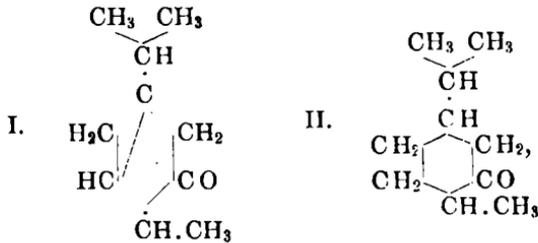


395. F. W. Semmler: Ueber Carvotanacetone, Tanacetone und Terpenon, $C_{10}H_{16}O$ (aus Tetrahydrocarvon).

(Eingegangen am 2. August.)

Die Darstellung des Carvotanacetons geschieht nach dem von mir früher ¹⁾ angegebenen Verfahren durch Erhitzen von Tanacetone, $C_{10}H_{16}O$, im Einschmelzrohr auf ca. 280° und nachfolgendes Reinigen durch die Oximverbindung hindurch. Die Ausbeute beträgt auf diese Weise nur circa 20 pCt., da bei der Oximierung ein grosser Antheil flüssig bleibt.

Für das Tanacetone habe ich auf Grund meiner früheren und neuesten ²⁾ Untersuchungen die Formel I als diejenige bezeichnet,



welche sämmtlichen Reactionen dieses so labilen Körpers am besten Rechnung trägt. Zweifellos erwiesen sehen wir also im Tanacetone eine Brückenbindung, wenn wir unter einer Brückenbindung eine Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in einem Ringe verstehen, die nicht benachbart sind. Da das Tanacetone der erste bis dahin bekannte Körper ist, der eine derartige Bindung aufweist, so beansprucht dasselbe wegen seiner physikalischen Eigenschaften ein erhöhtes Interesse. Ebenso zweifellos nun, wie ich die Brückenbindung im Tanacetone ansehe, so ist eine solche ebenso zweifellos im Carvotanacetone nicht mehr vorhanden: Durch das Erhitzen auf hohe Temperatur ist genau so wie bei der Umwandlung von Pinen in Limonen ein Ring gesprengt und dafür eine Doppelbindung eingetreten. Es fragt sich nun, welcher Ring gesprengt ist, ob der im Tanacetone sich findende Sechsring des Hydrocymols noch vorhanden ist, oder ob, wie bei der Umwandlung des Tanacetons in Isothujon, durch eigenthümliche Sprengung des Dreiringes der Sechsring zerstört und der Fünfring erhalten geblieben ist (l. c.). Dass nun in der That der Sechsring erhalten ist, dass demnach die Invertierung des ganzen Ring-systems eine andere ist, wie bei der Umwandlung des Tanacetons in Isothujon, habe ich seiner Zeit zweifellos bewiesen durch Reduction

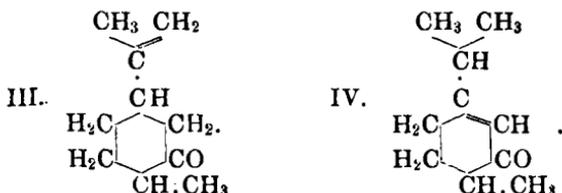
¹⁾ Diese Berichte 27, 895.

²⁾ Diese Berichte 33, 275.

des Carvotanacetons zu Tetrahydrocarvon. Von Letzterem aber wurde nachgewiesen ¹⁾, dass ihm die Constitution II zukommt.

Hieraus folgt mit unumstösslicher Gewissheit, dass das Carvotanaceton ein ungesättigtes Tetrahydrocarvon, also auch ein wahrer hydrirter Cymol-Abkömmling sein muss, wie ich bereits (l. c.) früher angab.

Welche ungesättigten Tetrahydrocarvone von der Formel $C_{10}H_{16}O$ sind möglich, welche sind bekannt, welche lassen sich durch Reduction in Tetrahydrocarvon überführen? Wie man sich leicht überzeugen kann, sind sieben ungesättigte Tetrahydrocarvone, $C_{10}H_{16}O$, möglich, von denen vier die doppelte Bindung im Kern, drei die doppelte Bindung in der Seitenkette besitzen. Von diesen sieben Ketonen hat das Dihydrocarvon die doppelte Bindung in der Seitenkette und die Constitution III.



Diese Formel wurde durch allmählichen Abbau und schliessliche Ueberführung in ein bekanntes Benzolderivat erschlossen ²⁾.

Das zweite, bekannte, ungesättigte Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$, ist das Carvenon; dasselbe hat die doppelte Bindung im Kern und die Formel IV. Die Constitution desselben wurde durch gelinde Aboxydation und Ueberführung in theilweise bekannte Säuren erschlossen ³⁾.

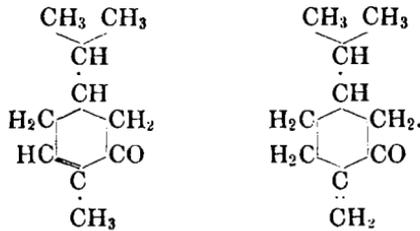
Da nun das Carvotanaceton verschieden ist sowohl vom Dihydrocarvon als auch vom Carvenon, so scheiden diese beiden Formeln aus. Es scheidet aber auch alle jene Formeln aus, welche die doppelte Bindung nicht der CO-Gruppe benachbart haben, und zwar aus dem Grunde, weil es bisher nicht gelungen ist, eine andere als neben Carbonyl befindliche doppelte Bindung mit Natrium und Alkohol zu reduciren: Carvotanaceton lässt sich aber sehr leicht zu Tetrahydrocarvon reduciren. So lässt sich ferner z. B. Pulegon in Menthol, Sabinol in Tanacetylalkohol, Carvenon in Tetrahydrocarveol durch Reduction überführen; dagegen reagirt nicht auf diese Weise obiges Dihydrocarvon mit der doppelten Bindung in der Seitenkette.

¹⁾ Tiemann und Semmler, diese Berichte 28, 2141.

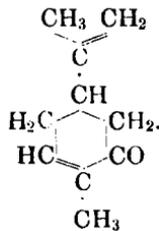
²⁾ Tiemann und Semmler, diese Berichte 28, 2141.

³⁾ Tiemann und Semmler, diese Berichte 31, 2889.

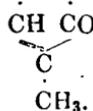
Es bleiben demnach für das Carvotanacetone nur folgende beiden Formeln übrig



Beide Formeln stehen im Verhältniss der Ortho-Form zur Pseudo-Form zu einander¹⁾. Die folgenden Oxydationsergebnisse haben ergeben, dass die Ortho-Form im Carvotanacetone vorliegt; Carvotanacetone ist demnach das zweite Dihydrocarvon, da das Carvon folgende Formel hat:



Gemeinsam hat das Carvotanacetone mit dem Carvon den Geruch und, wie wir weiter unten sehen werden, die Fähigkeit, sich mit Schwefelwasserstoff zu verbinden; letztere Reaction scheint demnach charakteristisch zu sein für die Atomgruppierung:



Aboxydation des Carvotanacetons.

Trägt man zu einer Emulsion von Carvotanacetone in Wasser allmählich unter Eiskühlung verdünnte Kaliumpermanganat-Lösung ein, so tritt nach Verbrauch von ca. 6 Atomen Sauerstoff ein Moment ein, wo die rothe Farbe des Kaliumpermanganats bestehen bleibt. Destillirt man nunmehr mit Wasserdampf, so nimmt Letzterer keine flüchtigen Bestandtheile mit; ebenso wenig kann man nach dem Abfiltriren vom Braunstein durch Ausätherung der alkalischen Lösung ein Oxydationsproduct fassen. Dampft man jedoch auf ein geringes Volumen ein, säuert an und äthert aus, so erhält man nach Entfernung des Aethers aus 10 g Carvotanacetone circa 8 g eines Säuregemisches,

¹⁾ Vergl. Semmler, diese Berichte 33, 1455.

welches sich durch fractionirte Destillation im Vacuum trennen lässt. Nach mehrmaliger Fractionirung erhält man folgende Fractionen von constantem Siedepunkte:

Untersuchungen von Fraction I.

I. Sdp. bei 12 mm ca. 65°.

II. » » 12 » » 212°.

$C_3H_4O_3$. Ber. C 40.91, H 4.55.

Gef. » 41.12, » 4.73.

Die Säure muss ihrer Zusammensetzung nach eine Keto- oder Aldehydsäure sein; sie ist identisch mit Brenztraubensäure: sie lieferte das charakteristische Phenylhydrazon vom Schmp. 190°. Als erstes saures Oxydationsproduct des Carvotanacetons lernen wir demnach die Brenztraubensäure kennen.

Untersuchungen von Fraction II.

Die Säure, Sdp. 212°, wird sofort fest; aus Wasser mehrmals umkrystallisirt, schmilzt sie bei 112°.

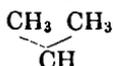
$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.34, » 7.55.

Durch die Titration erwies sich die Säure als zweibasisch. Das Silbersalz ist schön weiss und ergab folgende Analysenresultate:

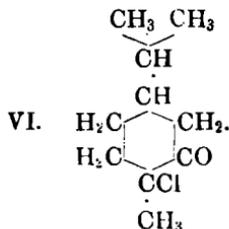
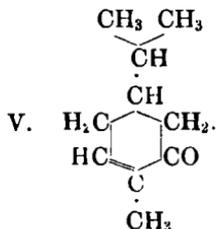
$C_7H_{10}Ag_2O_4$. Ber. Ag 57.78. Gef. Ag 57.78.

Zweifellos ist demnach die Säure zweibasisch und gehört in die Oxalsäurereihe. Löst man das Ammoniumsalz derselben in Wasser, kocht mit Chlorcalcium-Lösung, so erhält man ein in heissem Wasser unlösliches Calciumsalz. Wir haben es demnach zweifellos [mit der Isopropylbernsteinsäure zu thun:



obiger Schmelzpunkt stimmt mit jenem der Letzteren überein.

Das fast quantitative Entstehen der Brenztraubensäure, neben der Isopropylbernsteinsäure bei der Oxydation des Carvotanacetons mit Kaliumpermanganat-Lösung, lässt für die Constitution dieses Ketons nur die Formel V zu:



Der Siedepunkt des Carvotanacetons liegt bei 228°; spec. Gewicht = 0.9382 bei 20°.

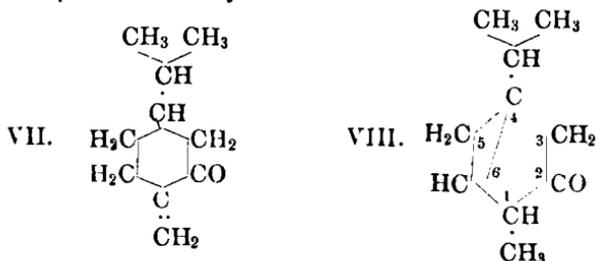
Wir erkennen daraus, dass eine doppelte Bindung im Kern neben einer CO-Gruppe den Siedepunkt bedeutend mehr erhöht, als wenn die doppelte Bindung in der Seitenkette, in der Isopropylgruppe sitzt; denn Dihydrocarvon siedet bei 222° , während Carvenon und Carvotanacetone um 230° siedend.

Mit dieser Auffassung des Carvotanacetons, als ein in der Seitenkette hydrirtes Carvon, stimmt auch seine Fähigkeit überein, sich mit ammoniakalischem Schwefelwasserstoffwasser zu verbinden. Dieselbe Fähigkeit fand Wallach auch bei einem Keton ¹⁾, welches er in den hochsiedenden Antheilen des Thuja-Oels fand. Er hielt dasselbe zuerst für inactives Carvon, $C_{10}H_{14}O$, stellte jedoch durch die späteren Analysen fest, dass demselben die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt, und stellte die Vermuthung auf, dass dasselbe mit meinem Carvotanacetone identisch sein könnte. Ich fand den Schmelzpunkt der Schwefelwasserstoffverbindung, die sehr schwer zu reinigen ist, bei ungefähr 95° ; ich stehe deshalb ebenfalls nicht an, das Keton aus den hochsiedenden Antheilen des Thuja-Oels mit dem Carvotanacetone für identisch zu erklären.

Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, dass bei der Umwandlung des Tanacetons in Carvotanacetone noch andere Ketone $C_{10}H_{16}O$ entstehen, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin.

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

Das Carvotanacetone gehört, wie wir eben sahen, der Ortho-Reihe an ²⁾. Nun hat v. Baeyer aus dem Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{18}O$, ein Keton $C_{10}H_{16}O$ dargestellt, welches er Terpenon nennt; dieses Keton entsteht aus dem gechlorten Keton der Formel VI. Durch HCl-Abspaltung aus dem Letzteren erhielt v. Baeyer ein nach Kümmel riechendes Oel $C_{10}H_{16}O$; dasselbe giebt ein Semicarbazone, welches Wasser addirt und verschieden ist von den Semicarbazonen des Carvotanacetons und Carvenons. Durch Oxydation dieses Ketons erhielt ich eine Säure $C_9H_{16}O_4$, welche weiter oxydirt Isopropylbernsteinsäure (Schmp. 112°) lieferte; die Säure $C_9H_{16}O_4$ konnte bisher nicht fest erhalten werden. Ich glaube deshalb, dass dem Terpenon v. Baeyer's im Wesentlichen die Formel VII



¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 183 und Ann. d. Chem. 279, 385.

²⁾ Diese Berichte 33, 1191.

zukommt; es ist demnach die zum Carvotanaceton gehörende Pseudoform. Leider lässt sich dieses Keton aus dem Semicarbazon nicht regeneriren, sodass es bisher nicht gelang, seine physikalischen Unterschiede vom Carvotanaceton und Carvenon festzustellen. Bei der Bildung dieses Terpenons entstehen ebenfalls Nebenproducte von gleicher Formel $C_{10}H_{16}O$.

Constitution des Tanacetons.

Wie ich bereits oben erwähnte, wurde (loc. cit.) die Formel VIII des Tanacetons, als die allen Thatsachen und Reactionen am besten entsprechende bezeichnet. Hr. Fromm hat in seiner letzten Arbeit¹⁾, die mir leider erst nach Absendung meiner Sabinölarbeit zur Kenntniss kam, eine früher von mir in Betracht gezogene Formel mit der Parabindung zwischen 3 und 6 vorgezogen, und zwar folgert er diese Constitution aus Umwandlungsproducten der Tanacetondicarbonsäure; ich kann jedoch diese Reactionen als beweiskräftig nicht ansehen, da Umlagerungen hierbei nicht ausgeschlossen sind. Ebenso wenig ist der Uebergang von Sabinol in Cymol für die Formel mit der Kohlenstoff Parabindung 3:6 auch nur im Entferntesten beweisend; in noch geringerem Maasse können wir diese Reaction für die Constitution des Sabinols als nur irgendwie beweisend ansehen, da bei sämtlichen mir bekannten Verbindungen $C_{10}H_{16}O$, welche die verschiedensten Constitutionen aufweisen, sich diese Reaction mehr oder weniger leicht anwenden lässt.

An dieser Stelle will ich nur noch hinzufügen, dass ich nach wie vor obige Tanaceton-Formel mit der Brückenbindung 4:6 für die richtige halte, zumal da der Uebergang des Tanacetons in Isothujon sich auf diese Weise am besten erklären lässt; ferner spricht das von Wallach erhaltene Oxymethylenthujon vom Schmp. 40° ²⁾ für eine neben der CO-Gruppe befindliche Methylen-Gruppe.

396. Th. Curtius: Reduction von Benzalhydrazin zu Benzylhydrazin.

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

(Eingegangen am 3. August.)

Curtius und Pflug³⁾ haben vergeblich versucht, Benzalhydrazin, $C_6H_5.CH:N.NH_2$, zu Benzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$, zu reduciren. Hr. Lublin⁴⁾ hat vor einiger Zeit auf meine Veranlassung diese Untersuchung wiederholt, aber ebenfalls ohne zum Benzyl-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1191.

²⁾ Diese Berichte 28, 33.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 539.

⁴⁾ A. Lublin, Ueber die 3 Nitrobenzalhydrazine. Inang.-Diss., Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.