrosylsäure genau wie beim Bisnitrosomenthon:



Die Bisnitrosylsäure krystallisiert in anscheinend rechtwinkligen Blättchen, welche bei 82° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist löslich in Alkalien und in Soda, unlöslich in Bicarbonat, leichtlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes gibt mit Kupfersulfat eine hellgrüne, krystallinische Fällung.

Oximidosäure aus Bisnitrosotetrahydrocarvon.

Obgleich das gleichzeitige Auftreten der Ketonsäure und der Bisnitrosoverbindung bei der Behandlung des Menthons und des Tetrahydrocarvons mit Amylnitrit und Salzsäure es wahrscheinlich macht, dass die Bisnitrosogruppe in die Stellung 1. tritt, so lag doch noch kein direkter Beweis vor. Die vorstehende Reaction hat nun einen solchen geliefert, indem bei der Sprengung des Bisnitrosotetrahydrocarvons mit Salzsäure als Nebenproduct die Oximidosäure erhalten wurde. Man könnte zwar einwenden, dass die von einer andern Stelle abgespaltene Nitrosogruppe zu der Sprengung der Kette Verwendung fände, indessen ist diese Erklärung dem Gesamtverhalten gegenüber höchst unwahrscheinlich. Die Oximidosäure findet sich in

dem Auszug der rohen Bisnitrosylsäure mit Bicarbonat (0.6 g). Identificirung: Schmp. 75—77°, ansteckbar durch die Oximidösäure, giebt beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin und eine Ketonsäure, welche ein bei 151—152° schmelzendes Semicarbazone liefert.

Neues Terpenon, $C_{10}H_{16}O$.

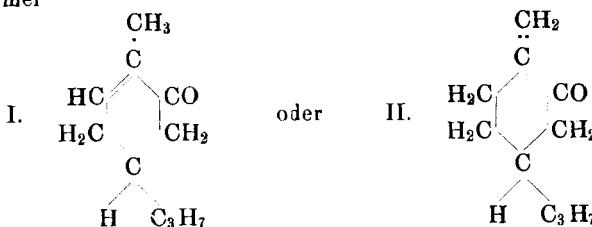
Bei der Darstellung der Bisnitrosylsäure bleibt im Aether gechlortes Keton zurück, welches seiner Entstehung nach das Chlor in 1. enthalten muss. Zur Abspaltung von Chlorwasserstoff wurde das ölige Keton mit Eisessig und Natriumacetat $\frac{1}{2}$ Stunde und dann zur Zersetzung von etwa gebildeten Acetaten $\frac{1}{2}$ Stunde nach Zusatz von Natronlauge gekocht. Das Aceton wurde nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge ging bei 233—235° corr. über. Der Geruch ist kümmelähnlich, Ausbeute aus 15 g Bisnitrosoverbindung im Ganzen 8 g. Gegen Permanganat verhält es sich ungesättigt. Das Semicarbazone krystallisiert aus Alkohol bei vorsichtigem Wasserzusatz in sternförmig verwachsenen schräg abgestutzten Prismen und Nadelchen. Die Analyse zeigte, dass hierbei eine Wasseraufnahme stattgefunden, indem sie für die Formel $C_{11}H_{21}N_3O_2$ stimmte:

Analyse: Ber. Procente: C 58.08, H 9.31.

Gef. » » 58.24, 58.32, » 9.57, 9.57.

Der Schmelzpunkt wurde bei 222—223° gefunden (Baeyer 224°).

Baeyer hatte bestimmt erwartet, dass dieses Keton mit dem Carvotanaceton identisch sein würde¹⁾. Es ist dieses aber nicht der Fall, da der Siedepunkt etwas höher liegt, und Wallach neuerdings den von Baeyer gefundenen Schmelzpunkt des Semicarbazons des Carvotanacetons 177—178°²⁾ bestätigt hat. Am meisten Ähnlichkeit hat das neue Keton noch mit dem Carvenon Wallach's, welches bei 233° siedet und ein bei 200—201° schmelzendes Semicarbazone liefert (Wallach l. c.). Dieses Semicarbazone enthält aber kein aufgenommenes Wasser nach Wallach's Analyse. Das Keton scheint demnach mit keinem bekannten identisch zu sein, was deshalb besonders interessant ist, weil ihm nach dem Stande unserer Kenntnisse die Formel



zugeschrieben werden muss.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1589.

²⁾ Diese Berichte 28, 1959.

Leider war die mir zu Gebote stehende Menge zu gering um weitere Versuche mit dem Körper anzustellen, jedoch ist zu bemerken, dass der hohe Siedepunkt, sowie die Wasseraufnahme bei der Semicarbazondbildung eher für die Formel II spricht, wonach das neue Keton das Pulegon der Carvonreihe wäre.

Darstellung der Isopropylheptanonsäure durch directe Oxydation des Tetrahydrocarvons.

Die schlechte Ausbeute an Ketonsäure vermittelst der Amylnitritmethode veranlasste mich das Tetrahydrocarvon mit Permanganat zu oxydiren. 10 g Keton wurden bei 40—45° mit allmählich zugesetzter 4 prozentiger Permanganatlösung oxydiert, was zwei Tage in Anspruch nahm. Hieraus wurden 4.5 g Semicarbazone erhalten, also die anderthalbfaeche Menge des auf dem anderen Wege gewonnenen. Schmelzpunkt des Semicarbazons 152—153°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.31.
Gef. » » 17.39.

Oxydation des Tetrahydrocarvons zu Isopropylbernsteinsäure.

Bei kräftiger Oxydation des Tetrahydrocarvons mit Permanganat bildet sich Isopropylbernsteinsäure. 10 g Tetrahydrocarvon wurden mit 50 Theile Sodalösung zum Sieden erhitzt und 5 prozentige Permanganatlösung bis zum Stehenbleiben der rothen Farbe eingetropft, wozu 105 g Permanganat und zwei Stunden Zeit erforderlich waren. Die in üblicher Weise erhaltene Säure erstarre nach dem Verjagen der flüchtigen Säuren zu einem Krystallkuchen von 5 g Gewicht. Die Säure wurde nach den Angaben Kachler's¹⁾ durch das Kalksalz gereinigt, und mit Thierkohle entfärbt. Sie bildete kurze, zu kugligen Aggregaten vereinigte Prismen vom Schmp. 114—115°. Bei der von mir nach Kachler's Vorschrift aus Camphersäure dargestellten Probe fand ich den Schmp. 115—116°. Im Uebrigen stimmten ebenfalls alle anderen Eigenschaften überein.

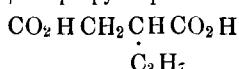
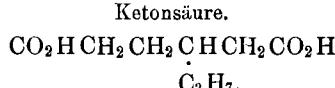
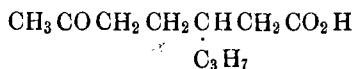
Ebenso entsteht die Isopropylbernsteinsäure, wenn man das erste Oxydationsproduct des Tetrahydrocarvons, die Ketonsäure, in der eben beschriebenen Weise oxydiert. Die so erhaltene Säure zeigt aber einen etwas zu niedrigen Schmelzpunkt und einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, was auf eine Beimengung von Isopropylglutarsäure, oder Isopropyladipinsäure hindeutet. Dass letztere Säure nicht erhalten wurde ist bemerkenswerth, da Manasse und Rupe²⁾ bei der Oxydation von Menthon β-Methyladipinsäure in beinahe quantitativer Ausbeute erhalten haben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 169, 168.

²⁾ Diese Berichte 27, 1818.

Um die Isopropyladipinsäure zu erhalten, habe ich schliesslich die Ketonsäure mit Bromnatron behandelt, und neben Bromoform eine ölige Säure erhalten, die beginnende Krystallisation zeigte. Es fehlte mir aber an Zeit, diese Säure genauer zu studiren.

Die Beziehungen dieser Säuren zu einander ergeben sich aus folgenden Formeln:

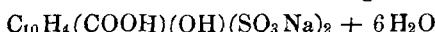


**3. P. Friedlaender und S. Zinberg: Ueber einige
1.7-Derivate der Naphtalinreihe.**

(Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate II).

(Eingegangen am 14. August.)

Das Ausgangsmaterial für die nachstehend beschriebenen 1.7-Derivate bildete die schon von K. Koenig¹⁾ beschriebene Disulfog- α -naphtolcarbonsäure, welche sich beim Sulfuriren von α -Naphtolcarbonsäure mit 4 Th. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade bildet. Es entsteht hierbei zunächst 1.2.4-Naphtolcarbonsulfosäure, bei weiterem Sulfuriren tritt eine zweite Sulfogruppe in die Stellung 7; die gebildete Disulfosäure kann durch Versetzen mit conc. Kochsalzlösung von gleichzeitig in sehr geringer Menge entstandener 1.2.4.6-Verbindung getrennt und als saures Natronsalz abgeschieden werden. Die Säure wurde von Koenig bereits durch Darstellung des sauren Kalium- und des neutralen Baryumsalzes charakterisiert. Wir erwähnen noch das saure Natriumsalz, welches aus der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung in gut ausgebildeten compacten Tafeln auskristallisiert und die Zusammensetzung



besitzt;

Analyse: Ber. Procente: H₂O 21.6, Na 9.2
Gef. » » 21.43, » 8.81

¹⁾ Diese Berichte 22, 788; 23, 506.