

94. Emil Knoevenagel und Oskar Samel:
Ueber ein Hydrat des Carvons.

(Eingegangen am 5. Februar 1906.)

Im Mai 1905 veröffentlichten Hans Rupe und Paul Schlochoff in diesen Berichten eine Arbeit »Zur Kenntniss des Carvons«¹⁾, deren Ergebnisse sich zum grossen Theil decken mit Versuchen, die wir ungefähr zu derselben Zeit, im Februar 1905, zum vorläufigen Abschluss gebracht hatten²⁾.

Rupe und Schlochoff erhielten durch Schütteln des Carvons mit 40-proc. Schwefelsäure ein Oxy-dihydrocarvon, das gebildet wird, indem sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure die Bestandtheile des Wassers an die in der Seitenkette des Carvons vorhandene Doppelbindung anlagern. Wir haben denselben Körper, den wir Carvonhydrat genannt haben, gebildet, dadurch, dass wir Carvon mit wässrigen, starken Säuren unter Zusatz von Eisessig bis zur Mischung längere Zeit stehen liessen. Wie Rupe und Schlochoff beobachteten und wie auch wir bei der angegebenen Arbeitsweise gefunden haben, wird dabei, neben der Bildung des Carvonhydrats, ein grosser Theil des Carvons in Carvacrol übergeführt: Aus Carvon wird durch starke Säuren, wie bekannt, sehr leicht Carvacrol gebildet.

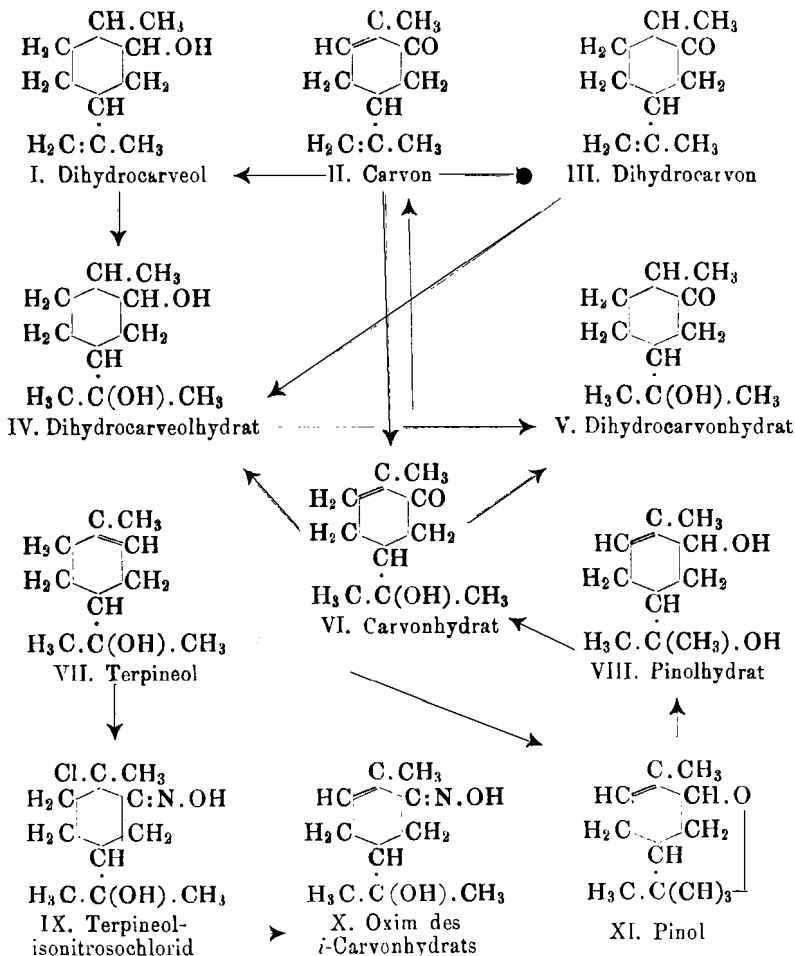
Zur Darstellung des Carvonhydrats haben wir daher diesen directen Weg, auf dem sich nach Rupe und Schlochoff bis zu 55 pCt. des Carvons als Carvonhydrat gewinnen lassen, nicht betreten, sondern haben einen Umweg eingeschlagen, der das Carvon mit wässrigen, starken Säuren unter Bedingungen in innige Berührung zu bringen erlaubt, die zugleich eine Umwandlung des Carvons in Carvacrol fast vollständig hintanhalt. Dies Ziel erreichten wir dadurch, dass wir das Carvon zunächst durch Kochen mit Alkalibisulfid-lösung in carvon-hydrosulfosaures Alkali verwandelten und nun die wässrige Lösung desselben mit geeigneten Mengen starker Säuren bei Zimmertemperatur zusammenbrachten. Es bildet sich dann in der stark sauren Lösung durch Wasseranlagerung an die in dem Zwischenproduct allein noch vorhandene Kohlenstoffdoppelbindung der Seitenkette Carvonhydrat-hydrosulfosäure, die beim Uebersättigen mit Alkalien 80 pCt. vom angewandten Carvon als Carvonhydrat unter Abspaltung von schwefligsaurem Alkali ausscheidet.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1719 [1905].

²⁾ Vergl. Oskar Samel, Ueber ein Hydrat des Carvons. Diss., Heidelberg 1905.

Auch die von uns mit dem so erhaltenen Carvonhydrat unternommenen Versuche decken sich zum Theil mit den von Rupe und Schlochoff beschriebenen.

Die Beziehung der von uns erhaltenen Körper zu einander und zu den von anderer Seite, insbesondere von Baeyer und Henrich, sowie von Wallach gewonnenen gleichen Körpern, ist aus der folgenden Uebersicht und angefügten Literatur ersichtlich.



Literatur.

Verwandlung von:

II. in I. R. Leuckart, diese Berichte 20, 114 [1887], sowie Wallach, Kruse und Kerkhoff, Ann. d. Chem. 275, 110 [1893], durch Reduction mit Natrium und Alkohol.

- II. in III.: Wallach und Schrader, Ann. d. Chem. 279, 377 [1894], mit Zinkstaub und alkoholischem Alkali.
- I. in IV.: Baeyer und Henrich, diese Berichte 28, 1589 [1895], durch Umsetzung des Hydrobromids von I. mit Silberacetat und nachfolgende Verseifung des gebildeten Acetates.
- Rupe und Schlochoff, diese Berichte 38, 1721 [1905], durch directe Hydratisirung beim Schütteln von I. mit 35-procentiger Schwefelsäure, wobei zwei isomere Formen (α und β) von IV. beobachtet wurden.
- II. in VI.: Rupe und Schlochoff, diese Berichte 38, 1719 [1905], durch Schütteln des Carvons mit 40-procentiger Schwefelsäure.
- Knoevenagel und Samel, diese Abhandlung weiter unten.
- III. in IV.: Baeyer, diese Berichte 28, 1590 [1895], durch Umsetzung des Hydrobromids von III. mit Silberacetat und nachfolgende Verseifung des Acetates und Reduction.
- IV. in V.: Baeyer und Henrich, diese Berichte 28, 1589 [1895], durch Oxydation von IV. mit Chromsäure.
- Knoevenagel und Samel, diese Abhandlung weiter unten.
- VI. in IV.: Rupe und Schlochoff, diese Berichte 38, 1719 [1905], durch Reduction von VI. mit Natrium und Alkohol.
- Knoevenagel und Samel, diese Abhandlung weiter unten.
- VI. in V.: Knoevenagel und Samel, diese Abhandlung weiter unten, durch Reduction von VI. mit Zinkstaub und alkoholischem Alkali.
- VII. in VI. über XI. und VIII. vergl. dazu Wallach, Ann. d. Chem. 291, 357 [1896].
- VII. in X. über IX. vergl. dazu Wallach, Ann. d. Chem. 291, 346 [1896].

Darstellung des Carvon-hydrats.

100 g Carvon werden in 250 g einer beispielsweise 36.5-procentigen Natriumbisulfatlösung durch Sieden unter Rückfluss in Lösung gebracht und nach dem Auflösen noch einige Zeit im Sieden erhalten, um die Bildung des carvonhydrosulfosauren Natriums zu vollenden. Zu der erkalteten Lösung werden 80 g concentrirte Schwefelsäure, die zuvor mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt wurde, unter Kühlung hinzugefügt. Nach etwa 8-tägigem Stehenlassen des Gemisches bei Zimmertemperatur wird es in ungefähr das gleiche Volumen einer 25–30-procentigen Natronlauge unter Umrühren eingegossen. Das sich abscheidende, dickflüssige Carvonhydrat wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand im Vacuum destillirt. Aus der alkalischen Flüssigkeit lässt sich nach dem Ansäuern etwas Carvacrol gewinnen.

Das Carvonhydrat wird in einer Ausbeute von ungefähr 80 pCt. vom angewandten Carvon erhalten. Es siedet unter 16 mm Druck bei 160°. Erst nach längerem Stehen erstarrte einmal ein sehr reines Destillationsproduct zu einer weissen, krystallinischen Masse vom Schmp. 37°, womit auch alle anderen Präparate durch Animpfen zum Erstarren gebracht werden konnten. Das Carvonhydrat ist in Wasser

unlöslich¹⁾, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in kaltem Ligroin dagegen schwer löslich. Man krystallisirt es am zweckmässigsten aus einem Gemenge von Ligroin und Aether durch allmähliches Verdunsten des Lösungsmittels um. Es scheiden sich dann schöne, weisse Krystalle vom Schmp. 42—43° ab (41—42° nach Rupe und Schlochoff).

Die Analyse des Oeles (I und II) und der reinen Krystalle (III) ergab Folgendes:

I. 0.3465 g Sbst.: 0.9137 g CO₂, 0.3132 g H₂O. — II. 0.3965 g Sbst.: 1.0435 g CO₂, 0.3594 g H₂O. — III. 0.2316 g Sbst.: 0.6055 g CO₂, 0.1980 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.53.

Gef. » 71.91, 71.77, 71.30, » 10.04, 10.06, 9.49.

Das spezifische Drehungsvermögen des Carvonhydrats wurde in 25 85-procentiger, absolut-alkoholischer Lösung vom spec. Gewicht $d_{20} = 0.857$ zu $[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$ bestimmt (Rupe und Schlochoff fanden in 9.965-procentiger, alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = +43.06^\circ$). Nach zweitägigem Stehenlassen der Lösung hatte sich das Drehungsvermögen nicht geändert. Das spezifische Drehungsvermögen des Ausgangs-Carvons wurde zu $+61.5^\circ$ bestimmt.

Eine sorgfältige Reinigung des dickflüssigen, wasserhellen Oeles wird dadurch erschwert, dass das Oel bei wiederholter Destillation deutlich Wasser abspaltet und Carvacrol, daneben auch etwas Carvon bildet. Als ein scharf bei 152° unter 10 mm Druck siedendes Carvonhydrat 3 Stunden im Vacuum unter Rückfluss erhitzt wurde, siedete der grösste Theil von 112—121° bei 12 mm Druck und bestand aus Carvacrol und Carvon.

Die Hydroxylgruppe im Carvonhydrat konnte weder mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann, noch durch Phenylsenföf nachgewiesen werden. Auch verband sich das Carvonhydrat nicht mit Schwefelwasserstoff, wie das Carvon nach Varrentrapp²⁾.

Auch Versuche, Carvonhydrat mit Benzaldehyd zu condensiren, ähnlich wie Wallach³⁾ Eucarvon mit Benzaldehyd condensirte, führten bisher zu keinem befriedigenden Ergebniss. Condensation wurde durch Natriumalkoholat anscheinend herbeigeführt. Die entstehenden Condensationsproducte waren indessen harzig und liessen keinen einheitlichen Körper isoliren.

¹⁾ Nach den Angaben von Rupe und Schlochoff ist es, im Widerspruch mit unserem Befunde, in Wasser leicht löslich. In den übrigen Eigenschaftsangaben ist nahezu vollständige Uebereinstimmung vorhanden.

²⁾ Fehling's Handwörterbuch der Chemie; s. a. dies: Berichte 34, 1930 [1901].

³⁾ Ann. d. Chem. 305, 242 [1899].

Phenylhydrazon des Carvon-hydrates.

3 g Carvonhydrat wurden in 8 ccm Alkohol gelöst und dann eine Lösung von 2 g Phenylhydrazin in 10 ccm einer 12.5-procentigen Essigsäure hinzugefügt. Nach wenigen Minuten schied sich ein Oel ab, das beim Abkühlen und Reiben erstarrte. Aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt, stellt es weisse bis hellgelbe, lange Nadeln dar vom Schmp. 134—135°. Die Farbe der Nadeln geht bald in Goldgelb über, und schliesslich verharzt die Substanz.

0.1445 g Sbst.: 0.3924 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.2632 g Sbst.: 25.3 ccm N (24°, 755 mm).

C₁₆H₂₂ON₂. Ber. C 74.40, H 8.53, N 10.85.
Gef. » 74.06, » 8.91, » 10.70.

Oxim des Carvonhydrates. Zu einer heissen Lösung von 5 g Carvonhydrat in der dreifachen Menge Alkohol werden 8 g Hydroxylaminchlorhydrat, in etwa ebensoviel Wasser gelöst, hinzugefügt. Darauf macht man mit einer heissen, concentrirten Pottaschelösung alkalisch und lässt etwa einen Tag stehen. Beim Eingiessen des Reactionsgemisches in kaltes Wasser scheidet sich das Oxim in fester Form ab. Geringe Mengen eines dabei auftretenden Oeles erstarren nach kurzer Zeit ebenfalls. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmilzt es bei 112.5—114° (Schmp. nach Rupe und Schlochoff 114—114.5°). Das Oxim dreht die Polarisationsebene schwach nach links.

0.1243 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.1032 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.1284 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 11 ccm N (24°, 759 mm).

C₁₀H₁₇O₂N. Ber. C 65.57, H 9.31, N 7.65.
Gef. » 65.14, 65.46, » 9.22, 9.37, » 7.75.

Das Wallach'sche Oxybihydrocarvonoxim schmilzt bei 134°¹⁾. Die Abweichung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das Wallach'sche Product optisch-inactiv sein dürfte. Er erhielt daraus bei Versuchen, die Oximidogruppe durch Hydrolyse abzuspalten, inactives Carvon.

Semicarbazon des Carvonhydrates. 1.5 g salzsaures Semicarbazid wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, hierzu 2 g essigsäures Natrium (in Alkohol gelöst) und 2 g Carvonhydrat gefügt; dann wurden Wasser und Alkohol bis zur Lösung hinzugegeben. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich die Semicarbazonkrystalle ab. Sie schmolzen, aus Benzol umkrystallisirt, bei 177—179° (Schmp. nach Rupe und Schlochoff 176°). Wallach erhielt aus seinem Oxybihydrocarvon²⁾ ein Semicarbazon vom Schmp. 174°, dessen Analyse auf die Formel C₁₁H₁₉O₂N₃ + H₂O stimmte, während wir auf die Formel des Semicarbazons ohne Wasser stimmende Werthe erhielten³⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 347 [1896].

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 256 [1896].

³⁾ Hier möge auch erwähnt sein, dass wir ein Semicarbazon des Carvons erhalten haben, welches von dem von Baeyer dargestellten im Schmelzpunkt abweicht. Wir haben den Schmelzpunkt des Carvonsemicarbazons zu 141° gefunden. (aus drei verschiedenen, rechts drehenden Carvonpräparaten dargestellt). Baeyer giebt denselben zu 162—163° an (diese Berichte 27, 1923 [1894] und 28, 640 [1895]). Worauf dieser Unterschied zurückzuführen ist, wurde

0.1915 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.1380 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 0.3673 g CO₂, 0.1253 g H₂O. — 0.1665 g Sbst.: 28 ccm N (26°, 758.5 mm).

C₁₁H₁₉O₂N₃. Ber. C 58.66, H 8.44, N 18.66.
Gef. » 58.25, 58.80, » 8.09, 8.18, » 18.59.

Reduction des Carvonhydrats zu Dihydrocarveol-hydrat.

20g Carvonhydrat wurden in 200ccm absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler 20 g Natrium allmählich in die lebhaft siedende Flüssigkeit eingetragen. Anfangs färbt sich die Lösung dunkelbraun, entfärbt sich aber allmählich wieder. Nachdem alles Natrium gelöst ist, giebt man vorsichtig Wasser hinzu und neutralisirt nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure. Hierauf wird der Alkohol mit Hilfe eines Fractionirsaufsatzes abdestillirt und der Rückstand ausgeäthert.

Nach dem Verdampfen des Aethers wird im Vacuum destillirt. Die Fraction 142—160° (12 mm) enthält das Dihydrocarveolhydrat. Es ist dies eine zähflüssige Masse, die beim Anreiben mit Aether oder Benzol fest wird. Löst man das Destillationsproduct in Aether, so kann man mit Benzol oder Ligroin aus der ätherischen Lösung das Dihydrocarveolhydrat in ziemlich reinem Zustande ausfällen. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmilzt es bei 112°¹⁾. Die Aus-

bisher nicht festgestellt. Das bei 141° schmelzende Semicarbazon des Carvons wurde analysirt:

0.1334 g Sbst.: 0.3109 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.1724 g Sbst.: 30.8 ccm N (15.5°, 745 mm).

C₁₁H₁₇ON₃. Ber. C 63.77, H 8.21, N 20.24.
Gef. » 63.56, » 8.29, » 20.44.

¹⁾ Auch von anderen Forschern wurde derselbe Körper erhalten (vergl. Literaturübersicht, Uebergang von I in IV und von VI in IV). Baeyer und Henrich (diese Berichte 28, 1590 [1895]) gewannen ihn auf andere Weise wie wir und fanden den Schmelzpunkt zu 110.5—112°. Rupe und Schlochoff bereiteten den Körper anfangs auf nahezu die gleiche Weise wie wir und fanden den Schmelzpunkt (bei ganz langsamem Erwärmen*) zu 112—113°. Als sie ihn aber im späteren Verlauf derselben Arbeit aus Dihydrocarveol durch Hydratisirung darstellten, erhielten sie ein Gemenge von zwei Isomeren, die sie als stereoisomer ansprechen und als α- und β-2.8-Dioxy-terpan unterscheiden. Die α-Verbindung schmilzt nach Rupe und Schlochoff bei 112—113°, also übereinstimmend mit derjenigen Verbindung, die auch von v. Baeyer und Henrich, sowie von uns erhalten wurde. Sie hat nach Rupe und Schlochoff das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +20.55^\circ$. Der von uns gefundene Werth für das Drehungsvermögen (s. o.) weicht etwas davon ab. Das lässt darauf schliessen, dass in unserer Verbindung, und wahrscheinlich auch in der von Baeyer und Henrich erhaltenen, etwas von der β-Verbindung steckt, die nach Rupe und Schlochoff bei 103—104° schmilzt und das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +12.61^\circ$ besitzt.

beute bei der Reduction des Carvonhydrats zu diesem Glykol wird dadurch bedeutend verschlechtert, dass ein grosser Theil in zähe, hochsiedende, wahrscheinlich pinakonartige Producte, die nicht näher untersucht wurden, übergeht, welche dann bei der Destillation zurückbleiben. Die besten Ausbeuten betragen wenig über 50 pCt. der Theorie. Die aus Benzol ausgeschiedenen Krystalle haben ungefähr denselben Brechungscoefficienten, wie Benzol selbst, sodass beim Durchsehen die abgeschiedenen Krystalle garnicht sichtbar sind.

Das nach diesem Verfahren dargestellte Dihydrocarveolhydrat krystallisirt ebenso wie das Glykol von Baeyer und Henrich in feinen, weissen Nadeln, hat einen schwach bitteren Geschmack, ist in Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich. Das specifische Drehungsvermögen wurde in absolut-alkoholischer, 24.74-procentiger Lösung vom spec. Gewicht $d_{20} = 0.841$ zu $[\alpha]_D^{20} = + 19.2^{\circ}$ bestimmt.

0.1822 g Sbst.: 0.4658 g CO₂, 0.1874 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.77, H 11.62.

Gef. » 69.75, » 11.43.

Reduction des Carvonhydrats zu Dihydrocarvon-hydrat.

Die Reduction wurde in analoger Weise ausgeführt, wie die des Carvons zu Dihydrocarvon nach Wallach ¹⁾. In einen Kolben wurden nach einander 50 g Zinkstaub, 100 ccm Wasser, 25 g Kali (in 50 ccm Wasser gelöst), 20 g Carvonhydrat und 200 ccm Alkohol gebracht. Dann wurde 5 Stdn. unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, der überschüssige Zinkstaub abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und das Filtrat ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde der dickflüssige Rückstand mit concentrirter Bisulfitlauge mehrmals kräftig durchgeschüttelt.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass auch bei diesen Hydratverbindungen nur die Cyclohexanone in der Kälte Bisulfit addiren, Carvonhydrat, welches ein Cyclohexenonderivat ist, thut dies nicht; mit Bisulfitlösung lässt sich daher das Dihydrocarvonhydrat vom Carvonhydrat trennen.

Man lässt unter öfterem Umschütteln mit Bisulfitlösung 24 Stdn. stehen, saugt dann die abgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie sehr gut mit einem Gemenge von Aether und Alkohol aus. Die Bisulfitverbindung wird durch Sodalösung gespalten, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet und der Aether abgedampft.

Das Dihydrocarvonhydrat geht bei 12 mm zwischen 139^o und 147^o über. Es siedet im reinen Zustande unter 9 mm Druck bei 138—139^o. Die Ausbeute ist in Folge Bildung von hoch siedenden, vielleicht Dicarvelonhydrat ²⁾ enthaltenden Producten nicht gut und betrug im günstigsten Falle 45 pCt. der Theorie.

¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 377 [1897].

²⁾ Vergl. dazu Harries und Kaiser, diese Berichte 32, 1323 [1899].

Das Dihydrocarvonhydrat ist ein wasserhelles, sehr dickflüssiges Oel.
Spec. Gewicht $d_{40}^{160} = 1.006$; Brechungsindex $n_D^{20} = 1.476$.

Mol.-Refr. Ber. 47.74. Gef. 47.96.

Das spec. Drehungsvermögen wurde in absolut-alkoholischer, 18.48-proc. Lösung vom spec. Gewicht $d_{20}^{20} = 0.828$ zu $[\alpha]_D^{20} = -18.5^{\circ}$ bestimmt.

Das Dihydrocarvonhydrat dreht also nach der entgegengesetzten Seite wie das dazu gehörige Glykol — eine Erscheinung, die wohl damit zusammenhängt, dass im Glykol ein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr ist, als in dem Ketonalkohol. Analog dazu besitzen Dihydrocarveol und Dihydrocarvon ebenfalls entgegengesetzten optischen Charakter.

0.1726 g Sbst.: 0.4440 g CO₂, 0.1680 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.58, H 10.60.

Gef. » 70.15, » 10.81.

Semicarbazon des Dihydrocarvon-hydrates.

1.5 g Semicarbazidchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst, hierzu 2 g Natriumacetat, in Alkohol gelöst, und 2 g Dihydrocarvonhydrat hinzugefügt. Dann wurden Alkohol und Wasser bis zur Lösung zugeworfen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Verlauf einer viertel bis halben Stunde scheiden sich die schönen, glänzenden Semicarbazonkristalle ab, die aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Sie wurden mehrere Male dargestellt und zeigten immer den Schmp. 150.5—151°. Baeyer und Henrich¹⁾ geben den Schmelzpunkt derselben Verbindung zu 139° an. Diese Differenz ist bisher nicht aufgeklärt.

0.1183 g Sbst.: 0.2528 g CO₂, 0.1002 g H₂O. — 0.1371 g Sbst.: 22.1 ccm N (17°, 741.5 mm).

C₁₁H₂₁O₂N₃. Ber. C 58.13, H 9.25, N 18.50.

Gef. » 58.28, » 9.41, » 18.25.

Oxydation des Dihydrocarveol-hydrates zu Dihydrocarvon-hydrat.

Die Oxydation wurde nach der von Wallach für die Oxydation des Dihydrocarveols zu Dihydrocarvon gegebenen Vorschrift²⁾ ausgeführt.

6 g reines Dihydrocarveolhydrat wurden mit 12 g Eisessig und 3.5 g Chromsäure (in wenig Wasser gelöst) vorsichtig, um zu starke Selbsterhitzung zu vermeiden, versetzt. Das Gemisch wurde nach kurzem Stehenlassen eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen mit Natron-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1590 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 115 [1893].

lauge übersättigt und ausgeäthert. Die Reinigung des so erhaltenen Ketons wurde, wie weiter oben durch die Darstellung der Bisulfatverbindung und Zerlegung derselben mit Soda vorgenommen. Aus 6 g Dihydrocarveolhydrat wurden 2.8 g Dihydrocarvonhydrat erhalten.

Das daraus dargestellte Semicarbazon schmolz wiederum bei 150.5°. Auch Baeyer¹⁾ hat diese Oxydation vorgenommen. Das von ihm aus dem Keton gewonnene Semicarbazon zeigte, ebenso wie das von Baeyer und Henrich dargestellte, abweichend davon den Schmp. 139°.

Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Carvonhydrat und Dihydrocarvonhydrat.

Carvonhydrat geht, wie schon erwähnt, bei mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler im Vacuum durch Wasserabspaltung in Carvacrol und wenig Carvon über. Unter Zusatz von fein pulverisirtem und scharf getrocknetem Kaliumbisulfat verlief die Reaction folgendermaassen.

Zu 60 g getrocknetem Bisulfat wurden 30 g Carvonhydrat hinzugefügt und das gut durchgeschüttelte Gemenge unter Anwendung eines Steigrohres in kochendem Wasser 9 Stdn. erhitzt. Hierauf wurde das entstandene Product mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde zur Zurückhaltung des gebildeten Carvacrols alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus der wässrigen, alkalischen Lösung wurden durch Ansäuern 8.1 g Carvacrol erhalten. Die ätherische Lösung wurde nach dem Verdunsten des Aethers bei 12 mm Druck fractionirt:

I. 10 g siedeten von 70—120° (die Hauptmenge von 105—115°).

II. 3 g siedeten von 120—130°.

III. 2.2 g siedeten über 130°.

Dem Siedepunkt nach scheint die Hauptfraction aus Carvon (Sdp. unter 12 mm Druck 103—104°) zu bestehen. Durch weiteres mehrmaliges Fractioniren wurden freilich nur 1.5 g reines Carvon isolirt, das durch das bei 140.5° schmelzende Semicarbazon identificirt wurde.

Erhitzt man dagegen Carvonhydrat 1 Stunde lang mit Kaliumbisulfat auf 170°, so geht es quantitativ in Carvacrol über.

Auf gleiche Weise wurde auch das Dihydrocarvonhydrat auf dem Wasserbade mit Kaliumbisulfat behandelt. Das mit Wasserdämpfen übergegangene Oel roch stark nach Pfefferminz.

Aus 5 g Dihydrocarvonhydrat wurden erhalten (bei 11 mm) 2.2 g zwischen 70° und 115° übergehendes Oel und 1.9 g zwischen 115° und 130°. Die geringen Mengen, mit denen der Versuch angestellt wurde, liessen indessen keine einheitlichen Körper daraus isoliren.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1590 [1895].