

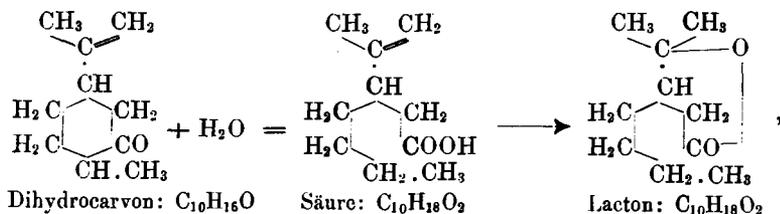
zunächst vom Äther und dann durch sorgfältige Destillation vom Alkohol befreit; der so erhaltene Rückstand wurde hierauf behufs Bindung der bei der Hydrolyse entstandenen Säure mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natrium geschüttelt, die alkalische, wäßrige Lösung, nach entsprechender Einengung, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther behandelt. Die so erhaltene Säure ging unter 12 mm Druck bei 135—137° über; unter gewöhnlichem Druck (758 mm) fanden wir den Sdp. 254.5°. Die dickkölige Flüssigkeit besitzt den schwachen Geruch der höheren Fettsäuren und die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.58, H 10.58.
Gef. » 70.21, » 10.62.

Diese nicht gesättigte Fettsäure enthält die doppelte Bindung in der Weise, daß sie beim Aufkochen mit Schwefelsäure sich in ein Lacton von derselben empirischen Formel verwandelt. Der Versuch wurde ausgeführt nach den Angaben von Fittig und Hjelt, indem wir sie mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) während ungefähr 15 Minuten am Rückflußkühler kochten, dann mit Wasser verdünnten und noch weiter kurze Zeit erhitzen. Der Fettsäuregeruch ist jetzt ganz verschwunden, und es macht sich der charakteristische Lactongeruch bemerkbar. Zur Isolierung des entstandenen Lactons wurde mit Äther ausgezogen, der Auszug mit kohlenstoffsaurem Natrium geschüttelt und mit entwässertem kohlenstoffsaurem Kalium getrocknet. Nach Entfernung des Äthers siedet der ganze Rückstand völlig glatt bei 264—265°. Die Analyse des Lactons ergab die Formel $C_{10}H_{18}O_2$.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.58, H 10.58.
Gef. » 70.51, » 10.83.

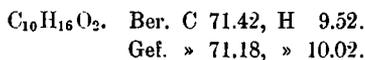
In Anbetracht der von uns gelegentlich der Hydrolyse der Methylcyclohexanone und insbesondere des *o*-Methylcyclohexanons erhaltenen Resultate ließe sich annehmen, daß die Spaltung sich in analoger Weise vollzieht, daß demnach der Säure und dem entsprechenden Lacton die folgenden Formeln zukämen:



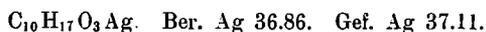
die natürlich noch einer weiteren Bestätigung bedürfen.

Wie die anderen Derivate des Cyclohexanons, so unterliegt das Dihydrocarvon unter dem Einfluß des Lichts auch der Aldehydspaltung. Der entstandene Aldehyd war in dem nach der Entfernung der Säure gebliebenen neutralen Produkt enthalten. Letzteres wurde direkt zur Angelischen Reaktion benutzt und so der entstandene Aldehyd in Gestalt der entsprechenden Hydroxamsäure isoliert. Von dem eben erwähnten neutralen Öl behandelten wir immer je 30 g mit einer Lösung von 7 g Benzsulhydroxamsäure in 60 ccm Alkohol und 8 g Kalihydrat in 60 ccm Alkohol. Die Aufarbeitung geschah dann in gewohnter Weise: Die alkalische, genau mit Essigsäure neutralisierte Lösung gab mit essigsauerm Kupfer eine reichliche, grüne Trübung des Kupfersalzes der Hydroxamsäure. Dieses Salz wurde nach dem Auswachen und Absaugen in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die so erhaltene freie, ölige Hydroxamsäure weiter mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert. In diesem Fall nun, da die entstehende Säure ungesättigt ist und die doppelte Bindung in derselben Weise wie die schon oben beschriebene Säure enthält, vollzieht sich gleichzeitig mit der Hydrolyse, durch das Aufkochen mit der angewandten Schwefelsäure, die Umwandlung in das entsprechende Lacton. Statt der Säure, die dem in dem ursprünglichen Belichtungsprodukt enthaltenen Aldehyd entspricht, erhielten wir in diesem Fall also das entsprechende Lacton.

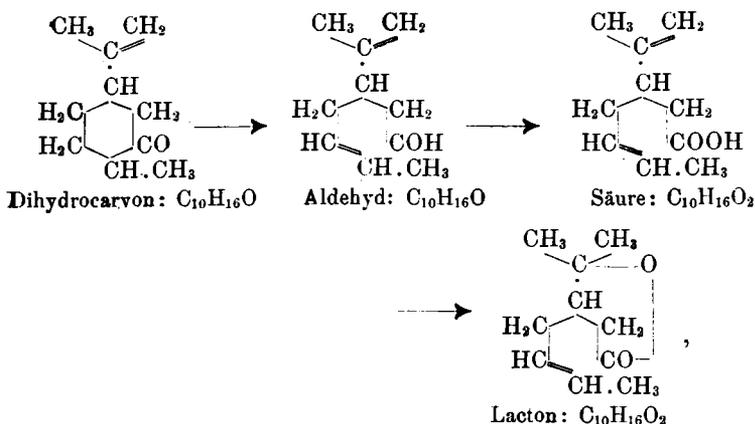
Das nach genügendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstandene Produkt wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert und der Ätherauszug nach dem Waschen mit frisch ausgeglühtem kohlen-sauerm Kalium getrocknet. Der Rückstand, destilliert, lieferte ein Öl von charakteristischem Lactongeruch, das glatt bei 266—267° sott und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:



Noch weiter wurde diese Formel bestätigt durch Umwandlung des Lactons mit Baryt in das Baryumsalz, aus welchem letzterem wir durch Fällung mit salpetersauerm Silber das entsprechende Silber-salz erhielten.



Wie wir oben schon ausführten, bietet auch in diesem Fall, wenn man sich die Versuche mit dem *o*-Methylcyclohexanon vergegenwärtigt, die Auslegung der Tatsachen keine Schwierigkeiten; man könnte demnach annehmen, daß die Spaltung des Dihydrocarvons sich nach folgendem Schema vollzieht:



natürlich bedürften diese Formeln, wie die obigen, der weiteren Bestätigung.

Verhalten des Carvons.

Carvon, von Kahlbaum bezogen, wurde während der Sommer- und Herbstmonate in verdünnt-alkoholischer Lösung belichtet. Zu verschiedenen Malen wurden so im ganzen 700 g Carvon, die in der doppelten Menge Alkohol und der gleichen Menge Wassers gelöst waren, verwandt. Während der Belichtung scheidet sich in den aufrecht stehenden langen Röhren unten eine schwach gelb gefärbte Ölschicht ab. Nach der Belichtung zeigt der Rohrinhalt eine schwach saure Reaktion; der in Alkali lösliche Anteil ist indessen dermaßen gering, daß wir ihn bei der weiteren Untersuchung ganz vernachlässigt haben.

Der Röhreninhalt wurde zunächst so weit wie irgend möglich durch Destillation vom Alkohol befreit und dann weiter einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es geht hierbei ein nach Carvon riechendes Öl über, und im Rückstand bleibt ein gelbes Harz, das nach dem Erkalten hart und spröde wird. Je nach den Bedingungen, unter denen die Belichtung statthat, dem Durchmesser der angewandten Röhren usw. schwankt die Ausbeute an Harz zwischen 34% und 68%.

Das Studium der Natur dieses Harzes bietet, wie leicht begreiflich, große Schwierigkeiten, die wir bisher noch nicht überwunden haben. Es scheint, als ob wir es hier nicht mit einem einfachen Polymerisationsprodukt zu tun haben, wie dies in andern Fällen durch die Einwirkung des Lichts verursacht wird, denn die Analyse ergab uns einen höheren Sauerstoffgehalt als den für Carvon berechneten. Wir enthalten uns vorläufig, uns weiter hierüber zu äußern, denn unsere

Untersuchung ist noch zu unvollständig, und die erhaltenen Resultate sind noch nicht eindeutig. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Wasser in diesem, wie auch in verschiedenen andern Fällen auf einige organische Substanzen unter dem Einfluß des Lichts eine gleichzeitig oxydierende und reduzierende Wirkung ausübt, in der Weise, daß, während ein Teil des Produkts sich oxydiert, der andere reduziert wird. Über diese Verhältnisse hoffen wir in nächster Zeit weiter berichten zu können.

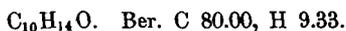
Der ölige und mit Wasserdampf flüchtige Anteil besteht zum größten Teil aus unverändertem Carvon, enthält aber gleichzeitig, wie wir sehen werden, eine andere sehr interessante Verbindung. Da die Angelische Reaktion negativ ausfiel, muß man annehmen, daß die neue Verbindung nicht aldehydischer Natur ist. Das erwähnte Öl wurde zunächst einer fraktionierten Destillation mit Wasserdampf unterworfen: so ließ sich leicht feststellen, daß die zuerst übergehenden Anteile einen campherartigen Geruch, durchaus verschieden von dem des Carvons, aufwiesen. Um uns nun zu überzeugen, ob wir in der Tat außer mit Carvon es auch mit einem andern Produkt zu tun hatten, haben wir unsere Zuflucht zur Einwirkung des Bisulfit genommen, mit dem bekanntlich das Carvon zum Unterschiede von vielen anderen natürlichen Cycloketonen sich leicht und vollständig verbindet. Das Verfahren von Labbé zur Bestimmung des Carvons¹⁾ beruht gerade auf dieser Eigenschaft. Unter Anwendung dieser Methode gelang es uns festzustellen, daß die erste Fraktion des Destillats 36% eines mit Bisulfit sich nicht verbindenden Körpers enthielt, während die letzte Fraktion einen Gehalt von nur 10% aufwies.

Wir haben nun das ganze bei der Destillation übergegangene Öl in Anteilen von immer je 25 g mit Bisulfit behandelt, indem wir dieselben in einer Lösung von 35 g des Salzes in 100 Teilen Wasser, nach vorheriger Neutralisation mit kohlensaurem Natrium, ungefähr 1½ Stdn. lang am Rückflußkühler erhitzen. Destilliert man darauf mit Wasserdampf, so geht der mit Bisulfit nicht verbundene Anteil, der beim Erkalten in der Regel zu einer halbfesten Masse erstarrt, mit dem Wasserdampf über. Da der Körper krystallinisch und leichter flüchtig als das ihn begleitende Öl ist, so kann man, indem man die ersten Anteile besonders auffängt und die Destillation mit der letzten Menge wiederholt, die ersteren dermaßen anreichern, daß man eine genügende Menge von festem Produkt erhält, das schließlich auf dem Filterscharf abgesaugt, zwischen Fließpapier gepreßt und so völlig von dem begleitenden Öl getrennt wird. Aus dem letzteren, das natürlich

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 23, 280.

immer noch den krystallinischen Körper gelöst enthält, läßt sich durch fraktionierte direkte Destillation — das Öl siedet zwischen 203—217° — eine weitere Menge des festen Produkts durch Stehen in Kältemischung erhalten.

Die so erhaltene Verbindung ähneln nun in so überraschender Weise im Geruch und in allen äußeren Eigenschaften dem Campher, daß man sie auf den ersten Blick ohne weiteres mit diesem verwechseln könnte. Die Konstanten sind jedoch verschieden; der Schmelzpunkt liegt bei 100°, der Siedepunkt bei 206.5°. Die Verbindung ist ein Isomeres des Carvons, denn sie hat dieselbe Zusammensetzung:

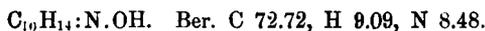


Gef. » 79.64, » 9.35.

und gibt in Eisessig das gleiche Molekulargewicht.

Wie die Muttersubstanz, so ist die Verbindung ein Keton, denn, in gleicher Weise wie der Campher mit Hydroxylamin und Semicarbazid behandelt, liefert sie die beiden entsprechenden Verbindungen.

Das Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}:\text{N.OH}$, sehr löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, krystallisiert gut aus verdünntem Methylalkohol und schmilzt bei 126—128°.



Gef. » 72.43, » 9.26, » 8.83.

Aus niedrig siedendem Petroläther scheidet sich bei freiwilligem langsamem Verdunsten die Verbindung in großen, wohl ausgebildeten Krystallen ab, die von Hrn. Prof. Boeris, hier, näher krystallographisch untersucht werden. Von seinen Messungen führen wir hier nur die charakteristischen Daten an.

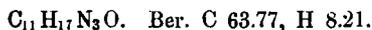
Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.1057 : 1 : 0.6233; \beta = 67^{\circ} 36'.$$

Beobachtete Formen: (100) (110) (001) (201) (111).

Winkel	Grenzwerte	Mittel	W
(100):(110)	45° 25' — 45° 21'	45° 38'	15
(110):(001)	74° 27' — 74° 50'	74° 33'	7
(001):(111)	44° 28' — 44° 51'	44° 42'	7

Das Semicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$, krystallisiert aus Alkohol in großen, bei 239° schmelzenden Prismen.

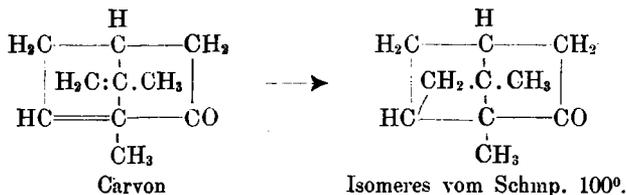


Gef. » 64.09, » 8.44.

Dieses merkwürdige Isomere des Carvons, von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, löst sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Wasser. In alkoholischer oder essigsaurer Lösung ist es, zum Unterschied vom Carvon und Dihydrocarvon, permanganatbeständig; diese letztere größere Widerstandsfähigkeit steht augenscheinlich in direkter Beziehung zur Konstitution. Die Menge, über die wir bisher verfügten,

gestattete uns bisher leider nicht, diesbezügliche weitere Untersuchungen anzustellen, und so müssen wir die Besprechung über das vorliegende Thema auf unsere nächste Veröffentlichung verschieben. Einiges ließe sich indessen schon jetzt, selbstverständlich mit Vorbehalt, aussagen.

Diese Umwandlung des Carvons unter dem Einfluß des Lichts ist ein Vorgang, der an die Polymerisation der ungesättigten Verbindungen erinnert, bei denen durch eine Vereinigung zweier Moleküle die doppelten Bindungen sich addieren oder sich derartig umwandeln, daß die neue Verbindung weniger empfindlich gegen Permanganat wird. Man könnte hierbei erinnern an die Verwandlung der Zimtsäure in Truxillsäure, an die des Stilbens, des Cumarins usw. Im vorliegenden Fall könnte man nun annehmen, daß die Verwandlung der Gegenwart zweier doppelter Bindungen im Carvonmolekül zuzuschreiben sei. Der Möglichkeiten freilich sind dabei viele, und die weiter unten folgende Formel ist vielleicht nicht einmal die wahrscheinlichste; wenn wir uns indessen ihrer doch bedienen, um die Umwandlung des Carvons in sein krystallinisches Isomeres auszudrücken, so geschieht das nur, da sie vorläufig am einfachsten erscheint. Will man eine Art innerer Polymerisation auf Kosten der beiden doppelten Bindungen, analog der allgemein angenommenen Auffassung der Umwandlung der Zimtsäure in die Truxillsäuren, annehmen, so wäre die Formel des krystallinischen Isomeren des Carvons die folgende:



Der ölige Anteil, den die krystallinische Verbindung, von der bisher die Rede war, begleitet, und der so viel wie möglich auf mechanische Weise von letzterer getrennt worden war, sott zwischen 210—225°, enthielt aber immer noch bedeutende Mengen derselben. Wir überzeugten uns hiervon mittels der Semicarbazidreaktion. Das Öl, in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, wurde mit salzsaurem Semicarbazid und essigsäurem Natrium, die ihrerseits in der doppelten Gewichtsmenge von Wasser gelöst waren, behandelt. Nach kurzem Erwärmen wurde die wieder erkaltete Lösung in Wasser gegossen und die abgesaugte Fällung aus Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt schmolz bei 239° und bestand aus dem oben schon beschriebenen Semicarbazon des krystallinischen Isomeren des Carvons.

Was die Ausbeutezahlen anbetrifft, so erhielten wir aus 450 g Carvon 12 g der bei 100° schmelzenden Verbindung und 23 g in Form von Semicarbazon. Hieraus berechnet sich, daß aus der obigen Menge Carvon ungefähr 28 g des krystallinischen Isomeren sich gebildet hatten.

Die essigsäure Lösung, in der das oben erwähnte Semicarbazon entstanden war, und ebenso die alkoholische Mutterlauge von der Umkrystallisation enthält nun außer diesem in geringer Menge noch eine andere Verbindung. Um dieselbe zu erhalten, haben wir die erstere mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und dann zusammen mit der stark konzentrierten alkoholischen Mutterlauge einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es bleibt eine geringe Menge von Semicarbazon im Kolben zurück, während ein leichtes Öl übergeht, das einen Geruch nach Rosen aufweist. Mit Äther aufgenommen und dann destilliert, ging die Menge hauptsächlich zwischen 218—223° über. Bei der darauffolgenden Analyse erhielten wir Zahlen, die zwischen den Formeln $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$ gelegen sind. Die geringe Menge des Produkts, es waren nur 3 g, gestattete uns indessen nicht, dasselbe genauer zu untersuchen.

Weitere eingehendere Untersuchungen sind nötig, um diese bemerkenswerte Umwandlung des Carvons unter dem Einfluß des Lichts in erschöpfender Weise zu erklären; wir hoffen hierüber, da wir inzwischen schon das nötige Material in größerer Menge vorbereitet haben, im nächsten Jahre weiter berichten zu können.

Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß wir unserem Programm gemäß auch schon Versuche über Campher und Fenchon begonnen haben, die gleichfalls sehr bemerkenswerte Resultate zu liefern versprechen: in nicht allzu ferner Zeit hoffen wir auch hierüber zu berichten.

Auch diesmal ist es uns eine angenehme Pflicht, der tatkräftigen Hilfe, die uns bei der vorliegenden Arbeit Hr. Dr. Mario Forni geleistet, zu gedenken.

Bologna, 12. Mai 1908.
