

Das Verhalten der oben beschriebenen Substanzen haben wir in der von Schlenk und Bergmann angegebenen Apparatur in Bezug auf ihr Verhalten bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen untersucht. Wir beobachteten folgende Leuchterscheinungen:

Anthrooesäure: intensiv gelbgrüne Fluoreszenz,

Dihydro-anthrooesäure: grünstichig gelbes Licht und bläuliches Nachleuchten,

Tetracen-carbonsäure: intensiv hellblaues Licht,

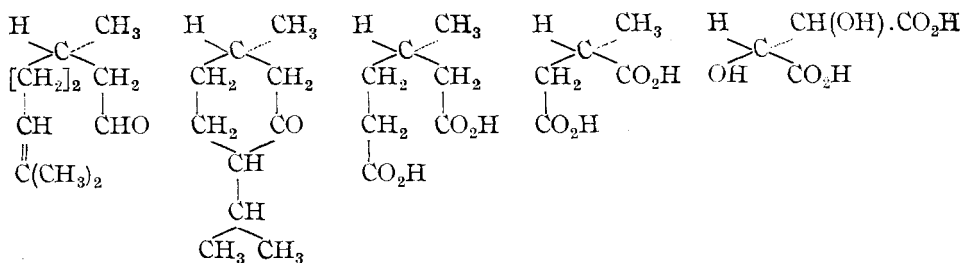
Tetracen: violettes Licht.

162. Julius v. Braun und Georg Werner: Konfigurations-Bestimmungen in der Terpen-Reihe, II.: Die optisch-aktiven Formen der β -Isopropyl-adipinsäure und ihre Beziehungen zu den optisch-aktiven Limonenen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Februar 1929.)

Wie kürzlich von dem einen von uns gemeinsam mit F. Jostes¹⁾ gezeigt worden ist, ist die Konfiguration des die Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms im natürlichen rechtsdrehenden Citronellol, dem rechtsdrehenden Citronellol, dem Pulegon, dem rechtsdrehenden Menthon und endlich dem linksdrehenden Menthol die gleiche, und zwar entspricht sie der Konfiguration der rechtsdrehenden Brenzweinsäure und der rechtsdrehenden β -Methyl-adipinsäure, wenn man die Formeln aller dieser Verbindungen so schreibt, daß die nach dem O-haltigen Teil des Moleküls (bzw. nach dem näher gelegenen Carboxyl in der β -Methyl-adipinsäure) gerichtete Valenz des asymmetrischen C-Atoms der Valenz entspricht, mit welcher in der Brenzweinsäure das Carboxyl gebunden ist, z. B.:



Wir konnten dieses Resultat dadurch erzielen, daß es uns gelang, die rechtsdrehende β -Methyl-adipinsäure, die beim oxydativen Abbau einiger dieser Verbindungen neben der rechtsdrehenden Brenzweinsäure entsteht, mit dieser letzteren genetisch zu verknüpfen. Es ist wahrscheinlich, wenn auch noch nicht ganz sicher, daß es die Konfiguration der *d*-Weinsäure ist, die hier überall zutage tritt, so daß wir uns einstweilen entschlossen haben, in der heute für Kohlehydrate, Amino- und Oxy-säuren

¹⁾ B. 59, 1444 [1926].

üblichen Weise für das die CH_3 -Gruppe tragende C-Atom in dieser Reihe von Verbindungen die Bezeichnung „d“ zu verwenden: denn der nach neueren Feststellungen von K. Freudenberg und L. Markert²⁾ der *l*-Milchsäure entsprechende linksdrehende α -Brom-propionsäure-ester liefert nach E. Fischer und Flatau³⁾, nachdem das Halogen gegen $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ausgetauscht worden ist, die linksdrehende Brenzweinsäure; wenn also — und das ist der einzige noch nicht klargestellte Punkt — dieser letztere Austausch ohne Waldensche Umkehrung erfolgt, dann entspricht der *d*-Weinsäure die rechtsdrehende Methyl-bernsteinsäure gemäß dem oben gezeichneten Formelbild.

Diese Versuche, welche das methyl-haltige asymmetrische Kohlenstoffatom betreffen und die wir später auch noch auf weitere Glieder der Terpen-Reihe mit der Gruppe $\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{R}'$ auszudehnen beabsichtigen, regen weiter den Wunsch an, zu prüfen, ob wohl ähnliche einfache Verhältnisse bezüglich eines zweiten, bei dieser Körperklasse vielfach vorkommenden asymmetrischen Kohlenstoffatoms vorliegen: es ist dies das zu $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ meist in Stellung 4, seltener in Stellung 3 befindliche C-Atom, welches den Isopropyl-, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, bzw. den Isopropenyl-, $-\text{C}(\text{:CH}_2)\cdot\text{CH}_3$ -Rest trägt und entweder für sich allein, wie im Limonen, Carvon, Diosphenol, Silvestren, oder gemeinsam mit $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, wie im Menthon, die optische Aktivität bedingt.

Es ist bekannt, daß es gelingt, den dieses C-Atom tragenden Teil des Moleküls in einigen Fällen (z. B. beim Carvotanacetone, Tetrahydro-carvon) in Form von Isopropyl-bernsteinsäure, in anderen Fällen (z. B. beim β -Phellandren, Thujon) in Form von β -Isopropyl-adipinsäure oxydativ herauszumeißeln, und so bietet sich für die Erforschung der Verhältnisse ein ganz ähnlicher Weg, wie der beim CH_3 -haltigen C-Atom zurückgelegte. Nur liegen die Verhältnisse in diesem Abschnitt viel schwieriger: es fehlen meistens in der Literatur die genauen Angaben über die optische Aktivität der beim Abbau entstehenden beiden isopropyl-haltigen Dicarbonsäuren, es fehlt die Kenntnis der durch Zerlegung der inaktiven Formen künstlich darstellbaren Rechts- und Links-Formen, ebenso wie natürlich auch die genetische Verknüpfung der Weinsäuren mit den Isopropyl-bernsteinsäuren und dieser mit den β -Isopropyl-adipinsäuren noch aussteht; ganz außerordentlich schwer zugänglich ist endlich die inaktive β -Isopropyl-adipinsäure, welche im Mittelpunkt der ganzen langen, hierzu notwendigen Untersuchungsreihe steht.

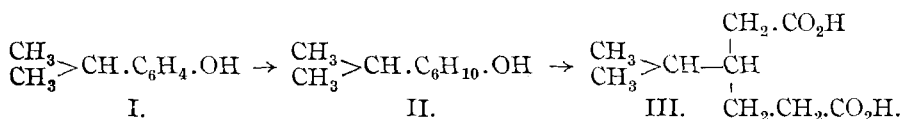
Mit dem Versuch ihrer vereinfachten Darstellung begannen wir, als wir uns entschlossen, das Problem des isopropyl- bzw. isopropenyl-tragenden C-Atoms in Terpen-Verbindungen in Angriff zu nehmen; denn eine Wiederholung des von Blanc⁴⁾ für ihre Gewinnung angegebenen Weges, der die an sich nicht ganz leicht zugängliche β -Isopropyl-glutarsäure, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$ zum Ausgangspunkt nimmt und in fünf weiteren Etappen das Ziel erreicht, lehrte uns, daß größere Mengen Säure sich kaum auf ihm würden herstellen lassen. Wir knüpften nun an die Tatsache an, daß *p*-Methylcyclohexanol sich recht glatt zur β -Methyl-adipinsäure oxydieren läßt und legten uns die Frage vor, ob es nicht möglich sei, vom *p*-Isopropyl-cyclo-

²⁾ B. **60**, 2447 [1927]; vergl. auch Kuhn und Wagner-Jauregg, B. **61**, 504 [1928].

³⁾ A. **365**, 13 [1909].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 294 [1908].

hexanol in analoger Weise glatt zur β -Isopropyl-adipinsäure zu kommen? Die Wahl dieses Weges lag auch deshalb nahe, weil das *p*-Isopropyl-phenol (I), das früher nur auf etwas mühsame Weise aus Isopropylbenzol (Cumol) durch *para*-Sulfonierung und Verschmelzen mit Kali darzustellen war, vor nicht langer Zeit von Bert⁵⁾ durch *para*-Bromierung des Cumols und Ersatz des Broms durch OH bedeutend leichter zugänglich gemacht wurde. Die Hydrierung des Phenols (I) zum Hexanol (II), die unabhängig von uns von Vavon und Callier⁶⁾ durchgeführt worden ist, bot keine Schwierigkeiten, und als wir die Bedingungen, unter denen II oxydiert wird, näher prüften, gelang es uns nach einigen Tastversuchen, sie so zu präzisieren⁷⁾, daß sie mit befriedigender Ausbeute zur β -Isopropyl-adipinsäure (III), die nunmehr in genügend großer Menge für weitere Versuche bereitet werden konnte, führten⁸⁾:



Damit war der erste Punkt unseres Programms erledigt, und wir konnten, im Besitz genügenden Materials, den zweiten Punkt, die Spaltung der inaktiven Säure in ihre optischen Antipoden in Angriff nehmen. Nach einigen Vorversuchen fanden wir im Strychnin, das seinerzeit auch Ladenburg bei der Zerlegung der inaktiven Brenzweinsäure in die *d*- und *l*-Form wertvolle Dienste geleistet hatte, den geeigneten basischen Spalter. Mit seiner Hilfe konnten wir die Zerlegung der *d,l*-Verbindung in die Rechts- und Links-Komponente soweit treiben, daß wir die Rechts-Verbindung mit deren maximalem, keiner Steigerung mehr fähigem Drehwert fassen konnten, während wir bei der Links-Verbindung allerdings etwas unterhalb dieses Endwertes blieben. Es ist bemerkenswert, daß die Drehung eine recht schwache ist, denn $[\alpha]_D$ beträgt für das Na-Salz in ca. 40-proz. Lösung nur etwas über 5° .

Die Kenntnis der aktiven Formen der β -Isopropyl-adipinsäure setzte uns endlich — und damit konnten wir einen dritten Punkt unseres Programms erledigen — in die Lage, das optisch aktive C-Atom 4 des Limonens (IV) mit dem der Isopropyl-adipinsäure zu verknüpfen. Um dieses C-Atom oxydativ herauszuschälen, muß die 8.9-Doppelbindung natürlich beseitigt werden. Das gelingt entweder dadurch, daß man an sie Chlorwasserstoff anlagert und das Chlor reduktiv entfernt, oder sie in Gegenwart von Pt mit Wasserstoff belädt; in beiden Fällen wird die 8.9-Doppelbindung lange vor der 1.2-Doppelbindung angegriffen. Der erste Weg erwies sich leider nicht als

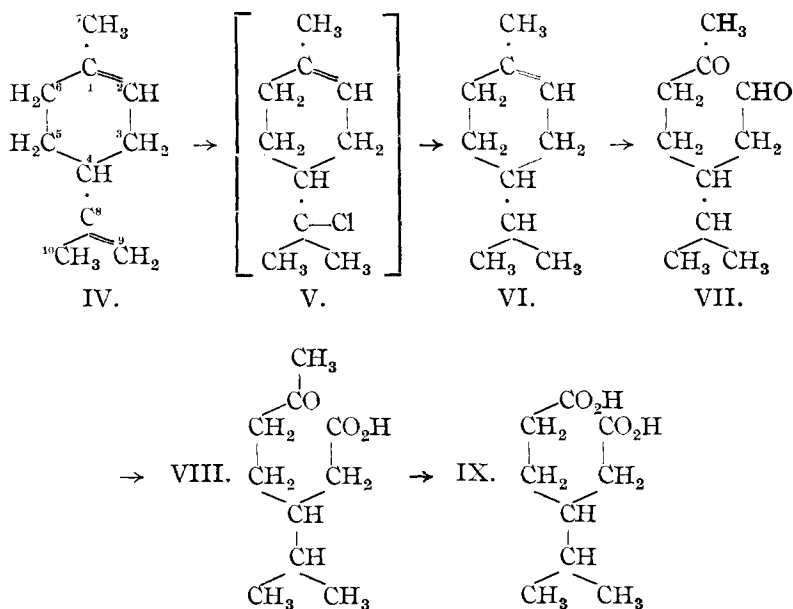
⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1252 [1925].

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 677 [1927].

⁷⁾ In kleiner Menge hatte bereits Wallach, A. **343**, 33 [1905], das *p*-Isopropylcyclohexanon, das er aus β -Phellandren gewonnen hatte, mit Chromsäure zur Isopropyladipinsäure oxydiert.

⁸⁾ In allerletzter Zeit, nach Abschluß dieser Versuche, stießen wir auf einen noch einfacheren Weg, der vom Aceton und Phenol ausgehend, zum *p*-Isopropylcyclohexanol führt; er wird durch die Formeln: $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{O} + 2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2 \xrightarrow{14\text{H}} (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$ wiedergegeben und soll in einer demnächst in Liebigs Annalen erscheinenden, eine Reihe ähnlicher Umwandlungen umfassenden Arbeit beschrieben werden.

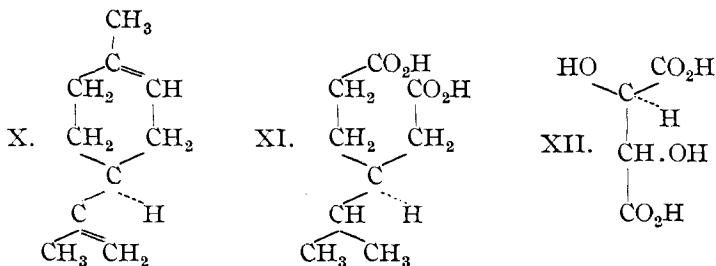
gangbar: die Einwirkung von HCl bewirkt, wie wir fanden, eine sehr weitgehende Racemisierung am C⁴, und man hat es in der Hand, je nach der Dauer der HCl-Behandlung ein Hydrochlor-limonen (V) von ganz verschiedenem Drehvermögen zu erhalten. Sehr glatt ließ sich aber der zweite Weg zurücklegen: das Dihydro-limonen (VI) aus reinem rechtsdrehenden Limonen, das schon Semmler an der Doppelbindung zu einem Keto-aldehyd und einer Keto-säure oxydiert hatte⁹⁾, ohne deren Aktivität zu untersuchen, wurde von uns zum optisch aktiven Keto-aldehyd VII, dieser zur aktiven Keto-säure VIII oxydiert und die Keto-säure endlich zur Isopropyl-adipinsäure (IX) abgebaut:



In ihrer Drehung erwies sie sich mit der aus der *d,l*-Säure erhaltenen rechtsdrehenden Isopropyl-adipinsäure identisch.

Ihre Zuordnung zu den Weinsäuren und den mit ihnen genetisch verknüpften Oxy- und Amino-säuren ist zur Zeit natürlich noch nicht möglich; man kann also auch noch nicht mit Sicherheit sagen, ob das rechtsdrehende Limonen der *d*- oder *l*-Reihe angehört. Macht man die sehr wahrscheinliche Annahme, daß die rechtsdrehende β -Isopropyl-adipinsäure genau so wie die rechtsdrehende β -Methyl-säure der *d*-Reihe angehört — und wir möchten diese Annahme machen, um überhaupt einstweilen die Möglichkeit einer Bezeichnung für das Limonen zu haben —, so ergibt sich für den rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff das Symbol *d*(+)-Limonen und das aus den Formeln XI und XII für die *d*(+)-Isopropyl-adipinsäure und *d*-Weinsäure abgeleitete Formelbild X:

⁹⁾ B. 40, 2960 [1907]. Semmler hatte das mit Dihydro-limonen strukturell identische Dihydro-terpinen benutzt.



Einen vollständigen Abschluß werden diese Versuche erst finden, wenn es gelungen sein wird, die optisch aktiven Formen der Isopropyl-bernsteinsäure zu fassen und sie einerseits mit den optisch aktiven Formen der β -Isopropyl-adipinsäure und andererseits mit den beiden Weinsäuren zu verknüpfen.

Beschreibung der Versuche.

p-Isopropyl-cyclohexanol (II).

Wenn man das *p*-Oxy-cumol (I), dessen Darstellung nach Bert (l. c.) ohne größere experimentelle Schwierigkeiten verläuft, obgleich sie sich in den beiden letzten Phasen ($C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot Br \rightarrow C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr \rightarrow C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot OH$) bei Verarbeitung größerer Mengen etwas langwierig gestaltet, im Rührautoklaven mit Ni + H_2 behandelt¹⁰⁾, so findet um 150° eine außerordentlich glatte und schnell verlaufende Wasserstoff-Aufnahme statt. Man kühlt nach der Absorption von 6 Atomen möglichst schnell ab, verdünnt den flüssigen Autoklaven-Inhalt mit Äther, filtriert vom Nickel ab, schüttelt etwa unverbrauchtes Phenol mit Alkali gut aus und fraktioniert, wobei nach einem unbedeutenden Vorlauf fast alles unter 12 mm um 100° destilliert. Das isopropylierte Cyclohexanol erhält man als Gemisch der *cis*- und *trans*-Form, das mit Phenyl-isocyanat ein unscharf von 104–110° schmelzendes Phenyl-urethan-Gemisch liefert; eine Trennung in die raumisomeren Formen, wie sie die französischen Forscher für ihre Studien über sterische Hinderung brauchten, war für unsere Zwecke unnötig.

d, l- β -Isopropyl-adipinsäure (III).

Für die oxydative Aufspaltung des Cyclohexan-Ringes im Isopropyl-cyclohexanol eignet sich Salpetersäure nach vorläufigen Versuchen nicht besonders. Gut zum Ziele kommt man mit Hilfe von $KMnO_4$, wenn man 1 Gew.-Tl. des cyclischen Alkohols mit einer Lösung von 3 Gew.-Tln. $KMnO_4$ (entspr. 4 Atomen O) unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ Gew.-Tl. KOH in nicht ganz 100 Tln. Wasser auf der Maschine mit der Vorsicht schüttelt, daß man durch Zugabe von Eisstückchen von Zeit zu Zeit die Temperatur nicht über 10° steigen läßt. Die Oxydation ist bei Anwendung von 10 g Hexanol in 8–10 Stdn. beendet. Es ist nicht ratsam, größere Ansätze zu machen und die Temperatur höher steigen zu lassen, da sich sonst in nicht unbeträchtlicher Menge die β -Isopropyl-glutarsäure bilden kann. Eine Reihe solcher Portionen wird vereinigt, der Braunstein ab-

¹⁰⁾ Vavon und Callier (l. c.) haben mit Pt + H_2 reduziert.

gesaugt, das Filtrat mit HCl angesäuert, eingedampft, der Rückstand im Soxhlet-Apparat gut mit Äther ausgezogen und der Äther-Inhalt destilliert. Die Fraktion 215–218° unter 12 mm stellt die β -Isopropyl-adipinsäure dar. Sie destilliert als farbloses, beim Reiben schnell erstarrendes Öl und wird beim Versetzen der Äther-Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung und langsamen Verdunstenlassen in schön ausgebildeten Nadeln erhalten, die in der Regel bei 75° schmelzen, während Blanc (l. c.) für seine synthetische Säure den Schmp. 85° angibt^{10a)}. Die Ausbeute beträgt 50%.

0.1255 g Sbst.: 0.2652 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57.44, H 8.51. Gef. C 57.63, H 8.34.

Der Diäthylester, in der üblichen Weise mit Chlorwasserstoff und Alkohol dargestellt, bildet eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 145–150°; $d_4^{20} = 0.9776$.

0.1236 g Sbst.: 0.2901 g CO₂, 0.1110 g H₂O.

C₁₃H₂₄O₄. Ber. C 63.93, H 9.84. Gef. C 64.01, H 10.05.

Die optisch aktiven Formen der *d, l*-Isopropyl-adipinsäure.

Orientierenden Versuchen zufolge eignen sich für die Spaltung der inaktiven Isopropyl-adipinsäure weder Morphin, noch Cinchonin, noch Brucin. Gute Resultate liefert aber das Strychnin.

Übergießt man die Säure (25 g) mit 500 ccm H₂O und setzt 45 g (2 Mol.) Strychnin zu, so erhält man beim Erwärmen eine klare Lösung, aus der sich beim langsamen Erkalten 48 g eines bei 167–168° schmelzenden Strychnin-Salzes (A) abgeschieden. Die daraus durch Zerlegen mit Soda, Ansäuern der Sodalösung mit HCl, Eindampfen und Herausheben mit Äther isolierte Säure (14.5 g) schmolz bei 72–74° und zeigte nur geringe Drehung. Die Wiederholung des Versuches mit den 14.5 g und 26 g Strychnin ergab 30 g einer Abscheidung (A'), aus der 10 g einer bei 69–73° schmelzenden Säure isoliert wurden, deren Drehwert in Wasser wegen der verhältnismäßigen Schwerlöslichkeit auch nur sehr gering war. Es wurde daher hier und bei den folgenden Fraktionen die Drehung des sorgfältig dargestellten Na-Salzes gemessen, und zwar wurde für 1.1860 g Salz in 2.7566 g H₂O $[\alpha]_D = +2.013^{\circ}$ gefunden.

Die 10 g, mit 18.8 g Strychnin umgesetzt, lieferten ca. 20 g eines Niederschlages (A'') vom Schmp. 176°, aus dem 7.5 g Säure mit dem Drehwert $[\alpha]_D = +3.76^{\circ}$ für das Na-Salz (0.5725 g Salz in 1.3289 g H₂O) gewonnen wurden; als dieselbe Behandlung noch einmal wiederholt wurde, resultierten 12 g Strychnin-Salz vom Schmp. 180° und daraus eine Säure, die fast scharf bei 66° schmolz und als Na-Salz (0.6578 g Salz in 1.5674 g H₂O) $[\alpha] = +5.25^{\circ}$ zeigte. Die weiteren Wiederholungen verschoben die Werte kaum: die Schmelzpunkte der Strychnin-Salze erhöhten sich auf 181° und 182°, die Drehwerte der Na-Salze auf +5.26° und +5.4°, der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 66° ziemlich scharf.

Um die linksdrehende Säure zu fassen, wurden die Filtrate von A und A' mit Na₂CO₃ vom Strychnin befreit, mit HCl angesäuert, eingedampft und die Säure mit Äther herausgeholt. Sie zeigte eine Drehung (als

^{10a)} Die Schmelzpunkte der inaktiven und aktiven Isopropyl-adipinsäure scheinen außerordentlich stark von Spuren von Beimengungen (in erster Linie wohl von den Säure-anhydriden) beeinflusst zu werden. Einmal konnten wir auch bei der *d, l*-Säure einen über 80° liegenden Schmp. beobachten.

Na-Salz) von etwa -3° und schmolz unscharf um 60° . Um die rechtsdrehende Säure, die mit Strychnin ein schwerer lösliches Salz bildet, herauszuschaffen, wurde mehrere Mal hintereinander in wechselnder Verdünnung mit Strychnin zur Salzbildung angesetzt und der sich beim Erkalten abscheidende Teil des Salzes entfernt; zum vollen Erfolg führten aber diese sehr mühsamen Versuche nicht, denn es gelang uns nur, zu einem Drehwert von -4.1° (0.6862 g Salz in 1.8121 g H_2O) zu kommen. Auch der Schmp. der freien Säure war noch nicht scharf.

Die rechtsdrehende β -Isopropyl-adipinsäure ist in Wasser weniger leicht löslich als die Racemform. Läßt man auf sie in der Kälte Thionylchlorid einwirken, so geht sie bald in Lösung. Nach dem Absaugen des überschüssigen $SOCl_2$ im Vakuum, destilliert das Säure-chlorid unter 15 mm bei $145-146^{\circ}$ als farblose Flüssigkeit.

0.1458 g Sbst.: 12.7 ccm n_{10} - $AgNO_3$ -Lösung.

$C_9H_{14}O_2Cl_2$. Ber. Cl 31.55 . Gef. Cl 31.56 .

$d_4^{20} = 1.1023$, $\alpha_D^{20} = +1.25^{\circ}$ (1-dm-Rohr), $[\alpha]_D^{20} = +1.134^{\circ}$.

Durch Eindampfen mit Wasser wurde das Chlorid zur Säure verseift; diese ergab als Na-Salz $[\alpha]_D^{20} = +5.2^{\circ}$, so daß die Säurechlorid-Bildung ohne Racemisierung erfolgt. Mit wäßrigem konz. Ammoniak liefert das Säurechlorid eine Abscheidung des in Wasser schwer löslichen Säure-amids, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 169.5° schmilzt.

0.1122 g Sbst.: 15.00 ccm N (22° , 750 mm).

$C_9H_{18}O_2N_2$. Ber. N 15.05 . Gef. N 15.29 .

$[\alpha]_D^{20} = +9.5^{\circ}$ (in 2.22 -proz. wäßriger Lösung).

Der mit HCl-Gas und Äthylalkohol dargestellte Äthylester zeigt den Sdp. des Esters der racemischen Säure ($145-150^{\circ}$ unter 13 mm).

0.1345 g Sbst.: 0.3161 g CO_2 , 0.1214 g H_2O .

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 63.93 , H 9.84 . Gef. C 64.10 , H 10.10 .

$d_4^{20} = 0.9776$, $[\alpha]_D^{20} = -1.534^{\circ}$ (unverdünnt).

Limonen-Hydrochlorid (V).

Die Angaben über das Produkt der Anlagerung von 1 Mol HCl an Limonen, das nach Semmler¹¹⁾ zum Dihydro-limonen reduzierbar ist, weichen untereinander ab. Während Wallach¹²⁾ aus reinem $+$ -Limonen und trockenem HCl in CS_2 -Lösung ein Produkt von $[\alpha]_D = +39.5^{\circ}$ erhalten konnte, das sich erst beim Aufbewahren zu racemieren schien, gewann Semmler (l. c.) ein Hydrochlorid, das nach links drehte. Bei unseren eigenen Versuchen fanden wir, daß bei 6 Stdn. langer Sättigung des Limonens in CS_2 mit sorgfältigst durch H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknetem Chlorwasserstoff ein analysenreines, bei $100-101^{\circ}$ (16 mm) siedendes HCl-Anlagerungsprodukt (A) von $[\alpha]_D = +75.8^{\circ}$ resultierte; bei 8 Stunden betrug $[\alpha]_D +54^{\circ}$, bei 24 -stdg. Einleiten von HCl und 2 -tägigem weiteren Stehen unter HCl-Druck $+1.5^{\circ}$; A, 5 Stdn. lang weiter mit HCl behandelt, verminderte seine Drehung auf $+33^{\circ}$, ohne die Zusammensetzung zu ändern. Man ersieht daraus, daß das primäre Produkt der Anlagerung von HCl an die $8,9$ -Doppelbindung im Limonen durch HCl dauernd racemisiert wird, und selbst beim Chlorid

¹¹⁾ B. **36**, 1033 [1903].

¹²⁾ A. **270**, 188 [1892].

mit dem höchsten Drehvermögen ($+75.8^{\circ}$) hat man keine Gewähr dafür, daß die Konfiguration am C^4 noch intakt ist. Wir verzichteten unter diesen Umständen auf die weitere Verarbeitung selbst dieses hochdrehenden Stoffes und wählten die direkte Darstellung von

Dihydro-limonen (VI)

durch partielle Hydrierung des Limonens. Sie ist vor einer Reihe von Jahren von Vavon¹³⁾ mit Hilfe von Pt-Schwarz in eleganter Weise durchgeführt worden, und wir konnten unter Einhaltung seiner Versuchsbedingungen ein mit seinem Präparat ($[\alpha]_{578} = +118^{\circ}$) fast genau übereinstimmendes Produkt erhalten. Überraschenderweise fanden wir bei unseren ersten, auf die Dihydro-limonen-Gewinnung gerichteten Versuchen, als wir mit Palladium, statt mit Platin-Schwarz arbeiteten, etwas ganz anderes: einerlei ob Palladium-Tierkohle oder kolloidal mit Hilfe von Gummi arabicum in Lösung gebrachtes Palladium angewandt wurde, stellte sich heraus, daß das in Methanol nach Absorption von 2 H entstehende Produkt eine wesentlich geringere Drehung (um $+25^{\circ}$) zeigte und trotz einheitlichem Siedepunkt (62° unter 15 mm) ein Gemisch von Dihydro-limonen, Tetrahydro-limonen (*p*-Menthan) und Limonen war: bei der nachfolgenden Ozonisierung konnte in erheblicher Menge von Ozon unangreifbares Menthan gefaßt werden, die Ausbeute an dem Keto-aldehyd VII war gering, er enthielt eine sauerstoff-reichere Beimengung (vermutlich den Diketo-aldehyd $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ aus Limonen), und bei der Fraktionierung des Ozonisats bildete sich — vermutlich als Umwandlungsprodukt dieses Diketo-aldehyds — in erheblicher Menge ein dickes, braunes, nicht ohne Zersetzung destillierendes Öl.

Es scheint demnach, als sei das Reduktionspotential des mit Pd aktivierten Wasserstoffs so viel höher im Vergleich zum Reduktionspotential von Platinschwarz-Wasserstoff, daß eine zwei Doppelbindungen gegenüber zutage tretende differenzierte Wirkung sich nicht beobachten läßt. Was für das Limonen gilt, wird sich wohl auch bei anderen, von Vavon untersuchten Stoffen bzw. Stoffsystemen zeigen.

Keto-aldehyd VII.

Die Ozonisierung des Dihydro-limonens nahmen wir — genau so wie es Semmler getan hatte — in Eisessig-Lösung vor, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel, von dem wir einen besonders guten Erfolg erwartet hatten, sich merkwürdigerweise weniger gut eignet: vom Ozonisierungsprodukt geht nur etwa die Hälfte bei der Siede-Temperatur des Keto-aldehyds über, der Rest bleibt als dickes, nicht ohne Zersetzung siedendes Öl zurück. Arbeitet man in Eisessig (4-fache Menge) mit etwa 3-proz. Ozon, zerstört das Ozonid in der üblichen Weise mit Wasser und Zinkstaub, nimmt die Reaktionsprodukte in Äther auf, schüttelt mit Soda aus und fraktioniert, so erhält man fast ohne Vorlauf und Rückstand ein unter 12 mm bei $130\text{--}132^{\circ}$ siedendes Öl von schwachem Geruch, das sich als VII erweist. Die Ausbeute beträgt etwas über 60%.

¹³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1675 [1911], Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 282 [1914].

0.0985 g Subst.: 0.2543 g CO₂, 0.0944 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.59, H 10.59. Gef. C 70.41, H 10.73.

$d_4^{20} = 0.9393$, $[\alpha]_d^{20} = -6.97^\circ$.

Das Semicarbazon des gegenüber VI und VIII auffallenderweise linksdrehenden Keto-aldehyds bildet sich in Methanol sehr leicht. Es zeigte den gleichen Schmp. (182° bis 183°), wie ihn Semmler für seinen optisch nicht näher charakterisierten Aldehyd gefunden hatte; für eine Bestimmung der Lichtdrehung war das Produkt zu schwerlöslich.

Keto-säure VIII.

Zur Umwandlung in die Keto-säure VIII wurde VII unter Kühlung mit einer etwas mehr als 1 Atom O entsprechenden Menge wäßrigen Kaliumpermanganats versetzt. Dann wurde vom Braunstein filtriert, schwach angesäuert, die Hauptmenge des Wassers im Vakuum bei tiefer Temperatur abdestilliert, die sich als Öl abscheidende Säure ausgeäthert, mit Na₂SO₄ getrocknet und fraktioniert. Sie verflüchtigte sich unter 12 mm ohne Vorlauf und nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassend, fast konstant bei 188° als dickes, schwach gelblich gefärbtes Öl. Ausbeute 75% der Theorie.

0.1235 g Subst.: 0.2929 g CO₂, 0.1036 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64.46, H 9.71. Gef. C 64.70, H 9.31.

$d_4^{20} = 1.020$, $[\alpha]_d^{20} = +2.5^\circ$.

+β-Isopropyl-adipinsäure (IX).

Den Abbau von VIII zu IX führten wir durch, indem wir die Keto-säure zu einer eisgekühlten, mit 6 Atomen Brom bereiteten Bromlauge zugeben. Nach bald eingetretener Entfärbung und Bromoform-Abscheidung wurde das Bromoform mit Äther entfernt, die klare, alkalische Flüssigkeit schwach salzsauer gemacht, im Vakuum stark eingeengt und das abgeschiedene, dickflüssige Öl ausgeäthert. Es ging unter 14 mm fast ohne Vorlauf und Rückstand genau beim Siedepunkt der β-Isopropyl-adipinsäure (215–220°) über und besaß die erwartete Zusammensetzung.

0.1987 g Subst.: 0.4191 g CO₂, 0.1466 g H₂O.

C₉H₁₆O₄. Ber. C 57.44, H 8.51. Gef. C 57.52, H 8.26.

Bei Zimmer-Temperatur krystallisierte die Säure, vermutlich infolge einer minimalen, analytisch kaum erkennbaren Verunreinigung viel langsamer als das auf S. 1055 beschriebene Präparat, nach längerem Stehen in der Kälte wurde sie aber fest und konnte dann nach Abpressen auf Ton um 66–70° schmelzend erhalten werden¹⁴⁾. Für die optische Untersuchung benutzten wir das sorgfältig dargestellte Na-Salz, und zwar fanden wir — in Übereinstimmung mit den für die aus dem Racemat dargestellte rechtsdrehende Form — eine Drehung von +1.14° im 1-dm-Rohr für eine aus 0.4946 g Salz in 2.1662 g H₂O hergestellt. Lösung ($d = 1.0876$), woraus sich $[\alpha]_d^{20}$ zu +5.6° ergibt.

Hrn. Dr. E. Anton möchten wir für die Ausführung einer Reihe von Kontrollversuchen auch an dieser Stelle herzlich danken.

¹⁴⁾ Sehr langsames Auskrystallisieren aus viel Wasser erhöhte den Schmp. noch um einige Grade, ohne ihn ganz scharf werden zu lassen. Es scheinen hier ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der *d,l*-Säure vorzuliegen.