

Theorie, zum wenigsten in der Ausdehnung, die ihr von Gomberg und Cone gegeben wurde, keineswegs behaupten kann¹⁾.

Wie der eine von uns früher²⁾ auszuführen Gelegenheit hatte, führt die Carbonium-Theorie in der ihr durch Gomberg gegebenen Verallgemeinerung zu gänzlich unannehmbaren Folgerungen.

Diese Ausführungen sind bisher nicht widerlegt worden, und kürzlich haben H. Decker und Paul Becker³⁾ darauf hingewiesen, daß man alle Cycloxonium-Salze als Derivate des Carbonyls, dessen chromophore Wirkung durch die Salzbildung und den Übergang in die Oxonium-Form verstärkt werden muß, auffassen kann. Die Farbe der Oxonium-Salze hätte danach denselben Grund, wie die Farbe der Salze der einfachen Chinone⁴⁾.

Lausanne, 30. Oktober 1914, Organisches Laboratorium der Universität.

434. H. Rupe und W. Tomi: Über höher molekulare optisch-aktive Kohlenwasserstoffe und Ketone aus Carvon.

(Eingegangen am 2. November 1914.)

Vor einigen Jahren haben Rupe und Liechtenhan⁵⁾, Rupe und Emmerich⁶⁾, Klages und Sommer⁷⁾ durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Carvon ein Carbinol dargestellt, welches nach Abspaltung von Wasser einen sehr merkwürdigen Kohlenwasserstoff lieferte, eine stark optisch-aktive Substanz mit 3 doppelten Bindungen. Später hat sich Auwers⁸⁾ bei Gelegenheit seiner interessanten Untersuchung über das Brechungsvermögen ungesättigter Körper mit dieser Substanz beschäftigt. Ihre Konstitution ist aber immer noch nicht ganz sicher. Wir beabsichtigen die Untersuchung dieses Körpers wieder vorzunehmen, haben aber zunächst noch einige andre analoge Carvonderivate darzustellen versucht. Schon Klages⁹⁾ erhielt durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Carvon ein Carbinol, aus dem er unter Abspaltung von Wasser zu einem Phenyl-menthatrien gelangte. Da uns besonders die

¹⁾ Von den Ansichten v. Liebigs soll hier abgesehen werden.

²⁾ A. 372, 314 [1910]. ³⁾ B. 47, 2291 [1914].

⁴⁾ B. 35, 343 [1902]. Man beachte den Schlußsatz dieser Mitteilung.

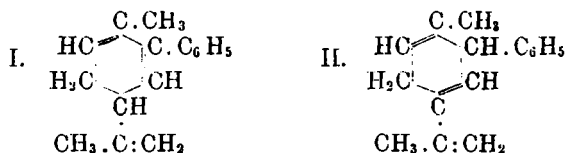
⁵⁾ B. 39, 1119 [1906]. ⁶⁾ B. 41, 1393 [1908]. ⁷⁾ B. 39, 2310 [1906]

⁸⁾ B. 43, 827 [1910]. ⁹⁾ B. 39, 2306 [1906].

optischen Eigenschaften dieses Körpers sehr interessierten, so haben wir ihn dargestellt, erhielten dabei zunächst ein Carbinol, das einen höheren Siedepunkt zeigte, als ihn Klages fand. Aber dieser Autor gibt an, daß während die Hauptmenge des Carbinols bei 159—160° bei 12 mm destillierte, eine kleine Fraktion den Sdp. 167° zeigte. Diesen Siedepunkt haben wir ausschließlich gefunden. Der von uns dargestellte Kohlenwasserstoff besaß denselben Siedepunkt wie der von Klages, doch erhielten wir nie die von diesem Autor angegebene hohe optische Drehung von $\alpha_D^{15} = 110.2^\circ$, sondern bei vielen Proben die maximale Drehung von $\alpha_D^{15} = 65.36^\circ$.

Es scheint also nicht unmöglich, daß wir einen anderen Kohlenwasserstoff in Händen hatten als Klages.

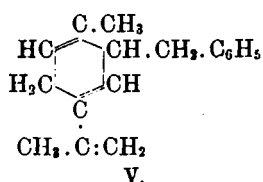
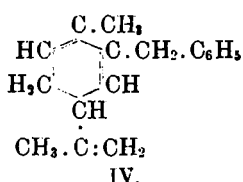
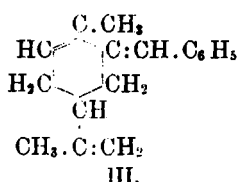
Die Curve der Dispersion ist eine durchaus normale ¹⁾. Bemerkenswert ist, daß die Refraktionswerte des optisch-inaktiven (durch Kochen mit Säure invertierten) Kohlenwasserstoffes praktisch genau dieselben sind, wie für den optisch-aktiven Körper. Im letzteren müssen also 2 doppelte Bindungen wie in dem Benzolderivate liegen. Daraus ergibt sich für den Kohlenwasserstoff die Formel I. Vielleicht besitzt der Kohlenwasserstoff von Klages wegen seiner viel stärkeren optischen Drehung die Formel II, da hier der Phenylrest unmittelbar auf das asymmetrische Kohlenstoffatom einwirkt.



Bei der Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf Carvon entstehen 3 Körper, ein Keton und 2 Kohlenwasserstoffe. Die beiden letzten entstehen nur in sehr geringen Mengen. Da ihre Siedepunkte nahe beieinander liegen, so glauben wir nicht, sie völlig rein in Händen gehabt zu haben. Trotzdem unterscheiden sie sich sehr durch die optische Drehung. Der höher siedende hat ein auffallend hohes Rotationsvermögen, währenddem der niedriger siedende eine sehr kleine Drehung besitzt. Nach ihren Dispersionskurven zu urteilen gehören die beiden Körper optisch zusammen, zeigen aber jedenfalls keine normale Dispersion.

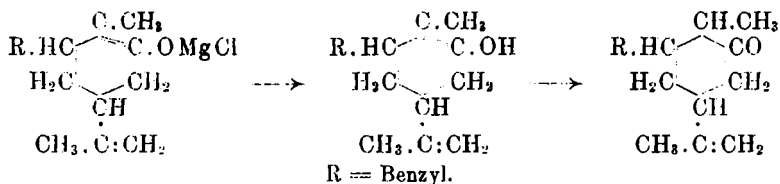
¹⁾ Über die optischen Eigenschaften, besonders über die Dispersion dieser Körper, soll in einer späteren Abhandlung im Zusammenhang mit einer anderen Untersuchung berichtet werden.

Von den 3 hier möglichen Konstitutionsformeln:



scheint uns Formel V für den stark optisch-aktiven Körper am meisten in Betracht zu kommen, wegen der starken Beeinflussung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch die Doppelbindungen. Für den niedriger siedenden Körper käme dann vielleicht Formel III in Betracht.

Das Hauptprodukt der Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf Carvon ist ein Keton. Nach Analogie mit den von Kohler¹⁾ mehrfach bei ungesättigten Ketonen gefundenen Additionen nehmen wir auch hier eine 1.4-Addition an, obgleich uns eine 1.2-Addition als nicht ganz ausgeschlossen erscheint, nachdem Rupe und Jäger²⁾ eine solche beim Citronellal gefunden haben. Die 1.4-Addition erfolgt also folgendermaßen:



Dieses neue Keton, ein Benzyl-dihydrocarvon, ist linksdrehend, weil dariu 2 neue asymmetrische Kohlenstoffatome aufgetreten sind. Die Dispersionskurve des Körpers verläuft zweifellos anormal.

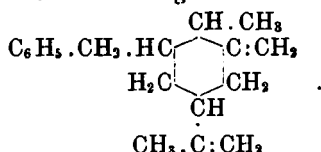
Interessant ist, daß α -Phenyl-äthylbromid sich nicht an die doppelte Bindung anlagert, sondern ein Carbinol liefert, das spontan Wasser verliert und in einen Kohlenwasserstoff übergeht, der optisch-inaktiv, also vermutlich ein Benzolderivat ist. Merkwürdigerweise stimmt die Analyse auf eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel als der gesuchte Kohlenwasserstoff. Nach der Molekulargewichtsbestimmung ist der Körper monomolekular.

Bei der Einwirkung von Grignard-Salzen auf das Benzyl-dihydrocarvon erhält man sekundäre Alkohole, die bei der Behandlung mit Kaliumbisulfat unter Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe übergehen. Der mit Methyl-magnesiumjodid erhaltene

¹⁾ B. 41, 1792 [1908].

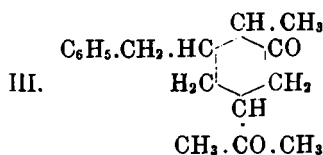
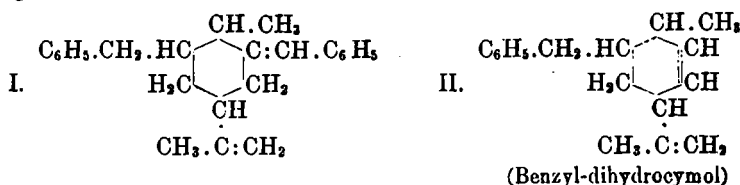
²⁾ A. 402, 149.

Körper zeigt eine beträchtliche Exaltation für die D-Linie ($\Delta E = 0.80$), so daß ihm wohl ziemlich sicher folgende Formel zukommt:



Optisch gehört das mit Methyl- und Propyl-magnesiumjodid erhaltene Produkt zusammen, wie aus dem Verlauf der Dispersionskurve hervorgeht. Die mit Benzyl-magnesiumchlorid und Phenyl-magnesiumbromid erhaltenen Kohlenwasserstoffe zeigen offenbar sehr unregelmäßige Dispersionskurven.

Wir möchten es dahingestellt sein lassen, ob die Körper völlig optisch rein waren; es dürfte verfrüht sein, weitgehende Schlüsse aus ihrem optischen Verhalten zu ziehen. Die starke Exaltation des Refraktionswertes für die D-Linie läßt für das Benzylderivat auf die folgende Formel I schließen:



Behandelt man das Benzyl-dihydrocarvon mit Phosphor-pentachlorid und reduziert das zunächst entstandene Chlorid mit Natrium und Alkohol, so erhält man in recht glatter Reaktion einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff, der voraussichtlich die Formel II besitzt.

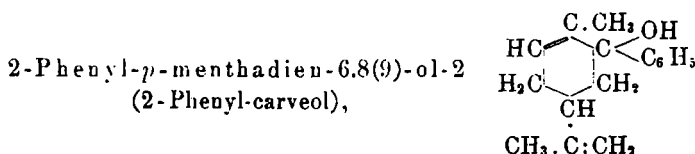
Er besitzt eine charakteristische Dispersionskurve, die man als eine normale bezeichnen kann. Die optische Drehung ist eine verhältnismäßig starke, da 2 Doppelbindungen unmittelbar auf eines der 3 asymmetrischen Kohlenstoffatome einwirken.

Bei der Einwirkung von Ozon auf das Benzyl-dihydrocarvon bildet sich in sehr glatter Reaktion aus dem zunächst entstandenen (nicht untersuchten) Ozonid ein Diketon von der Formel III.

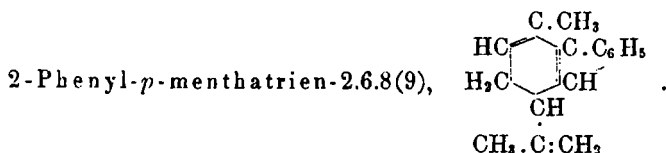
Das gleiche Diketon entsteht auch weniger glatt bei der Behandlung des Benzyl-dihydrocarvons mit Chromsäure oder Kaliumper-

manganat. Die optische Drehung ist bedeutend stärker als die des Benzyl-dihydrocarvons, da eine wirksame Ketongruppe in unmittelbare Nachbarschaft eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms getreten ist. Die Dispersion ist im Gegensatz zum Benzyl-dihydrocarvon eine ganz normale. Das Benzyl-dihydrocarvon ist, wie man sieht, außerordentlich beständig gegen Oxydationsmittel. Eine oxydative Aufspaltung zu niedern Abbauprodukten gelang nicht. Die Kalischmelze lieferte Carvacrol.

Experimenteller Teil.



Zu einer Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, aus 130.6 g Brombenzol und 20 g Magnesiumspänen in 400 ccm absolutem Äther, ließ man 100 g chemisch reines Carvon unter Turbinieren langsam eintropfen und erwärmte nach beendetem Eintragen das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde zum schwachen Sieden des Äthers. Alsdann zersetzte man das Additionsprodukt mit eiskalter Salmiaklösung und trocknete die ätherische Lösung mit Magnesiumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Vakuum destilliert wurde. Das reine 2-Phenyl-carveol siedet unter 10 mm Druck bei 164.5—165.5°¹⁾ und zeigt eine Drehung von $\alpha_D^{15} = +134.5^\circ$. Es ist eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit von schwachem Geruch, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist.



15 g des eben beschriebenen Carbinols wurden mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhielt man jedoch unverändertes Carbinol.

¹⁾ Klages fand den Sdp. 159—160° unter 12 mm; er gibt an, daß ein kleiner Teil den Sdp. 167° zeigte. Vielleicht ist unser Körper mit dieser zweiten Fraktion identisch.

Wir versuchten jetzt die von Rupe und Jäger¹⁾ bei dem 2.6-Dimethylnonen-2-ol-8 ausgearbeitete Methode, indem das Carbinol mit Phosphortribromid zuerst in das entsprechende Bromid verwandelt und aus diesem durch Kochen mit Natriumalkoholat Bromwasserstoff abgespalten werden sollte. Man erhielt aber eine Flüssigkeit, die im Vakuum unter 10 mm Druck bei 148.5—149.5° destillierte, optisch völlig inaktiv war und sich als 2-Phenyl-*p*-cymol erwies.

In einem zweiten Versuch blieb das Carbinol längere Zeit mit der entsprechenden Menge Phosphortribromid stehen, wobei eine Reaktion nicht eintrat. Wir beabsichtigten alsdann das Carbinol mit Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr in das Bromid zu verwandeln. Es gelang uns jedoch in keinem Falle mehr, aus frisch bezogenem Carvon das frühere Carbinol vom Sdp. 164.5—165.5° und einer Drehung von $\alpha_D^{15} = 134.5^\circ$ zu erhalten. Jedesmal, wenn die Destillation des Rohcarbinols vorgenommen wurde, spaltete sich reichlich Wasser ab und das Destillat, das meist bei 155—157° unter 11 mm Druck übergang, zeigte eine Drehung von $\alpha_D^{15} = 25$ bis höchstens 30°, die bei weiteren Destillationen ständig abnahm.

Es sollte nun versucht werden, den Körper nach dem von Klages²⁾ benützten Verfahren darzustellen.

Aus 39 g Brombenzol und 6 g Magnesium in 120 ccm absolutem Äther wurde Phenyl-magnesiumbromid dargestellt. Dazu ließ man unter Turbinieren 30 g Carvon hinzutropfen. Die ätherische Lösung des erhaltenen Additionsproduktes ließ man in die 3-fach berechnete Menge unter 0° abgekühlter 30-proz. Schwefelsäure langsam unter Rühren eintropfen, so daß die Temperatur der Schwefelsäure nie über —2° stieg. Gegen Schluß gab man nochmals die 2-fach berechnete Menge Schwefelsäure zu. Nach beendetem Eintragen wurde die ätherische Lösung von der verdünnten Schwefelsäure abgetrennt, mit Kaliumbicarbonat-Lösung gewaschen und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das unter 10 mm Druck bei 149—150° siedet und eine Drehung von $\alpha_D^{15} = 65.32^\circ$ aufwies. Es besitzt einen schwachen Geruch und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, ausgenommen in Alkohol und Petroläther, in denen es sich schwerer löst.

Bei allen Versuchen, auf diese Weise das 2-Phenyl-*p*-menthatrien zu erhalten, gelang es uns nie eine höhere Drehung als 65.36° zu erreichen, sie wurde bei verschiedenen Portionen erhalten, bei wiederholtem Fraktionieren ging sie langsam zurück.

0.1700 g Sbst.: 0.5690 g CO₂, 0.1300 g H₂O.

C₁₆H₁₈. Ber. C 91.42, H 8.58.

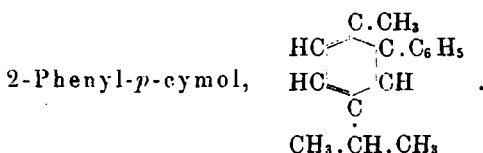
Gef. » 91.28, » 8.55.

¹⁾ A. 402, 165.

²⁾ B. 39, II 2313 [1906].

$$d_4^{20} = 0.9714.$$

Polarisation	C	D	E	F	F C	F-C
α	+ 49.70°	+ 65.36°	+ 81.40	+ 114.98	—	—
$[\alpha]_{20}$	+ 51.16°	+ 67.28°	+ 83.79	+ 118.37	2.31	67.21
$[M]_{20}$	+ 107.44°	+ 141.29°	+ 175.96	+ 248.58	—	—
Refraktion: $n_\alpha = 1.56106$. $n_D = 1.56736$ ¹⁾ . $n_\beta = 1.58273$. $n_\gamma = 1.59686$.						
M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
68.38	68.88	70.02	71.01	1.63	2.62	Ber.
70.01	70.65	72.22	73.64	2.21	3.63	Gef.
+ 1.63	+ 1.77	+ 2.20	+ 2.63	+ 0.58	+ 1.01	ME
+ 0.78	+ 0.84	+ 1.04	+ 1.25	+ 36 %	+ 39 %	ΣE



130 g 2-Phenyl-*p*-menthatrien werden mit 300 g 1-proz. Eisessig-Schwefelsäure 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Man gießt alsdann in Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch, äthert aus und trocknet mit Kaliumcarbonat.

Das reine Cymolderivat siedet unter 14 mm Druck bei 156–157° und bildet eine farblose Flüssigkeit von cymolartigem Geruch, die in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, ausgenommen in Alkohol. Das 2-Phenyl-*p*-cymol ist optisch völlig inaktiv. (Klages²⁾ fand den Sdp. 153–154° unter 14 mm Druck.

Refraktion: $n_\alpha = 1.56149$. $n_D = 1.56764$. $n_\beta = 1.58239$. $n_\gamma = 1.59553$.

$$d_4^{20} = 0.9676.$$

M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
68.38	68.88	70.02	71.01	1.63	2.62	Ber.
70.33	70.96	72.47	73.79	2.14	3.46	Gef.
+ 1.95	+ 2.08	+ 2.45	+ 2.78	+ 0.51	+ 0.84	ME
+ 0.92	+ 0.99	+ 1.16	+ 1.32	+ 31 %	+ 32 %	ΣE

Benzyl-magnesiumchlorid und Carvon.

Man läßt zu 6 g Magnesiumspänen in ca. 120 ccm absolutem Äther 31.6 g Benzylchlorid unter Turbinieren zutropfen. Geht die Reaktion zu heftig, so wird das Reaktionsgefäß von außen gekühlt. Man läßt die Lösung des Benzyl-magnesiumchlorids noch 1 Stunde stehen und tropft dann 30 g Carvon unter Turbinieren zu. Dann erwärmt man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde zum schwachen

¹⁾ Klages fand $n_D^{13.8} = 1.5631$, dabei keinerlei Exaltation, es lag also zweifellos ein anderer Kohlenwasserstoff vor.

²⁾ B. 39, II 2314 [1906].

Sieden des Äthers, zersetzt das Additionsprodukt mit eiskalter Salmiaklösung, trocknet die ätherische Lösung mit Magnesiumsulfat und destilliert den Äther ab. Es hinterbleibt ein dickflüssiges Öl.

Bei der Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf Carvon entstehen (s. oben) 3 Körper.

Die Trennung dieser 3 Körper erfolgt so, daß man das nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Öl in eine Kältemischung stellt und auf diese Weise das fest werdende Keton so gut als möglich ausfriert. Man saugt dann die Verbindung unter guter Eiskühlung ab. Das Filtrat enthält die Kohlenwasserstoffe und beträchtliche Mengen darin gelösten Ketons. Die Trennung dieser Körper erfolgt durch mehrmalige, sehr sorgfältige fraktionierte Destillation.

Bei der Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe ist man vollständig vom Zufall abhängig. Oft tritt bei der Destillation der Rohprodukte (nach vorherigem Ausfrieren des Ketons) ohne jede Veranlassung reichliche Wasserabspaltung ein und die Destillate werden optisch-inaktiv. Es ist daher anzunehmen, daß sich bei der Synthese bisweilen viel Carbinol und wenig oder kein Kohlenwasserstoff bildet, wobei dann jenes bei der Destillation Wasser abspaltet und gleichzeitig zum inaktiven Benzolderivate umgewandelt wird. Findet indessen keine Wasserabspaltung statt, so kann angenommen werden, daß nur Kohlenwasserstoff gebildet wurde. Wie sich aber die Bildung von Carbinol verhindern oder zurückdrängen läßt, konnte durch die zahlreich von uns modifizierten Versuche dennoch nicht entschieden werden.

Kohlenwasserstoff I, $C_{17}H_{30}$ (Sdp. $162-166^\circ$ unter 10 mm Druck).

0.1554 g Sbst.: 0.5178 g CO_2 , 0.1238 g H_2O .

$C_{17}H_{30}$. Ber. C 91.07, H 8.93.

Gef. » 90.87, » 8.99.

Der Kohlenwasserstoff bildet eine farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit von schwachem Geruch. Er ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, ausgenommen in Alkohol und Petroläther.

$$d_4^{20} = 0.9651.$$

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F-C
α	+ 84.16°	+ 112.52°	+ 140.88°	+ 204.12°	—	—
$[\alpha]_{20}$	+ 87.20°	+ 116.59°	+ 145.97°	+ 211.50°	2.42	124.30
$[M]_{20}$	+ 195.33°	+ 261.16°	+ 326.97°	+ 473.76°	—	—

Refraktion: $n_a = 1.55730$, $n_D = 1.56365$, $n_\beta = 1.57870$, $n_\gamma = 1.59242$.

M_a	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
72.98	73.51	74.69	75.72	1.71	2.74	Ber.
74.75	75.45	77.10	78.58	2.35	3.83	Gef.
+ 1.77	+ 1.94	+ 2.41	+ 2.86	+ 0.64	+ 1.09	ME
+ 0.79	+ 0.86	+ 1.07	+ 1.28	+ 37%	+ 40%	SE

Kohlenwasserstoff II, $C_{17}H_{20}$ (Sdp. 169—173° unter 10 mm Druck).

0.1594 g Sbst.: 0.5314 g CO_2 , 0.1292 g H_2O .

$C_{17}H_{20}$. Ber. C 91.07, H 8.93.

Gef. » 90.92, » 9.08.

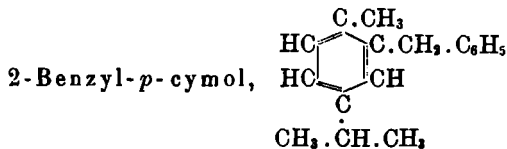
Der Kohlenwasserstoff bildet eine dicke, farblose Flüssigkeit, ebenfalls von schwachem Geruch. Er ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in Alkohol, von dem er nicht in jedem Verhältnis aufgenommen wird.

$$d_4^{20} = 0.9836.$$

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C
α	+ 191.44°	+ 257.60°	+ 322.20°	+ 470.00°	—	—
$[\alpha]_{20}$	+ 194.63°	+ 261.90°	+ 327.58°	+ 479.87°	2.46	285 24
$[M]_{20}$	+ 435.97°	+ 586.66°	+ 733.78°	+ 971.67°	—	—

Refraktion: $\alpha_x = 1.56946$, $n_D = 1.57611$, $n_B = 1.59416$, $n_T = 1.61076$.

M_α	M_D	M_β	M_T	$M_{\beta-\alpha}$	$M_T \alpha$	
72.98	73.51	74.69	75.72	1.71	2.74	Ber.
74.66	75.37	77.29	79.08	2.63	4.37	Gef.
+ 1.68	+ 1.86	+ 2.60	+ 3.31	+ 0.92	+ 1.63	ME
+ 0.75	+ 0.83	+ 1.16	+ 1.48	+ 54%	+ 59%	ΣE



70 g optisch-aktiver Kohlenwasserstoff (Gemisch) werden mit 300 g 1-proz. Eisessig-Schwefelsäure 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Man gießt in Wasser, entfernt die Säure mit Alkali, äthert aus und trocknet die ätherische Lösung. Das reine Cymolderivat siedet unter 12 mm Druck bei 165—167°, ist optisch völlig inaktiv und bildet eine farblose Flüssigkeit von cymolartigem Geruch. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich dagegen in Alkohol.

0.1512 g Sbst.: 0.5056 g CO_2 , 0.1190 g H_2O .

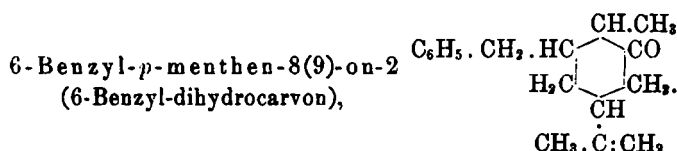
$C_{17}H_{20}$. Ber. C 91.07, H 8.93.

Gef. » 91.19, » 8.83.

Die Refraktionsbestimmung konnte nur für die D-Linie¹⁾ ausgeführt werden. $d_4^{20} = 0.9628$, $n_D^{20} = 1.55638$.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ber. } M_D = 73.50. \\ \text{Gef. } \text{ » } = 74.82. \end{array} \right\} \text{ME} = +1.32. \quad \Sigma E = +0.59.$$

¹⁾ Die Wasserstofflinien lagen über einander.



Dieses Keton bildet sich, wie schon erwähnt, als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Carvon auf Benzyl-magnesiumchlorid. Nach dem Absaugen in der Kälte (s. oben) wird es auf Ton gestrichen. Das Filtrat, das, wie bereits angegeben, die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe neben beträchtlichen Mengen darin gelösten Ketons enthält, wird im Vakuum mehrmals fraktioniert. Der zwischen 180—200° bei 10 mm übergelende Anteil erstarrt beim Abkühlen meist völlig und wird auf Ton abgepreßt. Er ist Keton, das sich nicht durch Krystallisation reinigen läßt.

Das Keton krystallisiert aus Petroläther in prächtigen, weißen, geruch- und geschmacklosen Nadeln, die bei 73° schmelzen und bei 181—184° unter 11 mm Druck sieden. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Alkohol und Petroläther schwerer löslich.

0.1620 g Subst.: 0.5002 g CO₂, 0.1834 g H₂O.

C₁₇H₂₂O. Ber. C 84.29, H 9.09.

Gef. » 84.24, » 9.24.

$d_4^{20} = 0.8887$ (10% Benzollösung).

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C
α	— 1.49°	— 1.82°	— 2.07°	— 2.46°	—	—
$[\alpha]_{20}$	— 16.77°	— 20.48°	— 23.29°	— 27.68°	1.64	10.91
$[M]_{20}$	— 40.58°	— 49.56°	— 56.30°	— 66.99°	—	—

Die Ketonnatur des Körpers wurde nachgewiesen durch die Bildung eines Oxims.

Oxim des 6-Benzyl-*p*-menthen-8(9)-ons-2.

Zu einer Lösung von 10 g Keton (1 Mol.) in 200 ccm Alkohol fügt man eine Lösung von 2.5 g Hydroxylamin-chlorhydrat (1 Mol.) in wenig Wasser, die mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht wurde, und gibt, wenn nötig, noch so viel Alkohol zu, daß eine klare Lösung entsteht. Das Oxim scheidet sich nach ganz kurzer Zeit krystallinisch aus. Man läßt noch 6 Stunden stehen und saugt ab. Aus Alkohol krystallisiert erhält man weiße Nadelchen, die bei 140—141° schmelzen.

0.1556 g Subst.: 7.9 ccm N (17.5°, 740 mm).

C₁₇H₂₂NO. Ber. N 5.48. Gef. N 5.69.

Einwirkung von Semicarbazid auf das 6-Benzyl- p-menthen-8 (9)-on-2.

Mit Semicarbazid entsteht nicht ein Semicarbazon, sondern es wird wahrscheinlich 1 Mol. Semicarbazid an die doppelte Bindung angelagert.

Zu einer Lösung von 1 g Keton in 20 ccm Alkohol fügt man eine Lösung von 1 g Semicarbazid-chlorhydrat in wenig Wasser und gibt noch soviel Alkohol zu, bis eine klare Lösung entsteht. Dazu fügt man 1 g festes Kaliumacetat und läßt 24 Stdn. stehen. Nach Ablauf dieser Zeit gießt man in Wasser, worauf sich ein weißer, flockiger Körper ausscheidet. Er wird abfiltriert und auf Ton getrocknet. Leider gelang es nicht, ihn umzukristallisieren, da der Körper in allen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich ist. Man reinigt ihn daher so, daß man ihn mehrmals in Alkohol löst und mit Wasser fällt.

$C_{18}H_{27}N_3O_2$. Ber. N 13.25. Gef. N 13.53.

Ein zweiter Versuch wurde mit einem noch größeren Überschuß von Semicarbazid-chlorhydrat angesetzt (1 Mol. Keton und 3 Mol. Semicarbazid-chlorhydrat), das Reaktionsgemenge einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann noch 24 Stunden stehen gelassen. Es entstand aber das schon beschriebene Additionsprodukt. Dieses läßt sich durch kurzes Kochen in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure leicht in die Komponenten spalten.

Man versuchte ferner, das Semicarbazid-Additionsprodukt mit Hydroxylamin in das entsprechende Oxim zu verwandeln. Zu einer Lösung von 3 g des Semicarbazids in wenig Alkohol fügt man eine Lösung von 0.65 g Hydroxylamin-chlorhydrat in wenig Wasser, die mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht wurde. Nach kurzer Zeit krystallisiert aus der Lösung ein Körper aus. Man gießt nach ca. 6 Stunden in Wasser, wäscht den ausgeschiedenen Körper aus und trocknet ihn auf Ton. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man feine weiße Nadelchen vom Schmp. 140—141°, also reines Oxim. So wurde also bloß Semicarbazid abgespalten.

Einwirkung von [α -Methyl-benzyl]-magnesiumbromid auf Carvon (Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{20}$).

α -Phenyl- α -brom-äthan, $C_6H_5.CHBr.CH_3$.

Das Phenyl-methyl-carbinol (wasserhelles Öl, Sdp. 91—92° bei 12 mm) läßt sich mit Phosphortribromid leicht in das zugehörige Bromid verwandeln.

In 10 g Carbinol (3 Mol.) werden 16 g Phosphortribromid (2 Mol.) portionsweise eingetragen, wobei starke Erwärmung eintritt. Man taucht daher das das Reaktionsgemisch enthaltende Kölbchen bisweilen in kaltes Wasser ein und erwärmt nach beendetem Eintragen noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad. Man gießt dann in Wasser, wäscht das Bromid mit Kaliumbicarbonat-Lösung, äthert aus und trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium. Das Rohprodukt destilliert im Vakuum unter 10 mm bei 84—86° und bildet eine wasserhelle Flüssigkeit.

Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{20}$.

40 g des Bromids (1 Mol.) werden tropfenweise zu 5.2 g Magnesium in 120 ccm absolutem Äther fließen gelassen. Nach beendetem Eintragen läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und tropft 24 g Carvon (1 Mol.) ein und erwärmt zum Schluß 1 Stunde zum schwachen Sieden des Äthers. Dann zersetzt man wie üblich mit Salmiaklösung, hebt den Äther ab und trocknet die ätherische Lösung. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrt das Rohprodukt teilweise. Es wird abgenutscht und auf Ton abgepreßt. Die flüssigen Rückstände unterwirft man einer Destillation unter vermindertem Druck, wobei aber keine konstant siedende Fraktion erhalten werden konnte. Der feste Körper krystallisiert aus Petroläther in schönen weißen geruch- und geschmacklosen Nadelchen vom Schmp. 127°. Er ist ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien, schwerer in Alkohol und Ligroin. Die Analyse der Verbindung ergab keine auf die Formel des 2-Methylbenzyl-*p*-menthatriens ($C_{18}H_{20}$) stimmenden Resultate, sondern stimmte stets auf eine Formel mit 2 Wasserstoffatomen weniger ($C_{18}H_{18}$).

0.1534 g Sbst.: 0.5142 g CO_2 , 0.1165 g H_2O .

$C_{18}H_{20}$. Ber. C 91.53, H 8.47.
Gef. » 91.42, » 8.52.

Die Substanz wurde mehrere Male aus Petroläther krystallisiert, veränderte den Schmelzpunkt jedoch schon nach der zweiten Krystallisation nicht mehr. Der Schmelzpunkt ist glatt bei 127°.

Auch wenn man statt 1 Mol. 2 Mol. Magnesiumverbindung auf 1 Mol. Carvon anwendet, entsteht der gleiche, eben beschriebene Körper $C_{18}H_{20}$.

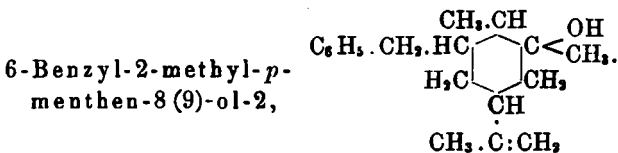
Bestimmung des Molekulargewichts kryoskopisch.

0.2093 g Sbst. ergaben in 16.71 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.308°. Depression = 0.308°.

$C_{18}H_{20}$. Mol.-Gew. Ber. 236. Gef. 204.

Die Verbindung ist also monomolekular.

Die Substanz wurde noch in 10-prozentiger Benzollösung polarisiert und erwies sich als optisch inaktiv. Eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde durch eine Benzollösung der Substanz nicht entfärbt.



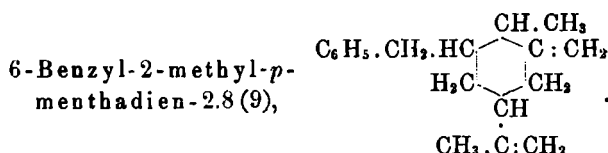
Aus 21.3 g Jodmethyl und 3.6 g Magnesium in 120 ccm absolutem Äther wird Methylmagnesiumjodid dargestellt. In die ätherische Lösung läßt man 30 g 6-Benzyl-*p*-menthen-8(9)-ol-2 in 100 ccm absolutem Äther gelöst eintropfen. Die ätherische Lösung des Methylmagnesiumjodids kommt in leichtes Sieden. Nach beendetem Eintragen erwärmt man noch 1 Stunde und zersetzt das Additionsprodukt mit eiskalter Salmiaklösung. Man trennt die ätherische Lösung vom

Wasser ab und trocknet sie. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein ziemlich dickflüssiges Öl, das im Vakuum unter 10 mm Druck bei 188—190° destilliert. Man erhält so eine fast geruchlose, farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit.

0.1758 g Sbst.: 0.5392 g CO₂, 0.1604 g H₂O.

C₁₈H₂₆O. Ber. C 83.75, H 10.07.

Gef. » 83.66, » 10.21.



Um aus dem eben beschriebenen Carbinol Wasser abzuspalten, wurden Versuche mit Acetanhydrid und Ameisensäure gemacht, die nicht zum Ziel führten. Ebenso mißlang die Umwandlung des Carbinols mit Phosphortribromid in ein Bromprodukt mit nachfolgender Abspaltung von Bromwasserstoff vermittels Natriumalkoholats. Es bildet sich hierbei vorzugsweise der Ester der phosphorigen Säure. Die beste Methode war in diesem Falle unstreitig die Anwendung von Kaliumbisulfat.

17 g des Carbinols werden mit 17 g fein zerriebenem Kaliumbisulfat 5 Stunden im Wasserstoffstrom im Ölbad auf 200—210° erhitzt. Während des Erhitzens wird Wasser abgespalten; es entweicht zum Teil als Wasserdampf, zum Teil wird es in Form von Tropfen aus dem Erhitzungsgefäß herausgeschleudert. Jetzt gießt man die Schmelze in Wasser, äthert aus und trocknet den Äther mit Kaliumcarbonat. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein ziemlich leichtflüssiges Öl, das im Vakuum destilliert wird.

Der Siedepunkt des reinen Kohlenwasserstoffes liegt unter 11 mm Druck bei 169—172°. Er bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Geruch der höheren Kohlenwasserstoffe. Sein Geschmack ist unangenehm. Er ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol.

0.1503 g Sbst.: 0.4954 g CO₂, 0.1312 g H₂O.

C₁₈H₂₄. Ber. C 90.00, H 10.00.

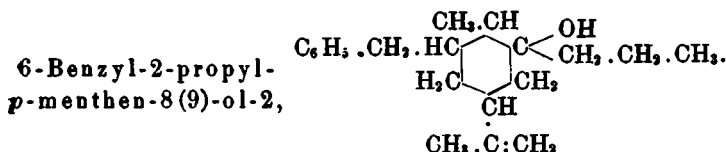
Gef. » 89.89, » 9.79.

$d_4^{20} = 0.8832$ (10 % Benzollösung).

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C
α	— 0.56°	— 0.66°	— 0.75°	— 0.89°	—	—
$[\alpha]_{20}$	— 6.34	— 7.25	— 8.49	— 10.08	1.59	3.74
$[M]_{20}$	— 15.22	— 17.40	— 20.38	— 24.19	—	—

Die Refraktionsbestimmung konnte nur für die D-Linie¹⁾ ausgeführt werden. $d_4^{20} = 0.9456$, $n_D^{20} = 1.54718$.

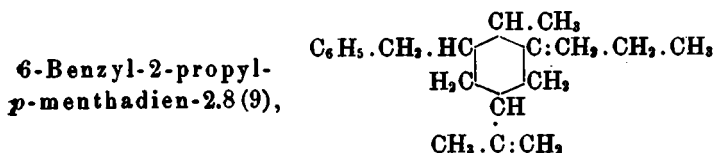
Ber. $M_D = 78.59$
Gef. $M_D = 80.51$ } $ME = + 1.92$, $\Sigma E = + 0.80$.



Diese Verbindung entsteht auf genau dieselbe Weise wie das Methylderivat. Angewandt wurden 19 g Propylbromid und 3.6 g Magnesium in 120 ccm Äther. Darauf läßt man 30 g des Ketons in 100 ccm absolutem Äther einwirken. Dieses Carbinol bildet wie das Methylderivat eine farblose, viscose, fast geruchlose Flüssigkeit, die im Vakuum unter 10 mm Druck bei 204—206° destilliert.

0.1600 g Sbst.: 0.4915 g CO_2 , 0.1515 g H_2O .

$C_{20}H_{30}O$. Ber. C 83.92, H 10.49.
Gef. » 83.77, » 10.61.



Die Verbindung entsteht analog dem Methylderivate bei 5-stündigem Erhitzen des Carbinols mit gleichen Teilen Kaliumbisulfat im Wasserstoffstrom auf 200—210°. Der Siedepunkt des reinen Kohlenwasserstoffs liegt unter 13 mm Druck bei 183—186°. Der Körper bildet eine schwach gelbliche, ziemlich dicke Flüssigkeit vom Geruch der höheren Kohlenwasserstoffe. Sein Geschmack ist unangenehm und ähnlich demjenigen des Methylderivats. Er ist leicht löslich in den üblichen Solvenzien.

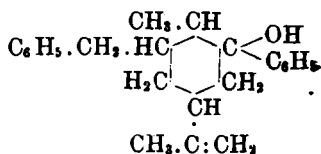
0.1504 g Sbst.: 0.4926 g CO_2 , 0.1376 g H_2O .

$C_{20}H_{28}$. Ber. C 89.55, H 10.45.
Gef. » 89.33, » 10.26.

$d_4^{20} = 0.8832$ (10% Benzollösung).

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C
α	— 0.90°	— 1 10°	— 1.22°	— 1.45°	—	—
$[\alpha]_{20}$	— 10.19°	— 13.36°	— 13 81°	— 16.42°	1.61	6.23
$[M]_{20}$	— 27.31°	— 35.80°	— 37.01°	— 44.01°	—	—

¹⁾ Die Wasserstofflinien lagen übereinander.

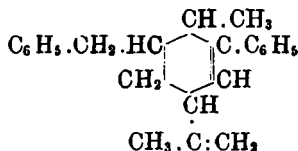
6-Benzyl-2-phenyl-*p*-menthen-8(9)-ol-2,

Auf Phenyl-magnesiumbromid aus 23.8 g Brombenzol und 3.6 g Magnesium in 120 ccm Äther läßt man 30 g 6-Benzyl-*p*-menthen-8(9)-on-2 in 100 ccm Äther einwirken. Das Rohprodukt wird fest, kann aber im Vakuum destilliert werden und siedet unter 13 mm Druck bei 230—240°. Nach etwa 3-maligem Krystallisieren aus verdünntem Alkohol ist das Präparat rein. Es bildet geruchlose weiße Nadelchen vom Schmp. 77°. Der Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Ligroin.

0.1500 g Sbst.: 0.4747 g CO₂, 0.1182 g H₂O.

C₂₃H₃₀O. Ber. C 86.25, H 8.75.

Gef. » 86.32, » 8.82.

6-Benzyl-2-phenyl-*p*-menthadien-2.8(9),

Die Darstellung dieses Körpers gelingt nach dem oben beschriebenen Verfahren vermittels Kaliumbisisulfats. Der Siedepunkt des reinen Kohlenwasserstoffs liegt unter 13 mm Druck bei 234—237°. Er stellt eine gelbe, sehr zähe Flüssigkeit vom Geruch der höheren Kohlenwasserstoffe dar. Sein Geschmack ist ebenfalls unangenehm. Er ist ziemlich leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, schwerer in Alkohol.

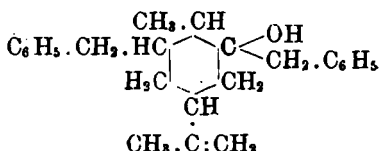
0.1506 g Sbst.: 0.5059 g CO₂, 0.1128 g H₂O.

C₂₃H₃₆. Ber. C 91.39, H 8.61.

Gef. » 91.61, » 8.39.

$d_4^{20} = 0.8897$ (10% Benzollösung).

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F - C
α	— 4.84°	— 6.54°	— 8.21°	— 12.01°	—	—
$[\alpha]_{20}$	— 54.40°	— 73.51°	— 92.28°	— 134.99°	2.48	80.59
$[M]_{20}$	— 163.29°	— 222.00°	— 278.67°	— 407.67°	—	—

6-Benzyl-2-benzyl-*p*-menthen-8(9)-ol-2,

Aus 19.4 g Benzylchlorid und 3.6 g Magnesium in 120 ccm Äther stellte man Benzyl-magnesiumchlorid dar; dazu ließ man 30 g 6-Ben-

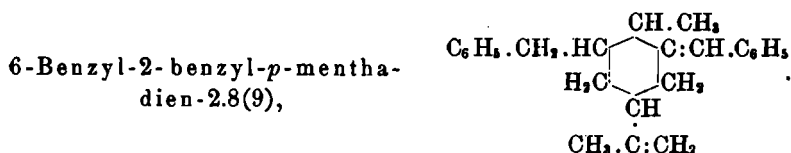
zyl-*p*-menthen-8(9)-on-2 in 100 ccm Äther unter Turbinieren hinzutropfen. Das Rohprodukt wurde fest, es war gut aus verdünntem Alkohol krystallisierbar. Es bildet hübsche, weiße, geruchlose Nadelchen vom Schmp. 87°. Das Carbinol ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer löslich ist es in Alkohol und Ligroin.

0.1500 g Sbst.: 0.4745 g CO₂, 0.1237 g H₂O.

C₂₄H₃₀O. Ber. C 86.23, H 8.99.

Gef. » 86.28, » 9.13.

Es mußte noch untersucht werden, ob man durch Einwirkung von 2 Mol. Benzyl-magnesiumchlorid auf 1 Mol. Carvon direkt zu dem 6-Benzyl-2-benzyl-*p*-menthen-8(9)-ol-2 gelangen kann. Läßt man 2 Mol. Benzyl-magnesiumchlorid auf 1 Mol. Carvon einwirken, so geht die Reaktion nicht einheitlich unter Bildung von Carbinol vor sich, sondern es entsteht ein Gemisch des oben beschriebenen Ketones mit dem Carbinol, das aus diesem und Benzyl-magnesiumchlorid gebildet wird.



Der Körper wurde ganz wie die übrigen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe dargestellt, durch Erhitzen des entsprechenden Carbinols mit Kaliumbisulfat. Der Siedepunkt des reinen Kohlenwasserstoffs liegt unter 11 mm Druck bei 232—235°. Er bildet zunächst eine farblose, sehr dicke viscose Flüssigkeit; bei längerem Stehen krystallisiert er in feinen glänzenden Nadelchen aus der Flüssigkeit aus. Diese haben einen sehr niedrigen Schmelzpunkt und ließen sich nicht umkrystallisieren, weil zu leicht löslich. Der Kohlenwasserstoff besitzt den Geruch der höheren Kohlenwasserstoffe und einen unangenehmen brennenden Geschmack. Er ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Alkohol.

0.1519 g Sbst.: 0.5039 g CO₂, 0.1181 g H₂O.

C₂₄H₂₈. Ber. C 91.14, H 8.86.

Gef. » 91.07, » 8.71.

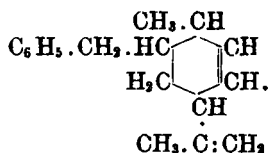
$d_4^{20} = 0.8891$ (10% Benzollösung).

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C
α	+ 0.37°	+ 0.66°	+ 1.00°	+ 1.96°	—	—
$[\alpha]_{20}$	+ 4.16°	+ 7.42°	+ 11.25°	+ 22.04°	5.30	17.88
$[M]_{20}$	+ 13.15°	+ 23.45°	+ 35.55°	+ 69.65°	—	—

Die Refraktionsbestimmung konnte nur für die D-Linie¹⁾ ausgeführt werden. $d_4^{20} = 1.0015$. $n_D^{20} = 1.58159$.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ber. } M_D = 102.7. \\ \text{Gef. } \quad = 105.2. \end{array} \right\} \text{ME} = + 2.5. \quad \Sigma E = + 0.8.$$

6-Benzyl-*p*-menthadien-2.8(9),



In 10 g 6-Benzyl-*p*-menthen-8(9)-on-2 (1 Mol.) werden 8.6 g pulverisiertes Phosphorpentachlorid (1 Mol.) eingetragen. Die beiden Substanzen verflüssigen sich allmählich unter Erwärmen, so daß man genötigt ist, mit Wasser zu kühlen. Ist keine Temperaturerhöhung mehr zu bemerken, so erwärmt man noch so lange auf dem Wasserbade, bis alles Phosphorpentachlorid gelöst ist. Nun gießt man in Wasser, um das Phosphoroxychlorid zu zerstören, äthert aus und destilliert den Äther ab. Das entstandene Chlorid wird nicht weiter gereinigt, sondern direkt mit Natrium und Alkohol reduziert. Man löst zu dem Zweck das Produkt in 150 ccm Alkohol und trägt portionsweise kleine Stücke Natrium, im ganzen 16 g, ein. Nach beendetem Eintragen erwärmt man noch so lange auf dem Wasserbade am Rückfluß, bis alles Natrium gelöst ist. Man gießt sodann in Wasser, äthert die alkalische Flüssigkeit gut aus und trocknet den Äther mit geglühtem Magnesiumsulfat. Das Rohprodukt enthält noch Spuren von Halogen, man destilliert deswegen über Natrium. Die Substanz geht völlig halogenfrei bei 167—169° unter 14 mm Druck über. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit und besitzt den Geruch der höheren Kohlenwasserstoffe. Sie hat einen an Petroläther erinnernden Geschmack und ist leicht löslich in den organischen Solvenzien.

0.1518 g Sbst.: 0.5016 g CO₂, 0.1340 g H₂O.

C₁₇H₂₂. Ber. C 90.27, H 9.72.

Gef. » 90.12, » 9.89.

$d_4^{20} = 0.8850$ (10% Benzollösung).

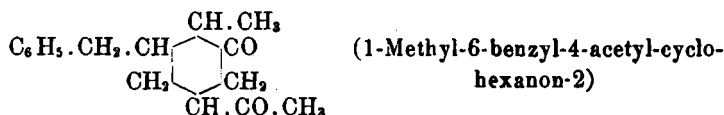
Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C
α	— 4.96°	— 6.35°	— 7.64°	— 10.21°	—	—
$[\alpha]_{20}$	— 56.05°	— 71.76°	— 86.33°	— 115.37°	2.06	59.32
$[M]_{20}$	— 126.67°	— 162.18°	— 195.11°	— 260.74°	—	—

¹⁾ Die Wasserstofflinien liegen nebeneinander.

Einwirkung von Ozon auf das 6-Benzyl-*p*-menthen-8(9)-on-2, Diketon.

10 g Keton werden in ca. 150 ccm Eisessig gelöst und ca. 4 Stunden ein Strom von Ozon durchgeleitet, dann wird von einer Probe der Mischung kein Brom mehr entfärbt. Man gießt die Lösung in Wasser und destilliert die Hauptmenge des Eisessigs mit Wasserdampf ab. Dabei tritt ein intensiver Formaldehydgeruch auf. Das wäßrige Destillat enthält außer Essigsäure keine mit Wasserdampf flüchtigen Produkte. Kühlt man sodann den Kolbenrückstand ab, so erstarrt das darin befindliche Öl vollständig. Man filtriert ab und krystallisiert mehrmals aus Alkohol um. So erhält man einen in kleinen weißen, heliotropartig riechenden, geschmacklosen Nadelchen krystallisierenden Körper vom Schmp. 78°. Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, schwerer in Alkohol. Das Präparat kann auch im Vakuum destilliert werden und siedet unter 12 mm Druck bei 214–220°. Um das Destillat zur Krystallisation zu bringen, muß man es mit Alkohol anreiben. Das von dem erstarrten Öl abgetrennte, wäßrige Destillat enthält keine weiteren Körper.

Durch die Analyse, sowie auch durch die Bildung eines Dioxims wird die Formel eines Diketons:



bestätigt.

0.1593 g Sbst: 0.4610 g CO₂, 0.1182 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.69, H 8.19.

Gef. » 78.92, » 8.23.

$d_4^{20} = 0.8769$ (10% Benzollösung).

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F-C
α	— 6.60°	— 8.46°	— 10.16°	— 13.54°	—	—
$[\alpha]_{20}$	— 75.26°	— 96.48°	— 115.86°	— 154.41°	2.05	79.1
$[M]_{20}$	— 183.63°	— 235.41°	— 282.69°	— 376.76°	—	—

Das Diketon reagiert auch mit Grignard-Salzen, doch wurden die Versuche nicht weiter verfolgt.

Dioxim des 1-Methyl-6-benzyl-4-acetyl-cyclohexanons-2.

2 g Diketon werden in wenig Alkohol gelöst. Dazu gibt man eine wäßrige Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung, die mit Natronlauge schwach alkalisch

gemacht worden war. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der Lösung Kryställchen aus, die nach 24-stündigem Stehen abfiltriert werden. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man eine in weißen Nadelchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 195—196°.

$C_{16}H_{22}N_2O_2$. Ber. N 10.22. Gef. N 9.98.

Oxydation des 6-Benzyl-*p*-menthen-8(9)-ons-2
mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Oxydiert man 1 Mol. Keton mit 2 Mol. Chromsäureanhydrid derart, daß man in die eisessigsäure Lösung des Ketons portionsweise eine eisessigsäure Lösung von Chromtrioxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbade einträgt, so erhält man zum Schluß beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser ein Gemenge von Diketon und unverändertem Monoketon. Oxydiert man energischer, indem man auf 1 Mol. Keton 6 Mol. Chromtrioxyd nimmt, so gelingt es, neben viel gebildetem Diketon allerdings nur äußerst geringe Mengen saurer Anteile zu erhalten. Destilliert man diese im Vakuum, so gehen niedere Fettsäuren, nach dem Geruch zu urteilen, Butter- oder Valeriansäure, weg und es destillieren unter 12 mm Druck bei 140° sehr geringe Mengen einer krystallinischen Substanz, jedoch viel zu wenig, um damit eine Untersuchung vornehmen zu können.

Oxydation des 6-Benzyl-*p*-menthen-8(9)-ons-2
mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung.

5 g Keton werden in 100 ccm Aceton gelöst und portionsweise mit so viel pulverisiertem Kaliumpermanganat versetzt, bis die rote Farbe auch bei längerem Schütteln auf der Maschine bestehen bleibt. So waren im ganzen 13 g nötig. Der Überschuß des Oxydationsmittels wird mit wenig Natriumbisulfid entfernt, vom Braunstein abfiltriert und das Aceton auf dem Wasserbade verjagt. Es entstand dabei nur Diketon (durch den Schmelzpunkt identifiziert).

Oxydation des 6-Benzyl-*p*-menthen-8(9)-ons-2
mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.27.

10 g Keton werden so lange mit 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.27) auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Öl mehr zu sehen ist und sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln. Man vertreibt den Überschuß der Salpetersäure auf dem Wasserbade nach Verdünnen mit Wasser, wobei eine gelbe, nicht krystallisierbare Schmiere hinterbleibt. Versuche, die entstandene Säure durch Überführen in ein Salz zu reinigen, schlugen ebenfalls fehl.

Einwirkung von Natriumhypobromit auf das
1-Methyl-6-benzyl-4-acetyl-cyclohexanon-2.

10 g Diketon (1 Mol.) werden in 200 ccm Äther gelöst. Dazu fügt man eine Lösung von 10 g Natriumhydroxyd und 18 g Brom in 300 ccm Wasser (3 Mol. NaOBr). Man schüttelt einen halben Tag, nach welcher Zeit die Umsetzung beendet ist, da alles Natriumhypobromit verbraucht ist. Man

schüttelt mit Äther aus; in diesen geht eine in Alkali unlösliche, stark halogenhaltige Schmiere, die noch durch weitere Einwirkung von Natriumhypobromit nicht mehr verändert wird.

Die wäßrige, alkalische Lösung wird auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Es hinterbleiben geringe Mengen eines dunkelbraunen, fast halogenfreien, in Soda leicht löslichen Körpers, der zweifellos eine Säure ist, die sich mit Alkohol und Salzsäure leicht verestern läßt.

Es wurden auch Versuche in der Richtung angestellt, daß man das Keton, statt in Äther zu lösen, einfach in wäßriger Suspension oder in Tetrachlorkohlenstoff mit Natriumhypobromit schüttelte, aber ohne Erfolg.

Daß bei dieser Art zu arbeiten nur geringe Mengen Oxydationsprodukte entstehen, rührt zweifellos davon her, daß das Keton in Wasser unlöslich ist und deshalb von Hypobromit nur sehr wenig angegriffen wird; wegen der langen Dauer des Schüttelns wirkt das Reagens bromierend auf den Körper ein.

Kalischmelze des 6-Benzyl-*p*-menthen-8(9)-ons-2.

10 g Keton werden portionsweise unter gutem Rühren in 50 g geschmolzenes und auf 200—210° erhitztes Kaliumhydroxyd eingetragen, wobei lebhafte Reaktion unter Aufschäumen erfolgt. Nach beendetem Eintragen löst man die Schmelze in Wasser, wobei geringe Mengen ungelöst bleiben. Diese werden der wäßrigen Lösung durch Ausäthern entzogen und können nach erfolgter Reinigung als unverändertes Keton identifiziert werden. Dieses unvollständige In-Reaktion-treten des Ketons erklärt sich leicht dadurch, daß der Körper auf dem geschmolzenen Kali schwimmt und durch Rühren nicht vollständig mit jenem vermischt werden kann. Die alkalische, braun gefärbte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein stark nach Carvacrol riechendes Öl, das man im Vakuum destilliert. Dieses siedet unter 15 mm Druck bei 122—126°, zeigt somit den Siedepunkt des Carvacrols. In guter Ausbeute entstand daraus das Nitroso-carvacrol vom Schmp. 153°.

Nimmt man die Kalischmelze bei 150° vor, so erhält man fast nur unverändertes Keton neben sehr wenig Carvacrol.