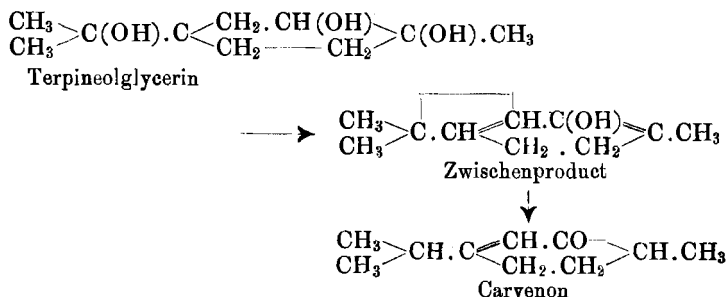
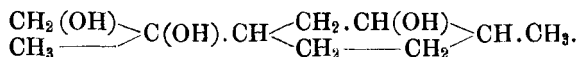


Letzteres wandelt sich bei der Wasserabspaltung in das Carvenon um, dessen Constitution ebenfalls von Tiemann und Semmler zweifellos erschlossen wurde; demnach ist der Vorgang folgender:



Wie verhält sich nun hierbei das 3-werthige Glycerin aus Dihydrocarveol, dessen Constitution folgende ist:



Wallach¹⁾ hat zuerst verdünnte Schwefelsäure hierauf einwirken lassen und dabei einen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ erhalten, der mit Hydroxylamin reagirt und 2 Körper von der Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ giebt. Weder der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ selbst, noch die Stickstoffderivate sind in ihrer Constitution aufgeschlossen. Theilweise ist $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ als Keton angesprochen und als solches in die Fachliteratur übergegangen. Da die Wasserabspaltung der dreiwerthigen Alkohole Schlüsse gestattet auf die Bildung der Terpene, so habe ich mit Hrn. Wenzel das Studium dieser Verbindungen aufgenommen. In Folgendem werde ich die Hauptergebnisse mittheilen; Hr. stud. Wenzel wird in einer Dissertation über weitere Einzelheiten berichten.

Die Wasserabspaltung aus dem Dihydrocarveol-Glycerin $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ konnte, wie beim Terpeneol, ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ liefern oder aber einen 2-fachen ungesättigten Alkohol oder schliesslich ein ungesättigtes Oxyd.

Darstellung von $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.

Man geht von Carvon, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, aus; reducirt man dieses 2-fach ungesättigte Keton durch Natrium und Alkohol in der üblichen Weise, so kommt man zu dem einfach ungesättigten Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Dihydrocarveol. Dieses Dihydrocarveol wird mit Kaliumpermanganat (1 Atom Sauerstoff) unter Eiskühlung zu $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ oxydirt; man filtrirt von Braunstein ab, leitet Kohlensäure ein und dampft auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand lässt man allmählich einfließen in

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 151 und Ann. d. Chem. 279, 386.

verdünnte Schwefelsäure, durch welche ein Dampfstrom geht. Der Wasserdampf nimmt das gebildete $C_{10}H_{16}O$ sofort mit weg, sodass die Schwefelsäure nicht weiter darauf einwirken kann. Das Destillat wird in der üblichen Weise verarbeitet und $C_{10}H_{16}O$ durch Ausätherung isolirt.

Sdp.₂₀ 95°; spec. Gew. = 0.9647, $n_D = 1.4844$.

Mol.-Refr. Gef. 45.2. Ber. Oxyd $C_{10}H_{16}O$ |[—] = 45.22.

$C_{10}H_{16}O$ ist ein Oxyd.

Würde in dem Körper $C_{10}H_{16}O$ ein Alkohol oder Keton vorliegen, so müsste Natrium oder Kalium, besonders in der Wärme, darauf einwirken. $C_{10}H_{16}O$ lässt sich aber stundenlang über diesen Metallen in der Siedehitze destilliren, ohne dass auch nur die geringste Veränderung eintritt; alle fremden Beimengungen lassen sich bereits beim erstmaligen Destilliren über Natrium entfernen. Der Einfachheit halber soll dies $C_{10}H_{16}O$ von nun ab Dihydrocarvoxyd genannt werden.

Dihydrocarvoxyd ist ungesättigt.

Dihydrocarvoxyd-dibromid, $C_{10}H_{16}O.Br_2$.

Man löst das Dihydrocarvoxyd in Petroläther, lässt 2 Atom-Gew. Brom eintropfen und bringt das Ganze sofort in's Vacuum. Man muss jede Erhitzung vermeiden, da sonst Bromwasserstoff abgespalten wird und dieser wiederum das Oxyd unter Bildung eines gebromten Alkohols aufspaltet. Hat man vorsichtig gearbeitet, so erstarrt das Ganze; die Umkrystallisation lässt sich nur äusserst schwierig vornehmen. Schmp. 55°.

$C_{10}H_{16}Br_2$. Ber. Br 51.28. Gef. Br 51.15.

Weitere Constitutionsaufklärung des Dihydrocarvoxyds,
 $C_{10}H_{16}O$.

Zur weiteren Aufklärung seiner Structur wurde das Oxyd der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen. 10 g Oxyd wurden mit 22 g Kaliumpermanganat vorsichtig in wässriger Lösung oxydirt, vom Braunstein abfiltrirt, Kohlensäure in das Filtrat geleitet, auf dem Wasserbade eingengt. Der Geruch nach dem Oxyd verschwindet schon während der Oxydation vollständig. Aethert man die eingengte wässrige Oxydationsflüssigkeit aus, so nimmt der Aether einen indifferenten Körper auf.

Sdp.₁₃ 144 — 145°; $D_{20} = 1.0351$; es erstarrt allmählich zu langen Nadeln, Schmp. 58 — 59°.

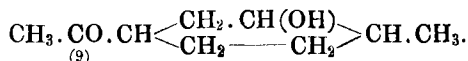
$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.23, H 10.25.

Gef. » 69.16, » 10.42.

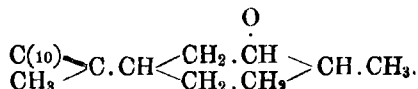
Dieser Körper ist seiner ganzen Eigenschaften nach identisch mit dem von Tiemann und Semmler (l. c.) aus dem Dihydrocarveol-Glycerin durch Oxydation direct erhaltenen; der Körper ist ein Keton, denn er giebt ein Semicarbazon (Schmp. 206—207°) und reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht.

Der Ketoalkohol $C_9H_{16}O_2$ lässt sich überführen mit alkalischer Bromlösung in die Säure $C_8H_{14}O_3$, eine Alkoholsäure; Schmp. 153°.

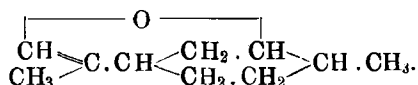
Die Constitution dieses Keto-Alkohols ist:



Hieraus folgt, dass auch 9 Kohlenstoffatome in Dihydrocarvoxyd $C_{10}H_{16}O$ festgelegt sind, da eine Umlagerung während der vorsichtigen Oxydation mit Kaliumpermanganat ausgeschlossen ist. Da nun eine doppelte Bindung im Oxyd vorkommt, wie aus der Molekularrefraction und dem Dibromid hervorgeht, so kann die doppelte Bindung nur zwischen dem Kohlenstoffatom 9 und dem abgespaltenen Kohlenstoffatom sitzen; wir haben demnach folgendes Skelett:



Da $C_{10}H_{16}O$ ein Oxyd ist, so muss das letzte noch unterzubringende C-Atom am Kohlenstoffatom 10 sitzen, welches nun mit der letzten noch freien Valenz an die freie Valenz des Sauerstoffatoms oxydartig gebunden sein muss. Das Oxyd hat demnach folgende Constitution:



Mit dieser Formel stimmen alle Reactionen überein.

Dihydrocarvoxyd-Hydroxylamin, $C_{10}H_{19}NO_2$.

Lässt man Hydroxylamin in alkoholischer Lösung einwirken auf das Dihydrocarvoxyd, so erhält man besonders nur ein Reactionsproduct. Schmp. 113—114°.

$C_{10}H_{19}NO_2$. Ber. C 64.68, H 10.27, N 7.56.

Gef. » 64.76, » 10.57, » 7.72.

Wäre der Körper ein Oxim, dann müsste er sich in Alkalien unter gewöhnlichen und bekannten Umständen lösen; das ist aber nicht der Fall; ausserdem ist, da nunmehr die Constitution der Verbindung $C_{10}H_{16}O$ als Oxyd erkannt ist, die Bildung eines Oxims äusserst unwahrscheinlich. Während sich nun die Verbindung in Alkalien nicht löst, ist sie in verdünnten Säuren eminent leicht

kocht; es entwickeln sich bedeutende Mengen Ammoniak, aber selbst nach mehreren Tagen ist die Reaction noch nicht vollkommen beendet. Deshalb wurde die Base in der Bombe der Einwirkung von alkoholischem Kali ausgesetzt, und zwar bei 160° ca. 1/2 Stunde hindurch. Zur Entfernung von Nitril und anderen indifferenten Körper wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die wässrige Lösung wurde alsdann angesäuert und abermals ausgeäthert. Der Aether nahm nunmehr eine Säure auf, welche aus Wasser sehr schön krystallisirte.

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.52, H 9.68.
Gef. » 64.61, » 10.07.

Die Säure reagirt mit Carbanil und giebt ein Urethan. Schmp. 227°.

Ber. C 66.98, H 7.54, N 4.59.
Gef. » 67.11, » 7.59, » 4.85.

Die Säure lässt sich ferner titriren; sie ist einbasich; verbraucht für 0,2338 g Säure 12.2 ccm 1/10 *n*-Kalilauge, berechnet für $C_{10}H_{18}N_3$ einbasich 12.3 ccm.

Mit Silberlösung fällt, in üblicher Weise bereitet, ein weisses beständiges Silbersalz aus.

$C_{10}H_{17}AgO_3$ Ber. Ag 36.86. Gef. Ag 36.78.

Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$.

Dass die Säure eine Alkoholsäure ist, ergibt sich aus der Oxydation mit Chromsäure.

Ber. C 65.21, H 8.69.
Gef. » 65.09, » 8.83.

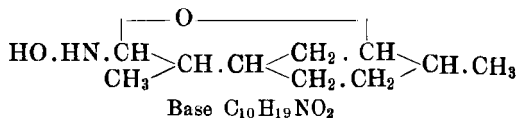
Die Säure giebt auch ein Semicarbazon; Schmp. 178—179°.

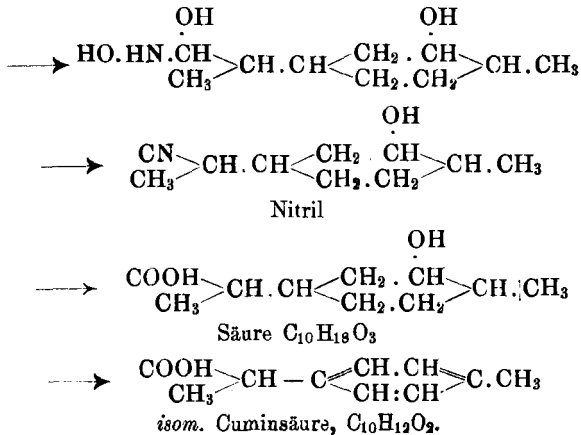
$C_{10}H_{19}N_3O_3$ Ber. N 17.42. Gef. N 17.84.

isom.-Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$.

Behandelt man die Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$ mit Bromwasser in der Bombe, wie dies früher bei der Säure $C_9H_{14}O_3$ geschah, so erhält man jetzt eine Säure $C_{10}H_{12}O_2$; dieselbe ist nicht identisch mit der Cuminsäure, kann demnach die Carboxylgruppe nur in der Seitenkette haben.

Demnach kommt der Alkoholsäure folgende Constitution zu und ihre Bildung ist folgende:





Daneben entsteht die Oxy-Cuminsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$.

Reduction des Dihydrocarvoxyds.

Die doppelte Bindung in dem Oxyd verhält sich nach Obigem in Bezug auf die Hydroxylaminanlagerung ähnlich wie eine doppelte Bindung, welche einer Ketogruppe benachbart steht; es wurde nun auch die Reduction versucht, da sich derartige doppelte Bindungen reduciren lassen. Der Versuch verlief jedoch in negativem Sinne, stets wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten bei der Reduction mit Natrium und Alkohol. Demnach muss es das conjugirte System von zwei doppelten Bindungen sein, welche bei α -ungesättigten Ketonen die leichte Reducirbarkeit hervorrufen unter Bildung einer neuen doppelten Bindung, welche sich nun ihrerseits leicht zur Ketogruppe umlagert, indem schliesslich die Ketogruppe von neuem reducirt wird (vgl. die leichte Ueberführbarkeit von Carvon, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, in den Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$).

Schluss.

Die Wasserabspaltung aus dem Dihydroxy-Dihydrocarveol hat demnach ein Oxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ergeben, welches in der α -Stellung ungesättigt ist. Eine derartige ungesättigte Verbindung ist im Stande, Hydroxylamin zu addiren; die entstehende Oxydbase wird durch alkoholisches Kali aufgetrennt; es entsteht ein Nitril, alsdann eine Oxysäure.

Die Reaction wird auf analog constituirte Körper ausgedehnt.
Greifswald, im Februar 1903.