

Citronellols, Geraniols und Reuniols decken sich fast. Da auch die chemischen Ergebnisse darauf hinweisen, daß die Lage des Alkyls bei allen drei hydrierten Stoffen die gleiche ist, so müssen die hydrierten Alkohole das 2.6-Dimethyl-octanol-8 darstellen.

Im Hinblick auf die jetzt vorliegenden chemischen und optischen Ergebnisse dürfte das Reuniol endgültig aus der Literatur zu streichen sein, da es zweifelsohne ein Gemisch von Citronellol und Geraniol darstellt.

Zum Schluß seien noch die Konstanten des untersuchten Citronellols und Geraniols, sowie ihrer Derivate in der Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI.

Name der Verbindung	d_{15}	α_D^{20}	Sdp.	Druck
Citronellol aus Java-Citronellöl	0.8612	2° 16'	112.5°	8 mm
Citronellol aus Citronellal	0.8600	4° 5'	113.2°	8 »
Citronellol-acetat	0.8902	2° 6'	117.3°	14 »
<i>cyclo</i> -Citronellol	0.9023	2° 30'	97—101°	8 1/2 »
<i>cyclo</i> -Citronellol-acetat	0.9111	2° 31'	108—111°	19 »
Dihydro-citronellol	0.8565	—	113.5°	15 »
Geraniol	0.8836	—	108.2°	9 »
Geraniol-acetat	0.9123	—	127.8°	14 »
<i>cyclo</i> -Geraniol	0.9462	—	96—98°	11 »
<i>cyclo</i> -Geraniol-acetat	0.9432	—	103—107°	20 »
Tetrahydro-geraniol	0.8621	—	116—117.5°	14.5 »

Für die Überlassung der Ausgangspräparate für diese und nachstehende Arbeit bin ich der Liebenswürdigkeit der Firma Heine & Co., A.-G., Leipzig, zu vielfachem Dank verpflichtet.

Leipzig, im Februar 1921.

172. Arno Müller: Über Benzal-carvon.

(Eingegangen am 11. Februar 1921.)

In der Reihe der Benzylidenverbindungen der Terpenketone: Dihydro-carvon¹⁾, Carvenon²⁾, Tetrahydro-carvon³⁾, Eucarvon⁴⁾, Pulegon⁵⁾ und Menthon⁶⁾ fehlte bisher noch das normale Kondensationsprodukt des Carvons. Im Interesse der direkten Synthese des Benzyl-dihydrocarveols aus Carvon, das bislang nur auf einem Umwege aus Benzal-dihydrocarvon von O. Wallach⁷⁾ erhalten wurde, habe ich erfolgreich Versuche zur Gewinnung des Benzal-carvons gemacht.

¹⁾ A. 305, 268, 275. ²⁾ A. 305, 271, 275. ³⁾ A. 305, 266, 275.

⁴⁾ A. 305, 242, 275; B. 29, 1600 [1896].

⁵⁾ A. 305, 267; B. 29, 1600 [1896]. ⁶⁾ A. 305, 261; B. 29, 1600 [1896].

⁷⁾ Terpene und Campher, 1909, S. 367.

Schon O. Wallach¹⁾ hat vergeblich versucht, die Benzylidenverbindung des Carvons durch die üblichen Kondensationsreaktionen der Untersuchung zugänglich zu machen. Die Verschmelzung beider Komponenten verläuft wohl leicht; aber das Produkt ist dunkel gefärbt und amorph.

Es ist bemerkenswert, daß von den acyclischen Ketonen aufwärts über die einfachen cyclischen Ketone (Pentanone, Hexanone usw.) bis schließlich zu den mehr oder weniger komplizierten Terpenketonen der Kondensation des öfteren ein beharrlicher Widerstand entgegengesetzt wird.

Kann man bei den eben genannten ersten beiden Gruppen noch die übliche Alkali-Kondensation fast restlos durchführen, so läßt diese Art der Darstellung bei den Terpenketonen viel zu wünschen übrig, ja, wird ganz hinfällig und zwingt so zur Ersinnung neuer Kondensationsmittel. Ein Beispiel dafür bietet das Menthon²⁾, das mit Benzaldehyd und Salzsäure zur Reaktion gebracht wird. Es bildet sich zunächst das Chlorwasserstoff-Anlagerungsprodukt des Benzalmenthons, das durch Behandeln mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung leicht in das gewünschte Benzylidenmenthon überzuführen ist. Es ist mir nun gelungen, nicht nur die Benzylidenverbindung des Carvons herzustellen, sondern auch zwei isomere Formen zu erhalten.

Die Kondensation gelang mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge. Es ist dies um so bemerkenswerter, weil diese Art der Verschmelzung bisher immer zu amorphen Verbindungen geführt hat³⁾. Die Einhaltung einer bestimmten Temperatur, Konzentration usw. gestattet nicht nur die Gewinnung von Benzalcarvon, sondern erlaubt auch einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion. So zeigen die höher siedenden Fraktionen bis zum festen Kondensationsprodukt, das schon O. Wallach in den Händen hatte, eine regelrechte Abnahme und Umkehrung der spez. Drehung, sowie eine bedeutende Abnahme des Molekulargewichts, wie aus den Tabellen II und III zu ersehen ist.

Das zunächst erhaltene dickflüssige Benzalcarvon scheidet nach mehrwöchigem Stehen einen krystallinischen Körper aus, der als ein Isomeres der flüssigen Benzalverbindung erkannt wurde. Die flüssige Form möge als α -, das feste Isomere als β -Benzalcarvon bezeichnet werden. Bereits beim Carvon ist die Reaktionsfähigkeit der Car-

¹⁾ A. 305, 274; B. 29, 1600 [1896].

²⁾ A. 305, 261; B. 29, 1600 [1896].

³⁾ Vielleicht dürfte unter Aufspaltung des Ringes ein gleichzeitiger zerstörender Einfluß auf das intermediär gebildete Benzalcarvon durch das Alkali stattfinden.

bonylgruppe gegenüber Hydroxylamin und Semicarbazid bekanntlich gering, und durch Eintritt des Benzalrestes scheint die sterische Hinderung für die Bildung funktioneller Derivate eine vollkommene geworden zu sein. Jedenfalls war es nicht möglich, von beiden Formen ein Oxim oder Semicarbazon zu erhalten.

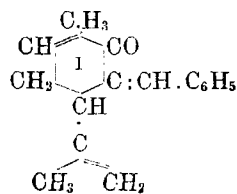
Interessanter ist die Anlagerung von Chlorwasserstoff, die beim α -Benzal-carvon möglich ist, während sie bei der β -Form noch nicht beobachtet werden konnte. Das HCl-Additionsprodukt des α -Benzal-carvons hat nicht nur präparatives Interesse, sondern es erlaubt auch einen Einblick in den Isomerisationsmechanismus Carvon-Caryacrol. In einer späteren Arbeit hoffe ich, ausführlicher darüber zu berichten.

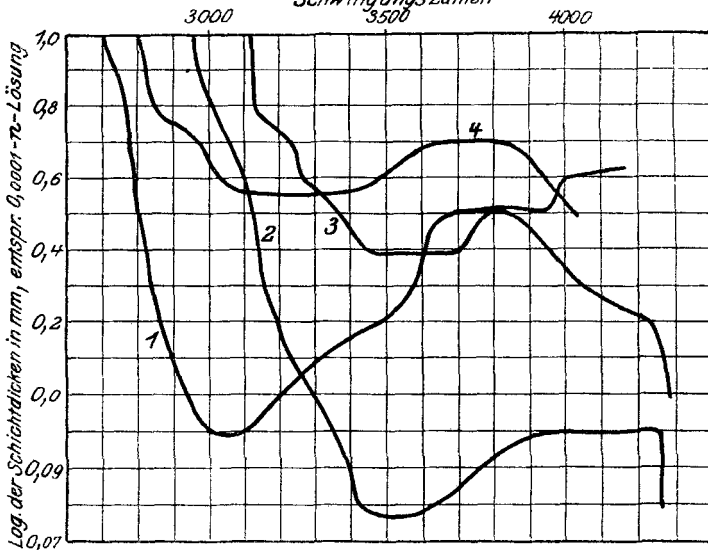
Die nächste Frage ist die der Konstitution: Oxydation der beiden Formen in wäßrig-acetonischer Lösung mit Kaliumpermanganat führte in beiden Fällen in der Hauptsache zur Benzoesäure und wenig nach Anisaldehyd riechendem Öl, dessen Identifizierung noch nicht möglich war. Bessere Aufschlüsse gab die Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung. Aus beiden Isomeren konnte Benzyl-dihydrocarveol erhalten werden, dessen Phenyl-urethan die gleichen Eigenschaften besaß, wie das Derivat eines Benzyl-dihydrocarveols, welches durch Reduktion von Benzal-dihydrocarvon nach der Methode von O. Wallach erhalten wurde.

Es war nun von Interesse, mit Hilfe der in der vorangehenden Arbeit benutzten Ultraviolett-Absorptionsmethode einen Einblick in die Konstitution der α - und β -Formen zu bekommen. Zu diesem Zweck wurden $1/10000$ -Lösungen von Benzal-dihydrocarvon und Benzal-menthon mit gleichnormalen Lösungen von α - und β -Benzal-carvon photographisch im Ultraviolett aufgenommen und die Absorptionskurven mit einander verglichen.

Aus Tafel I auf S. 1474 ist ersichtlich, daß einerseits die Kurven des β -Benzal-carvons und Benzal-menthons und andererseits die des α -Benzal-carvons und Benzal-dihydrocarvons im wesentlichen die gleichen sind, d. h.: β -Benzal-carvon und Benzal-menthon müssen bezüglich der Lage des Benzalrestes gleich konstituiert sein, während α -Benzal-carvon und das Benzal-dihydrocarvon untereinander ähnlich absorbieren.

Fassen wir die Resultate zusammen, so darf man sagen, daß das β -Benzal-carvon mit Sicherheit die Formel I. haben wird, während die Frage nach der Konstitution für α -Benzal-carvon noch einstweilen unentschieden bleiben muß, da es nicht ausgeschlossen scheint, daß vom Benzal-dihydrocarvon eine zweite Form existieren kann. Fragt man sich dann noch: Liegen bei der Darstellung schon von vornherein die beiden Formen vor oder tritt erst



Tafel I.
Schwingungszahlen

1. β -Benzal-carvon, 2. Benzal-menthon,
3. Benzal-dihydro-carvon, 4. α -Benzal-carvon,
sämtlich in Alkohol.

eine Umwandlung der labilen in die stabile ein, so wird darüber eventuell die optische Drehung Aufschluß zu geben vermögen. Die spez. Drehung des β -Benzal-carvons ist so groß, daß sie den Wert des Roh-Benzal-carvons stärker beeinflussen müßte, das ist aber nicht der Fall. Ferner wurde beobachtet, daß gasförmige Chlorwasserstoffsäure die Abscheidung der festen Form begünstigt. Dieser anscheinend katalytische Einfluß auf die Umwandlung einer stereoisomeren Form in die andere ist bereits bekannt. Ferner ist noch anzuführen, daß das α -Benzal-carvon labiler ist als das β -Isomere, und schließlich noch auf die interessante Beobachtung hinzuweisen, daß α - und β -Benzal-carvon sich durch einen außergewöhnlich hohen Wert für $[\alpha]_D$ auszeichnen und in ihrer gegensätzlichen Veränderung der Polarisationssebene der Auffassung der Antipoden entsprechen.

Nach meinen Messungen liegen die Werte des $[\alpha]_D$ für α -Benzal-carvon bei $+152.5^\circ$ ¹⁾, für das β -Isomere bei -815° und für das Benzal-dihydrocarvon bei $+376^\circ$. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Messungen am Carvon ($+59.5^\circ$) und mit denen am Dihydrocarvon ($+16.18^\circ$), so ist die Steigerung des $[\alpha]_D$ bei der Einführung des Benzalrestes überraschend groß. Die beiden isomeren Benzal-carvone und das Benzal-dihydrocarvon bilden ein schönes Beispiel da-

¹⁾ Mit Vorbehalt bezüglich der Reinheit des betreffenden Präparates.

für, daß bei der Anlagerung aliphatischer oder aromatischer Radikale an den aktiven Kern (also durch Häufung der Doppelbindungen) eine bedeutende Steigerung von $[\alpha]_D$ erzielt wird.

A. Haller¹⁾ hat dies bereits in einer Arbeit über Benzyliden- β -methyl-cyclohexanon ($[\alpha]_D = -152^\circ$), Anisyliden- β -methyl-cyclohexanon ($[\alpha]_D = -225^\circ$), Dianisyliden- β -methyl-cyclohexanon und Cuminylden- β -methyl-cyclohexanon gezeigt. Eine Erhöhung des Drehungsvermögens zeigen auch Methylen-campher, Formyl-campher, Benzoylcampher, ferner das Anilid und Methyl-anilid des Formyl-camphers, sowie der Isonitroso-campher und die Enolform des Benzoyl-camphers. Ernst Deussen²⁾ beobachtete, daß auch beim β -Caryophyllen-nitrosit und -hydrochlor-nitrosit das $[\alpha]_D$ eine ähnliche Steigerung erfährt, was er auf das Vorhandensein der chromophoren Gruppe des Nitrositmoleküls zurückführt. Diese Anschauung zur Erklärung des erhöhten $[\alpha]_D$ beim α - und β -Benzal-carvon, sowie Benzal-dihydrocarvon heranzuziehen, ist aber nicht möglich, da die Verbindungen nur sehr schwach gefärbt sind.

Versuche.

Zur Kondensation von Carvon mit Benzaldehyd wurden 210 g Keton ($d^{15} = 6.9642$, $[\alpha]_D = 59.48$) mit 160 g Aldehyd in 560 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung 200 ccm 15-proz. Natronlauge allmählich hinzugegeben, unter ständiger Beobachtung der Temperatur, die $+2$ bis $+3^\circ$ nicht übersteigen darf. Die bald auftretende Trübung wurde durch Zugabe von Alkohol wieder beseitigt. Nach 8-stündigem Stehen in Eis blieb das Gemisch noch 48 Std. bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen; dann wurde die rotbraune alkoholische Lösung in Wasser gegossen und das abgeschiedene schwere Öl von dem wäßrig-alkoholischen Anteil getrennt. Letzterer enthält noch geringe Mengen Kondensationsprodukt, das man nach Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf durch Ausäthern gewinnen kann. Der Ätherrückstand wurde mit dem Rohöl vereinigt und in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkalis mit Wasser und dann mit verd. Weinsäure-Lösung ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieben ca. 300 g Rohprodukt; als dieses im Vakuum (10 mm) destilliert wurde, gingen über:

-100°	= 52 g,
100-110°	= 26 »
110-140°	} = 30 »
140-160°	
160-170°	
170-180°	= 82 »
180-225°	= 60 »

¹⁾ C. r. 136, 122-126. ²⁾ J. pr. [2] 85, 484 [1912].

Die Fraktionen bis 110° enthielten vorwiegend unveränderten Benzaldehyd und Carvon, sowie Benzylalkohol; die Fraktionen 110—170° Carvon mit geringen Mengen des Kondensationsproduktes. Die Fraktion 170—180° endlich ist das Ausgangsmaterial für die beiden isomeren Benzal-carvone. Der Rückstand von ca. 50 g bildet den bereits von O. Wallach¹⁾ erhaltenen amorphen Körper. Ein bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführter Versuch mit 125 g Carvon und 85 g Benzaldehyd gab nur 18 g von der Fraktion 170—180° (8 mm). Hieraus folgt, daß bei Steigerung der Temperatur mit einer bestimmten Abnahme der Ausbeute an Kondensationsprodukt zu rechnen ist und die Bildung von dickflüssigen und amorphen Nebenprodukten begünstigt wird.

Um einen tieferen Einblick in die Natur dieser dickflüssigen Nebenprodukte zu bekommen, wurden die Fraktionen 170—225° (8 mm) in vacuo noch einmal destilliert und die erhaltenen Destillate auf ihre optische Aktivität und ihr Molekulargewicht untersucht.

Tabelle II.

Vakuum: 13¹/₂ mm. Substanzmenge: 135 g.

Fraktion	Menge	Drehung im 100-mm-Rohr	Farbe
202—205°	30.5 g	+ 93.45°	hellgelb
205—208°	29.2 »	+ 77.30°	gelb
208—210°	31.6 »	+ 53.45°	gelb
210—215°	20.3 »	+ 33.45°	dunkelgelb
215—227°	18.2 »	— 4.00°	braun
fester Rückstand	5.2 »	—	dunkelbraun

Tabelle III.

Molekulargewichts-Bestimmungen in Eisessig.

Eisessig	Fraktion	Substanz	α	Molekulargewicht	
				gef.	ber.
15.1 g	202—205°	0.5120 g	0.555°	238.3	240.1
15.5 »	205—208°	0.4698 »	0.525°	226.3	«
15.1 »	208—210°	0.4359 »	0.525°	215.6	«
15.1 »	210°—215°	0.4300 »	0.521°	213.2	«
15.5 »	215—227°	0.4025 »	0.560°	180.8	«
15.2 »	fester Rückstand	0.2254 »	0.495°	119.2	«

Die Fraktionen 202—205° wurden noch einmal der Vakuumdestillation unterworfen. Mit geringen Verlusten wurde so der Siedepunkt des flüssigen (α -)Benzal-carvons auf 195—197° (10 mm) festgelegt. Das auf diesem Wege erhaltene α -Benzal-carvon ist ein

¹⁾ A. 305, 274.

hellgelbes, fast geruchloses Öl, leicht löslich in den gebräuchlichsten organischen Solvenzien, dagegen wenig löslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es schwer flüchtig und infolge der lang anhaltenden Einwirkung auch nicht unzersetzt destillierbar. Bei vier verschiedenen Versuchsanordnungen — von denen die beste bereits oben wiedergegeben ist — schwankten: d^{15} zwischen 1.0520—1.0560 und $[\alpha]_D$ zwischen 92.30—93.45°

0.2000 g Sbst.: 0.6248 g CO₂, 0.1369 g H₂O.
 C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.27, H 7.56.
 Gef. » 85.10, » 7.61.

Das α -Benzal-carvon ist ein äußerst dickflüssiges Öl, das auch in der Kälte nicht zum Erstarren neigt. Erst nach längerem Stehen schieden sich Krystalle in beträchtlicher Menge aus. Zur vollkommeneren Abscheidung des krystallinischen Körpers wurde bis zur weiteren Aufarbeitung noch 3 Wochen gewartet und dann durch einfaches Absaugen der krystallinische Teil von dem flüssigen getrennt. Der feste Körper, der sich späterhin als ein Isomeres des flüssigen Benzal-carvons erwies und daher als β -Form bezeichnet werden möge, wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das β -Benzal-carvon erhält man so in fast weißen Blättchen vom Schmp. 114—115°; es ist etwas schwerer löslich als die α -Form.

0.2000 g Sbst.: 0.6230 g CO₂, 0.0360 g H₂O.
 C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.27, H 7.56.
 Gef. » 84.95, » 7.61.

Molekulargewicht in Eisessig.

Eisessig	Substanz	d	Molekulargewicht	
			gef.	ber.
15.1 g	0.5100 g	0.553	238.2	240.1

Eine 1-proz. Lösung von β -Benzal-carvon in Äthylalkohol dreht im 100 mm-Rohr = — 8.15°!

Schließlich sei noch erwähnt, daß α - und β -Benzal-carvon rot-orange- bzw. ziegelgelbe Halochromie zeigen.

Falls die beiden Antipoden gleich stabil wären, stand zu erwarten, daß die zunächst aus den Fraktionen herausgearbeitete α -Form¹⁾ noch durch das β -Isomere verunreinigt war; dies mußte dann in einer Abnahme der Dichte und in besonderem Maße in einer Zunahme von $[\alpha]_D$ zu konstatieren sein.

¹⁾ Nach 12-wöchigem Stehen konnte keine Ausscheidung der β -Form mehr beobachtet werden; trotzdem ist es aber zweifelhaft, ob das α -Isomere ganz rein erhalten wurde oder immer noch beträchtliche Mengen β -Form enthielt.

In der Tat bestätigte die Nachprüfung diese Vermutung. Die physikalischen Konstanten ergaben sich jetzt als $[\alpha]_D = 152.30^\circ$, $d^{15} = 1.041$, $Sdp_{10} 191-193^{\circ 1)}$; Analyse und Molekulargewicht blieben jedoch unverändert, wie nachstehende Resultate darlegen:

0.2000 g Sbst.: 0.6235 g CO₂, 0.1362 g H₂O.
 C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.27, H 7.56.
 Gef. » 85.01, » 7.61.

Molekulargewicht in Eisessig.

Eisessig	Substanz	d	Molekulargewicht	
			gef.	ber.
15.5 g	0.5003 g	0.515 ⁰	244.5	240.1

Zum optischen Konstitutionsbeweis wurden schließlich $^{1}/_{1000}$ - und $^{1}/_{10000}$ -Lösungen von dem α - und β -Benzal-carvon in optisch reinem Alkohol hergestellt und die Absorptionsspektren im Ultraviolett nach der Hartley-Balyschen Methode mit einem Quarz-Spektrographen²⁾ aufgenommen. Als Lichtquelle diente Eisenbogenlicht, die Beleuchtungszeit betrug 16 Sek., und die Aufnahme geschah auf Hauff-Extra-Rapidplatten. Die graphischen Resultate sind in der Tafel I niedergelegt.

Versuche zur Darstellung der Oxime und Semicarbazide vom α - und β -Benzal-carvon.

Oxime: 1 g Benzal-carvon wurde in 5 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 50 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 50 g Wasser und 1 ccm Kaliumhydrat (40 g KOH: 40 g H₂O) versetzt. Es begann sofort eine reichliche Ausscheidung von Kochsalz einzutreten. Unbeschadet dessen, wurde das Reaktionsgemisch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann 24 Stdn. sich selbst überlassen. Die in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich jedoch nur als aus Kochsalz bestehend, und selbst nach längerem Stehen konnte kein Oxim isoliert werden. Ein gleiches negatives Resultat zeitigte auch das krystallinische β -Isomere.

Semicarbazide: 0.5 g α -Benzal-carvon wurden mit der gleichen Menge einer Auflösung von Semicarbazid-Chlorhydrat in wäßriger Natriumacetat-Lösung (1 Tl. Semicarbazid-Chlorhydrat + 12 Tle. Natriumacetat + 3 Tle. Wasser) versetzt und durch Zugabe von Alkohol das Reaktionsgemisch in Lösung gehalten. Nach eintägigem Stehen war kein Semicarbazon ausgeschieden. Auch dann blieb die Bildung des letzteren aus, wenn von Tag zu Tag wenige Tropfen Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt wurden.

¹⁾ Nach weiterem Stehen schieden sich abermals Krystalle aus, ohne daß nach Entfernung derselben die Konstanten wesentlich geändert wurden.

²⁾ Die Überlassung des Ultraviolett-Spektrographen verdanke ich der Liebenswürdigkeit meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Geh.-Rat A. Hantzsch.

Eine analoge Trägheit des Carbonyls gegen Semicarbazid zeigte unter diesen Bedingungen auch das β -Benzal-carvon.

Einwirkung von Chlorwasserstoff
auf α - und β -Benzal-carvon.

Bekanntlich addieren Carvon¹⁾ und Dihydro-carvon²⁾ in der Kälte leicht Chlorwasserstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur sind diese Additionsprodukte wohl relativ beständige Verbindungen, die aber nie rein erhalten werden können wegen ihrer Zersetzlichkeit bei der Destillation in vacuo. Es war daher auch von besonderem Interesse³⁾ zu versuchen, ob dem α - und β -Benzal-carvon die Fähigkeit, Chlorwasserstoff (unter gewöhnlichen Bedingungen) zu addieren, gleichfalls zukommt. 5 g α -Benzal-carvon wurden in 25 ccm Äther gelöst und unter Eiskühlung ein lebhafter Strom von scharf getrocknetem HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet; hierbei muß durch Vorlegen von P_2O_5 -Absorptionsröhren der Aufnahmekolben von der Feuchtigkeit der Luft abgeschlossen sein. Das Chlorwasserstoffgas wird lebhaft absorbiert. Nach eintägigem Stehen in der Kälte hat sich das Reaktionsgemisch dunkel gefärbt. Die ätherische Lösung, die noch viel freie Salzsäure enthielt, wurde mit Wasser ausgeschüttelt (wobei Aufhellung eintrat), mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther vorsichtig verjagt. Es hinterblieben ca. 5.6 g eines dunkelbraun gefärbten Öles, das der Reinigung noch größere Schwierigkeiten entgensetzte als die Chlorwasserstoff-Additionsprodukte des Carvons und Dihydro-carvons. Beim Erhitzen⁴⁾ unter gewöhnlichem Druck wird reichlich HCl abgespalten.

Anders verhält sich β -Benzal-carvon, das, der soeben beschriebenen Additionsmethode unterworfen, keinen Chlorwasserstoff aufnahm und unverändert zurückgewonnen wurde.

Benzal-dihydro-carvon⁵⁾.

25 g Dihydro-carvon und 17 g Benzaldehyd wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung 3.75 g Natrium in 250 ccm Alkohol hinzugegeben. Nach 8-tägigem Stehen an einem kühlen Ort

¹⁾ Goldschmidt und Kisser, B. 26, 488 [1893]; A. Müller, J. pr. [2] 98, 10—24.

²⁾ Kondakow und Gorbunow, J. pr. [2] 56, 248; A. Müller, ibid. 10—24.

³⁾ Es sei hingewiesen auf die Bemerkung im theoret. Teil bezüglich des Isomerisations-Mechanismus Carvon \rightarrow Carvacrol.

⁴⁾ Auf die entstehenden Reaktionsprodukte komme ich in meiner Abhandlung über den Isomerisations-Mechanismus Carvon \rightarrow Carvacrol genauer zurück.

⁵⁾ A. 305, 268.

wurde das braungefärbte Reaktionsgemisch von Alkohol befreit und ausgeäthert. Nach dem Waschen mit wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung wurde das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende dickflüssige Öl einer Vakuum-Destillation unterworfen. Die Fraktion 182—184° wurde gesondert aufgefangen und noch einmal destilliert, ohne daß hierbei der Siedepunkt sich wesentlich veränderte¹⁾. Man erhält das Benzal-dihydrocarvon als gelbliches, dickflüssiges Öl von schwachem Geruch, ähnlich dem α -Benzal-carvon. Ausbeute ca. 20%. Eine $\frac{1}{10000}$ -Lösung in optisch reinem Alkohol wurde nach der bereits erwähnten Methode im Ultraviolet-Spektrographen aufgenommen.

Durch Reduktion mit Natrium geht das Benzal-dihydrocarvon in das Benzal-dihydrocarveol²⁾ über, das in Übereinstimmung mit O. Wallach unter 11 mm bei 182—184° siedete.

Zur Identifizierung wurde noch das bisher unbekannte Phenyl-urethan vom Schmp. 233—234° nach der Methode von Weehnizer³⁾ dargestellt.

Reduktion des α - und β -Benzal-carvons.

1 g α - bzw. β -Benzal-carvon wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, 0.5 g Natrium eingetragen, aus den Reaktionsgemischen der Alkohol abgetrieben, die rückständigen Öle mit Äther aufgenommen, mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und der Äther verjagt. Die zurückbleibenden Produkte wurden in Petroläther-Anteilen vom Sdp. 170—200° gelöst und mit Phenylisocyanat $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt. Die ausgeschiedenen Krystalle — deren Menge beim α -Benzal-carvon nur gering war — wurden aus Alkohol umkrystallisiert und besaßen beide — mit Übereinstimmung mit dem Phenyl-urethan aus Benzyl-dihydrocarvon — den Schmp. 233—234°.

Oxydation des α - und β -Benzal-carvons.

2 g α -Benzal-carvon wurden in 50 ccm Aceton gelöst und unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur solange feingepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen, bis keine merkliche Verfärbung mehr zu beobachten war. Die Aceton-Lösung wurde dann durch Filtration vom Braunstein getrennt und eingeeengt. Zurück blieb in geringer Menge ein nach Anisaldehyd riechendes Öl, das mit Semicarbazid nicht reagierte. Der auf dem Filter gesammelte Braunstein wurde mit Wasser ausgekocht, filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand hinterließ in beträchtlicher Menge eine feuchte, krystallinische Säure, die, aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 121—122° der Benzoesäure besaß und — nach der Veresterung mit Äthylalkohol — auch geruchlich als Benzoesäure-äthylester identifiziert wurde. Analoge Verhältnisse zeigte das β -Benzal-carvon.

¹⁾ Wallach (loc. cit.) findet den Sdp.₁₀ 187—190°.

²⁾ A. 305, 269.

³⁾ R. 37, 266 [1918].

Darstellung von Benzal-menthon¹⁾.

In ein Gemisch von 14.4 g Menthon und 10.6 g frisch destilliertem Benzaldehyd wurde unter Kühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die nebenher auftretende Halochromie wirkt nicht störend. Nach eintägigem Stehen ist das Reaktionsgemisch erstarrt. Die Kristalle wurden in einer Porzellanschale mit verd. Natronlauge verrieben, auf der Nutsche mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Man erhält so ein wenig gelb gefärbtes Produkt²⁾, das sofort verarbeitet werden kann. Die Ausbeute ist quantitativ. 25 g dieser Verbindung wurden in 100 ccm Alkohol suspendiert und zu einer Lösung von 2 g Natrium in 100 ccm Alkohol hinzugegeben. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß haben sich die Komponenten umgesetzt, und eine reichliche Menge Kochsalz ist zur Abscheidung gelangt. Der Alkohol wird vorteilhaft durch Wasserdampf abgeblasen und der Kolbenrückstand ausgeäthert. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten ein bräunlich gefärbtes Öl, das im Vakuum unter 8 mm Druck bei 182—183° siedet. Ausbeute an reinem Benzal-menthon = 19.8 g.

Eine $\frac{1}{1000}$ - und $\frac{1}{10000}$ -Lösung in optisch reinem Alkohol, mit dem bereits erwähnten Ultraviolett-Spektrographen aufgenommen, zeigt die graphische Auswertung der Absorption in der Tabelle I.

Leipzig, im Februar 1921.

173. Arno Müller: Ein neuer Fall von Anisotropie im Schmelzpunkt.

(Eingegangen am 11. Februar 1921.)

Das Auffinden von im Schmelzpunkt anisotrop erscheinenden Verbindungen bietet heute nach den zahlreichen und umfassenden Arbeiten von O. Lehmann und D. Vorländer nichts wesentlich Neues mehr.

Gelegentlich der Darstellung von Dianisal-cyclohexanon, dessen ich bei einer durch Hrn. Geheimrat A. Hantzsch angeregten und unter seiner Leitung ausgeführten Arbeit benötigte, fiel mir eine Unstimmigkeit bei dem von O. Wallach³⁾ angegebenen Schmp. 159° auf.

¹⁾ B. 29, 1599 [1896].

²⁾ Auch das HCl-Additionsprodukt des Menthons ist keineswegs eine stabile Verbindung, wie es zunächst kurz nach der Darstellung den Eindruck macht, sondern es erleidet nach wenigen Wochen — besonders am Licht — vollkommene Zersetzung.

³⁾ Terpene und Campher, 1909, S 427.