

117. L. Tschügäeff: Ueber die Umwandlung von Carvon in Limonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts der Universität Moskau.]

(Eingeg. am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Trotzdem die nahen Beziehungen, welche zwischen Carvon und Limonen existiren, seit geraumer Zeit bekannt geworden sind¹⁾, konnte bis jetzt nur die Umwandlung von Limonen in Carvon thatsächlich ausgeführt werden. Die Rückverwandlung von Carvon in Limonen wollte dagegen auf keinem Wege, wenigstens nicht in einigermaassen glatter Reaction, gelingen.

So erhielten Wallach, Kruse und Kerkhoff aus activem Dihydrocarveol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung lediglich ein Isomerisationsproduct, das Terpinen²⁾. Andererseits führte die Einwirkung von Natriumnitrit auf optisch actives, salzsaures Dihydrocarvylamin (aus Carvon dargestellt) zu inactivem Dipenten³⁾. Da dieser Kohlenwasserstoff bekanntlich die racemische Modification des Limonens vorstellt, und da er auch bei verschiedenen anderen Gelegenheiten als Secundärproduct auftreten kann, so haben wir es auch in diesem Falle mit einer Umlagerung zu thun, welche die Verwendung der betreffenden Reaction für etwaige Constitutionsbestimmungen unzulässig macht.

Ein Uebergang von Carvon zu optisch activem Limonen kann hingegen verhältnissmässig leicht mit Hülfe der von mir kürzlich beschriebenen Xanthogenmethode⁴⁾ verwirklicht werden. Als Ausgangsproduct benutzte ich hierzu ein optisch actives Dihydrocarveol, welches aus Rechts-carvon durch Reduction mit metallischem Natrium nach Wallach dargestellt wurde und folgende Eigenschaften besass: $d_4^{20} = 0.9274$, (nach Wallach: $d^{20} = 0.927$) und $[\alpha]_D = +30.56^\circ$. Dasselbe wurde, genau wie für die entsprechende Mentholverbindung angegeben, auf Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester, $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot SCH_3$, verarbeitet. Letztere Verbindung wurde schliesslich als gelbliches, dickflüssiges Oel erhalten, welches selbst in vacuo nicht unzersetzt siedete und bisher noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auf seine weitere Reinigung habe ich deshalb verzichtet, und es wurde als solches der trocknen Destillation unterworfen. Nach sorgfältiger Reinigung durch Kochen über metallischem Natrium wurde ein Kohlenwasserstoff von zartem

¹⁾ Goldschmidt, diese Berichte 17, 1577. O. Wallach, Ann. d. Chem. 245, 246, 270.

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 110.

³⁾ ibid.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 3332.

citronenähnlichem Geruch erhalten, welcher die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkte und von $172-176^{\circ}$ siedete. Aus demselben liessen sich unschwer durch zweimaliges Fractioniren zwei Fractionen abscheiden: 1. $172-173.5^{\circ}$ und 2. $174-176^{\circ}$. Die zweite Fraction, welche etwa $\frac{1}{4}$ der gesammten Menge des rohen Kohlenwasserstoffs ausmachte, wurde nach dem kürzlich von Godlewsky und Rojanowitsch¹⁾ angegebenen Verfahren mit Brom in ätherisch-amyloalkoholischer Lösung behandelt, und nach 24 Stunden die entstandenen Krystalle von der anhaftenden Mutterlauge durch Absaugen und Ausstreichen auf Thonplatten befreit. Die Ausbeute an dem Rohproduct betrug etwa 70 pCt. des angewandten Kohlenwasserstoffs.

Nach Umkrystallisiren aus heissem Essigester zeigte die nunmehr schneeweisse und vollständig geruchlose Substanz den richtigen Schmelzpunkt des Limonentetrabromids $104-105^{\circ}$. Auch die Brombestimmung (nach Carins) lieferte auf einen nach $C_{10}H_{16}Br_4$ zusammengesetzten Körper stimmende Zahlen:

$C_{10}H_{16}Br_4$. Ber. Br 70.34. Gef. Br 70.18.

Schliesslich wurde die Identität unserer Substanz mit Limonentetrabromid noch durch polarimetrische Untersuchung bestätigt. Für eine Benzollösung ($c = 9.45$ und $t = 20^{\circ}$) ergab sich die Zahl $[\alpha]_D = -72.56^{\circ}$. Nach Wallach und Conrady²⁾ beträgt die Linksdrehung des *d*-Limonentetrabromids $[\alpha]_D = -73.45^{\circ}$. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass wir es hier mit dem Tetrabromid des *l*-Limonens zu thun haben, welches Letztere nach den Untersuchungen Wallach's auch wirklich dem Rechts-carvon entsprechen soll.

Nun lässt sich aber nach der kürzlich veröffentlichten Arbeit von Godlewsky und Rojanowitsch³⁾ das Limonentetrabromid leicht durch die Einwirkung von Zinkstaub in Alkohollösung zu Limonen reduciren.

Es ist damit die Möglichkeit gegeben, aus dem obigen Rohlimonen durch die Darstellung des krystallisirten Tetrabromids reines Limonen in Substanz abzuscheiden, wodurch die Aufgabe, Carvon in optisch einheitliches Limonen überzuführen, endgültig gelöst werden kann.

Besonderes Interesse bietet noch die erwähnte, niedriger siedende Fraction des Rohlimonens. Dieselbe dreht noch stärker nach rechts als das reine Limonen und scheint kein krystallisirtes Tetrabromid zu liefern. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob hier wirklich ein neues Isomeres des Limonens vorliegt.

¹⁾ Journ. der Russischen phys.-chem. Gesellschaft 30, No. 2.

²⁾ Ann. d. Chem. 252, 141.

³⁾ loc. cit.