

trocknet und mittels Dreikugelfrohr mit Platinnetzen in *vacuo* fractionirt; Ausbeute 45 pCt. der Theorie. Das Cyanpropionacetal siedet unter 45 mm Druck bei 106°, ist mit Wasser kaum, mit Alkohol und Aether leicht mischbar.

0.1910 g Subst.: 15.3 ccm N (22°, 750.8 mm). — 0.2564 g Subst.: 0.5725 g CO<sub>2</sub>, 0.2218 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 61.14, H 9.55, N 8.92.

Gef. » 60.90, » 9.61, » 9.07.

*γ*-Amido-butyraldehyd-diäthylacetal,  
NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

8 g Cyanpropionacetal wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Erhitzen am Rückflusskühler innerhalb zwei Stunden 6 g Natrium eingetragen. Dann wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abdestillirt, aus der rückständigen Lösung die Base mittels Pottasche abgeschieden, mit Aether aufgenommen und in *vacuo* fractionirt; Ausbeute 50 pCt. der Theorie. Das Amidoacetal ist ein farbloses, stark basisches, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel, das unzersetzt bei 196° und unter 21 mm Druck bei 96° siedet.

0.1130 g Subst.: 0.2962 g CO<sub>2</sub>, 0.1221 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 59.62, H 11.79.

Gef. » 59.42, » 12.01.

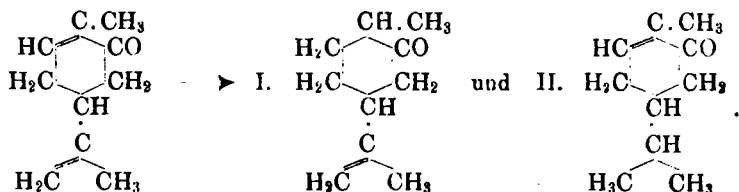
Die Untersuchung der höheren Amidoacetalbasen wird fortgesetzt; insbesondere sollen dieselben zur Synthese von auf anderen Wegen nicht leicht zugänglichen Pyrrol- und Pyridin-Derivaten dienen.

## 238. C. Harries: Ueber *Δ*<sup>6</sup>-Menthen-2 on und Carvotanacetone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. Juni 1901; vorgetragen in der Sitzung am 9. Juli 1900 von Hrn. C. Harries.)

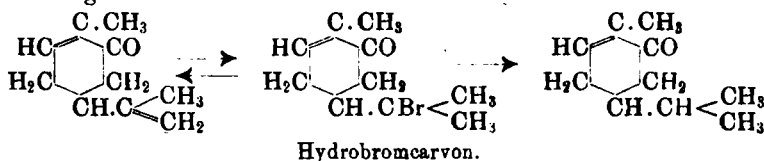
Vom Carvon leiten sich zwei Dihydrocarvone ab:



Die in Formel I dargestellte Verbindung ist das längst bekannte Dihydrocarvon, welches leicht aus Carvon durch Reduction mit Zink-

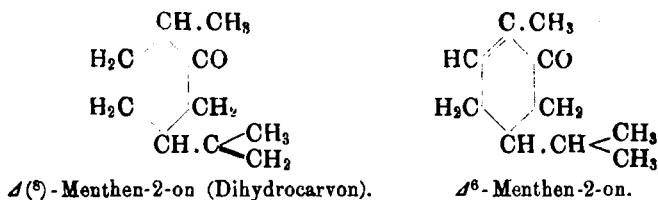
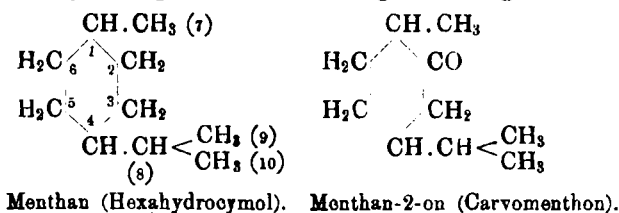
staub und Natronlauge entsteht<sup>1)</sup>. Formel II ist nach Semmler<sup>2)</sup> identisch mit Carvotanacetone, dem Umwandlungsproduct des Thujons unter dem Einfluss der Hitze und des Drucks. Eine directe Ueberführung des Carvons in dieses dihydrierte Keton hat sich bisher nicht realisiren lassen. Sie gelingt aber leicht auf folgendem Wege.

Durch gelinde Reduction des Hydrobromcarvons<sup>3)</sup> gewinnt man ein bromfreies Gemenge von durch Bromwasserstoffabspaltung daraus regenerirtem Carvon und einem dihydrierten Carvon, etwa im Verhältniss 1 : 3. Der Uebergang des Carvons durch Hydrobromcarvon in das dihydrierte Keton und die Rückbildung des Carvons erklären sich folgendermaassen:



Die neue Verbindung ist ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton, welches dem Carvon ausserordentlich ähnlich ist, sich aber sehr wesentlich vom sogenannten Dihydrocarvon (I) unterscheidet.

Ich bezeichne dasselbe unter Benutzung der sehr zweckmässigen Wagner'schen Terpen-Nomenclatur<sup>4)</sup> als  $\Delta^6$ -Menthen-2-on. Wagner nennt das Hexahydrocymol »Menthan«; daraus leiten sich die Namen der derivirenden Verbindungen unter Zugrundelegung der von Baeyer eingeführten Bezifferung<sup>5)</sup> wie folgt ab:



<sup>1)</sup> Wallach u. Schrader, Ann. d. Chem. 279, 377 [1894].

<sup>2)</sup> Semmler, diese Berichte 27, 895 [1894] und 33 2454 [1900].

<sup>3)</sup> Goldschmidt u. Kisser, diese Berichte 20, 2071 [1887]. Baeyer, diese Berichte 27, 811 [1894].

<sup>4)</sup> Georg Wagner, diese Berichte 27, 1636 Anm. [1894].

<sup>5)</sup> Baeyer, diese Berichte 27, 436 [1894].

### Trennung ungesättigter Ketone von einander.

Wie gesagt, besitzen das  $\Delta^6$ -Menthen-2-on und das Carvon sehr ähnliche Eigenschaften; in Folge dessen ist es fast unmöglich, diese beiden Producte, sei es durch fractionirte Destillation, sei es durch Krystallisation der Derivate, wie Oxime, Semicarbazone, von einander zu trennen.

Bereits früher bin ich dem Problem der Trennung ungesättigter Ketone bei der Untersuchung über Pulegon und Isopulegon<sup>1)</sup> begegnet; damals war die Aufgabe verhältnissmässig leicht zu lösen, da es sich um ein Gemisch eines  $\alpha, \beta$ - mit einem  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Keton handelte. Die Trennung wurde bewerkstelligt, indem das Gemisch beider mit Aluminiumamalgam in Aether reducirt wurde. Bei dieser Reduction bleibt das  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Keton (Isopulegon) unverändert, während das Keton mit  $\alpha, \beta$ -Doppelbindung (in diesem Falle das Pulegon) zu einem hochsiedenden, mit Wasserdampf kaum flüchtigen, dimolecularen Product umgewandelt wird. Diese auf ein verschiedenes Verhalten der doppelten Bindungen der ungesättigten Ketone bei der Reduction gegründete Methode, war im vorliegenden Falle nicht anzuwenden, weil beide Ketone, sowohl Carvon wie  $\Delta^6$ -Menthen-2-on, eine Doppelbindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe besitzen. Es gelang nun, eine Trennungsweise auszuarbeiten, welche in dem verschiedenen Verhalten der beiden Ketone gegen Bromwasserstoff begründet ist. Carvon verbindet sich mit Bromwasserstoff leicht zu mit Wasserdampf nicht flüchtigem Hydrobromcarvon, während die neue Verbindung Bromwasserstoff erst nach längerer Zeit addirt.

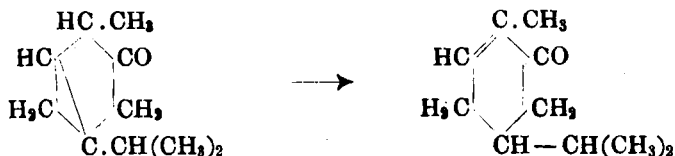
Zu dem Zweck wird das Ketongemisch kurze Zeit mit Eisessig-Bromwasserstoff und darauf mit Wasserdampf behandelt. Controllversuche über das Verhalten von Hydrobromcarvon für sich gegen Wasserdampf zeigten, dass dasselbe bei längerem Einleiten vollständig zersetzt wird, es entsteht etwa zu zwei Dritteln Carvacrol, und zu einem Drittel wird Carvon zurückgebildet.

Um daher aus Gemengen von Carvon mit dem anderen Keton das Erstere möglichst zu entfernen, wiederholte ich die geschilderte Operation und behandelte das mit Wasserdampf übergetriebene Destillat noch einmal mit Bromwasserstoff-Eisessig. Doch bemerke ich, dass schon beim ersten Male nach dem Ausschütteln des Carvacrols mit verdünnter Natronlauge ein ziemlich reines Product erhalten wird. Um das  $\Delta^6$ -Menthen-2-on vollständig einheitlich zu gewinnen, reinigt man es über das Semicarbazon.

<sup>1)</sup> Harries, Roeder, diese Berichte 32, 3369 [1899].

Beziehungen des  $\Delta^6$ -Menthen-2-ons zum Carvotanacetone.

Semmler<sup>1)</sup> hat durch Erhitzen des Thujons (Tanacetons) auf 280° im Rohr ein Product erhalten, welches er Carvotanacetone nannte. Den Uebergang von Thujon in Carvotanacetone erklärt er in folgender Weise:



Nach früheren Versuchen von Wallach<sup>2)</sup> und jetzt von mir angestellten ist es wahrscheinlich, dass das Carvotanacetone optisch inactiv ist. Das  $\Delta^6$ -Menthen-2-on ist aber activ. Demnach durfte man erwarten, dass die Ketone selbst den gleichen Siedepunkt und ähnliches specifisches Gewicht, die Derivate aber verschiedene Schmelzpunkte und Löslichkeiten besitzen würden. In der That finden sich hier solche Differenzen, wie sie zwischen activen und racemischen Verbindungen gewöhnlich in der Terpenreihe beobachtet werden.

Des Weiteren bin ich in Uebereinstimmung mit Hrn. F. W. Semmler zu folgendem Resultat gekommen. In dem Carvotanacetone liegt ein Product vor, das ein racemisches  $\Delta^6$ -Menthen-2-on enthält, welches aber durch andere Ketone verunreinigt ist. Letztere können auch nach der Semicarbazidmethode nicht herausgeschafft werden. Hierauf hat übrigens Wallach schon in der oben citirten Abhandlung ebenfalls hingewiesen.

Das Semicarbazone des Carvotanacetons ist zuerst von Baeyer<sup>3)</sup> dargestellt und später von Wallach zur Reinigung des Ketons an Stelle des von Semmler empfohlenen Oxims benutzt worden. Ich fand nirgends eine Analyse dieses bei 177° schmelzenden Körpers angegeben.

Aus mehreren Gründen vermuthete ich, dass dieses Semicarbazone trotz seines constanten Schmelzpunktes kein einheitliches Product darstelle. Ich analysirte infolgedessen ein sehr sorgfältig gereinigtes Präparat und fand Zahlen, die in der That nicht genau auf



stimmten, sondern in der Mitte zwischen den Werthen dieser Verbindung und denen von  $\text{C}_9\text{H}_{14}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  lagen. Dagegen lieferte das Semicarbazone des nach meiner Methode dargestellten und gereinigten Menthenons tadellos mit der Theorie übereinstimmende Werthe. Man kann also nicht einwenden, dass das  $\Delta^6$ -Menthenon ein anormales

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 895 [1894] und 33, 2454 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1955 [1895].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1923 [1894].

Semicarbazon bilde. Dass aus dem Thujon beim Erhitzen Kohlenwasserstoff austritt, ist nach meinen Beobachtungen ziemlich sicher; denn beim Öffnen der Röhren entweicht mit starkem Druck ein Gas, welches man über Wasser auffangen kann und das mit schwach leuchtender Flamme wie Methan brennt.

Wie verschieden die Zusammensetzung des Carvotanacetons sein kann, geht weiter aus seinem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff hervor. Semmler giebt für die Schwefelwasserstoffverbindung den Schmp.  $95^{\circ}$  an, während ich den Schmelzpunkt der nicht umkrystallisierten Schwefelwasserstoffverbindung aus über das Semicarbazon gereinigtem Carvotanacetone zu  $170-175^{\circ}$  fand; derselbe liess sich durch mehrfaches Umkrystallisiren sogar bis  $205^{\circ}$  hinauftreiben. Die Schwefelwasserstoffverbindung des rechts- $\Delta^6$ -Menthen-2-ons schmilzt bei  $222-225^{\circ}$ .

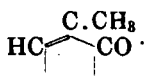
Ich stelle die Eigenschaften der verschiedenen Ketone in folgender Tabelle einander gegenüber.

	Siedepunkte	spec. Gew.	optisches Verhalten	Schmp		
				Oxim	Semicarb.	SH <sub>2</sub> -Verb.
$\Delta^6$ -Menthen-2-on	96/97 <sup>o</sup> , 9 mm;	$d_{10}$ 0.9411	+ 49.5 <sup>o</sup>	75/77 <sup>o</sup>	173/174 <sup>o</sup>	222/225 <sup>o</sup>
Carvotanacetone	227/8 <sup>o</sup> , gew. Dr.	$d_{19}$ 0.9351	inact.	92/93 <sup>o</sup>	177 <sup>o</sup>	205 <sup>o</sup> (95 <sup>o</sup> , Semmler)
	99 <sup>o</sup> , 12 mm;	$d_{20}$ 0.9382				
	228 <sup>o</sup> , gew. Dr.	$d_{21}$ 0.932 (Semmler) (Wallach)				
<i>i</i> -Carvon			inact.	93 <sup>o</sup>	154/6 <sup>o</sup>	
<i>d</i> - und <i>l</i> -Carvon	97,98 <sup>o</sup> , 9 mm;	$d_0$ 0.9598	$\pm 62^{\circ}$	72 <sup>o</sup>	162/3 <sup>o</sup>	224/225 <sup>o</sup> (187 <sup>o</sup> , Heusler <sup>1)</sup> )
	228 <sup>o</sup> , gew. Dr.	$d_{19}$ 0.9616				

Das  $\Delta^6$ -Menthen-2-on wie das Carvotanacetone besitzen die doppelte Bindung in  $\alpha\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe, sie sollten daher mit 2 Molekülen Hydroxylamin wie das Carvon Oxaminooxime bilden können. Das  $\Delta^6$ -Menthen-2-on liefert in der That unter den früher von mir beim Carvon ermittelten Versuchsbedingungen leicht eine solche Verbindung, welche, über das Oxalat gereinigt, ein schnell krystallinisch erstarrender Syrup ist, der Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt. Carvotanacetone (aus dem Semicarbazone) liefert ein sehr

<sup>1)</sup> Im Handbuch der Terpene von Heusler, Braunschweig 1896, ist der Schmelzpunkt des Schwefelwasserstoffcarvons zu  $187^{\circ}$  und die Formel  $C_{10}H_{14} < \begin{smallmatrix} OH \\ SH \end{smallmatrix}$  angegeben, welche Daten aus der Abhandlung von Beyer, Arch. d. Pharm. 21, 283 übernommen sind. Die Formel ist schon nach Varrentrapp's Untersuchungen  $2(C_{10}H_{14}O)H_2S$ , die wir bestätigen können. Der Schmelzpunkt der Schwefelwasserstoffverbindung des activen Carvons liegt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei  $224-225^{\circ}$ .

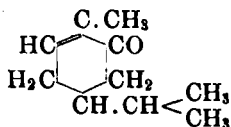
ähnliches Product von höherem Schmelzpunkt. Mit Sicherheit ist aus der Bildung dieses Oxaminooxims zu schliessen, dass in dem Carvotanacetone nur Producte enthalten sind, welche, wie Semmler vermuthete, die doppelte Bindung in folgender Anordnung zur Carbonylgruppe besitzen:



Denn bei der Oxydation des Roh-Oxaminooxims aus Carvotanacetone mit gelbem Quecksilberoxyd erhält man keine Blaufärbung<sup>1)</sup>.

Das Kohlenstoffatom in  $\beta$ -Stellung enthält also auch bei den Beimengungen keine Alkylgruppe. Bei der Reduction geben  $\Delta^6$ -Menthen-2-on und Carvotanacetone Carvomenthon, Ersteres in der activen, Letzteres in der inactiven Form<sup>2)</sup>, bei der Oxydation liefern beide Brenztraubensäure<sup>3)</sup>. Durch Erhitzen wird das  $\Delta^6$ -Menthenon nicht racemisirt.

$\Delta^6$ -Menthen-2-on ist daher die optisch active Modification, das Keton  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  im Carvotanacetone das racemische Product derselben Formel:



### Experimenteller Theil.

[Bearbeitet von Carl Stirm.]

#### Reduction des Hydrobromcarvons.

350 g nach A. v. Baeyer's Vorschrift<sup>4)</sup> aus käuflichem Carvon von Schimmel bereiteten Hydrobromcarvons werden in 1200 ccm Methylalkohol gelöst, 900 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter sehr guter Kühlung zugefügt und das Ganze 18 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Für das Ergebniss der Reduction ist es gleichgültig, ob man dieselbe in wasserfreier oder wasserhaltiger Lösung ausführt. Das Reductionsproduct wird in 2-procentige Salzsäure gegossen, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren des Letzteren mit Wasserdampf übergetrieben. Die Ausbeute an rohem Keton beträgt ca. 140 g; in demselben ist etwa zu einem Viertel Carvon enthalten.

Zur Entfernung desselben wird das Ketongemenge mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt, das Reactionsproduct nach halbstündigem

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 32, 1315 [1899].

<sup>2)</sup> Wallach, diese Berichte 28, 1955 [1895].

<sup>3)</sup> loc. cit. Semmler.

<sup>4)</sup> loc. cit.

Stehen auf Eis gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat geschüttelt, der Rückstand vom abdestillirten Aether mit Wasser übergetrieben. Zur vollständigen Entfernung des beigemengten Carvons kann diese Operation noch einmal wiederholt werden. Es hinterbleiben ca. 100 g  $\Delta^6$ -Menthen-2-on. Für unsere Untersuchung reinigten wir das Keton auch über das Semicarbazon hindurch, indem wir dasselbe umkrystallisirten, bis es den Schmp. 173—174° anzeigte, und es dann mit Phtalsäureanhydrid und Wasserdampf nach der ausgezeichneten Tiemann-Schmidt'schen Methode<sup>1)</sup> spalteten.

Wir erhielten so das

$\Delta^6$ -Menthen-2-on,  $C_{10}H_{16}O$ ,

in analysenreiner Form. Es ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel, welches unter gewöhnlichem Druck bei 227—228° (Carvon: 228°) und unter 9 mm Druck bei 96—97° (Carvon: 97—98°) siedet. Das spec. Gewicht beträgt bei 10° 0.9411, bei 19° 0.9351. Das Keton dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 10-cm-Rohr bei Natriumlicht um +49.5° (t: +25°). Der Geruch ist carvonähnlich, aber schwächer und süßlicher.

I. 0.1682 g Sbst.: 0.4844 g  $CO_2$ , 0.1617 g  $H_2O$ . — II. 0.1783 g Sbst.: 0.5132 g  $CO_2$ , 0.1638 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O$ . Ber. C 78.95, H 10.53.

Gef. I. » 78.54, II. 78.52, I. » 10.68, II. 10.21.

Analyse I stammt von über das Semicarbazon gereinigtem Keton, II von einem Präparat her, welches direct durch Destillation aus dem Rohöle herausfractionirt war. Der zu niedrige Wasserstoffgehalt weist auf einen Gehalt an Carvon hin.

Das Semicarbazon,  $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$ , wird leicht nach der Baeyer-Thiele'schen Methode<sup>2)</sup> erhalten; es krystallisirt aus heissem Alkohol in regelmässigen Tafeln und ist in Aether unlöslich. Es sintert bei 170° und schmilzt bei 173—174°.

0.1844 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.1528 g  $H_2O$ , 0.4256 g  $CO_2$ , — 0.1466 g Sbst.: 25.2 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{11}H_{19}N_3O$ . Ber. C 63.16, H 9.09, N 20.09.

Gef. » 62.95, » 9.21, » 20.02.

Schwefelwasserstoffverbindung,  $(C_{10}H_{16}O)_2H_2S$ .

Zur Bereitung dieser Verbindung wird, wie Varrentrapp beim Carvon angegeben hat, das Keton in alkoholischem Ammoniak gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es scheiden sich weisse Krystalle ab, die aus absolutem Alkohol oder aus Essigsäure umkrystallisirt, glänzende Nadeln bilden vom Schmp. 222—225°. Die Schwefelwasserstoffverbindung ist zersetzlich und verträgt häufiges

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3721 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1918 [1894].

Umkrystallisiren nicht. Durch Erwärmen mit Alkali wird sie in die Componenten zerlegt.

0.1807 g Sbst.: 0.4690 g CO<sub>2</sub>, 0.1585 g H<sub>2</sub>O. — 0.2194 g Sbst.: 0.1494 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>S. Ber. C 71.01, H 10.06, S 9.47.

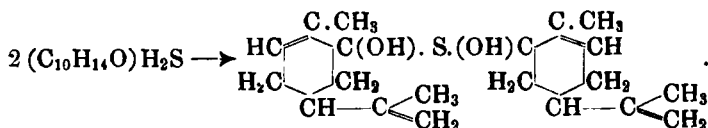
Gef. » 70.79, » 9.75, » 9.37.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.1453 g Sbst: 16.71 g Benzol;  $\Delta$  0.135.

Ber. M 338. Gef. M 322.

Die Schwefelwasserstoffverbindungen des Carvons wie des  $\Delta^6$ -Menthen-2-ons reagiren weder mit Phenylhydrazin noch mit Semicarbazid, woraus hervorgeht, dass die SH<sub>2</sub>-Gruppe sich nicht an die doppelte Bindung, sondern an die Carbonylgruppe angelagert hat. Das Schwefelwasserstoffderivat des Carvons ist daher folgendermaassen, und entsprechend die analogen Körper, zu formuliren:



Verhalten des  $\Delta^6$ -Menthen-2-ons gegen Hydroxylamin.

$\Delta^6$ -Menthen-2-on-oxim, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>:N.OH, entsteht bei der Einwirkung von molekularen Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat auf das Keton bei eintägigem Stehen in der Kälte oder bei 4-stündigem Kochen von molekularen Mengen des Ketons, Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat auf dem Wasserbade in 60-procentiger alkoholischer Lösung.

Zur Isolirung der Verbindung wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen, ausgeäthert und der nach dem Verdampfen des Aethers resultirende Rückstand in warmem absolutem Alkohol gelöst, die Flüssigkeit auf 20° abgekühlt und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Einstellen in eine Kältemischung krystallisirt dann das Oxim in schönen, grossen, schiefen Prismen heraus, welche bei 75—77° schmelzen. 3 Theile des Oxims, mit 1 Theil Carvonoxim vermengt, schmelzen bei 62°. Die Verbindung ist mit Wasserdampf flüchtig und kann bei Bedarf auf diesem Wege gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. Zu bemerken ist, dass das Oxim ausserordentlich schwer durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in die Componenten zurückgespalten wird.

0.1909 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5017 g CO<sub>2</sub>, 0.1750 g H<sub>2</sub>O. — 0.1857 g Sbst.: 0.1700 g H<sub>2</sub>O, 0.4875 g CO<sub>2</sub>. — 0.1382 g Sbst.: 0.3632 g CO<sub>2</sub>, 0.1270 g H<sub>2</sub>O. — 0.1490 g Sbst.: 10.9 ccm N (742 mm, 16°). — 0.2084 g Sbst.: 14.7 ccm N (768 mm, 14°).



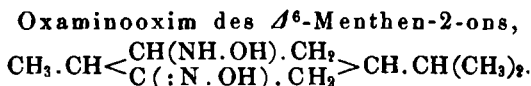
$C_{10}H_{17}NO$ .

Ber. C 71.86,

H 10.17,

N 8.38.

Gef. » 71.69, 71.60, 71.68, » 10.26, 10.18, 10.21, » 8.36, 8.43.



Dieser Körper entsteht unter Einhaltung der von Harries und Mayrhofer <sup>1)</sup> für Carvonoxaminooxim ausgearbeiteten Vorschrift, bei 8-tägigem Stehen von (1 Mol.)  $\Delta^6$ -Menthen-2-on mit 2 Mol. freiem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung. Das im Vacuum eingedampfte Reactionsproduct wird in absolutem Aether aufgenommen und mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether gefällt. Das krystallinische Oxalat schmilzt bei 130—135°. Durch Lösen in Wasser und Aussalzen mit Kaliumcarbonat wird ein Körper abgeschieden, der aus Aether in fein verfilzten Nadeln krystallisirt, die bei 90° sintern und bei 95—97° schmelzen. Dieses Oxaminooxim unterscheidet sich von demjenigen des Carvons dadurch, dass es in Aether schwer löslich ist. Es wird von Alkali sehr leicht aufgenommen und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Die Verbindung enthält nach den Analysen  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, welches durch Trocknen im Vacuumexsiccator schwer zu entfernen ist.

0.2159 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4518 g  $CO_2$ , 0.1970 g  $H_2O$ . — 0.1711 g Sbst.: 19.8 ccm N (757 mm, 21°).

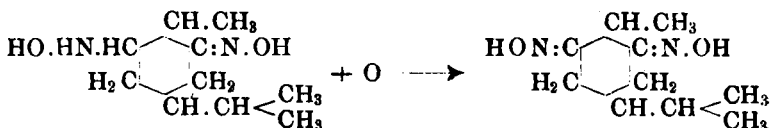
$C_{10}H_{20}N_2O_2 + \frac{1}{2} H_2O$ . Ber. C 57.42, H 10.05, N 13.40.

Gef. » 57.07, » 10.14, » 13.21.

Beim Kochen mit 10-procentiger Schwefelsäure wird unter Abspaltung einer Hydroxylamingruppe das Oxim vom Schmp. 75—77° gebildet.

#### Oxydation des Oxaminooxims.

Löst man die eben beschriebene Hydroxylaminverbindung in Aether und leitet mehrere Tage einen Luftstrom durch die Lösung, so scheiden sich allmählich weisse Krystalle ab, die von Aether nicht mehr aufgenommen werden. Dieser Körper ist ein Dioxim, das folgendermaassen entstanden ist. <sup>2)</sup>



<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1345 [1899].

<sup>2)</sup> Vergl. loc. cit.

Das Dioxim ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert in kleinen farblosen Prismen, welche bei 194—196° unter Zersetzung schmelzen.

0.1505 g Subst.: (im Vacuum getrocknet) 17.5 ccm N (13°, 766 mm).

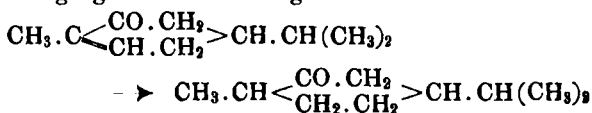
$C_{10}H_{18}N_2O_2$ . Ber. N 14.14. Gef. N 13.91.

#### Reduction des $\Delta^6$ -Menthen-2-ons.

##### I. Mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge nach Wallach<sup>1)</sup>.

Reducirt man genau in der von Wallach und Schrader angegebenen Weise das  $\Delta^6$ -Menthen-2-on, so erhält man unter Aufhebung der doppelten Bindung ein gesättigtes Keton, welches identisch ist mit dem bekannten *d*-Carvomenthon, dessen Oxim bei 97—99° schmilzt.

Der Vorgang erklärt sich folgendermassen:



##### II. Reduction mit Aluminiumamalgam.

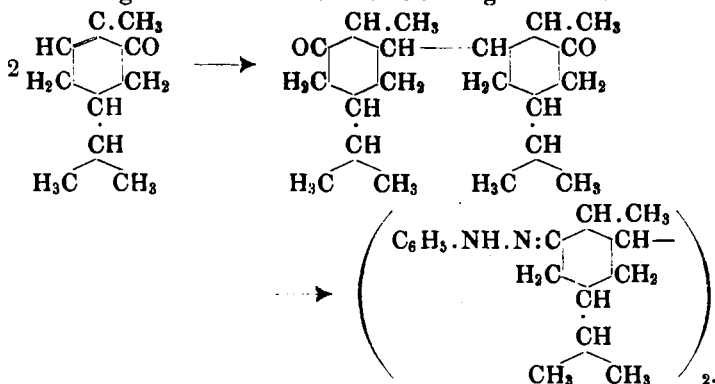
Bei dieser Methode, welche in der schon öfters angegebenen Weise ausgeführt wird<sup>2)</sup>, entstehen, gemäss früher gesammelten Erfahrungen, nur dimolekulare Producte, aus denen sich aber nicht wie beim Carvon ein krystallisiertes Diketon abscheiden lässt. Dass jedoch in dem Syrup ein Diketon enthalten ist, kann durch Zusammenbringen desselben mit essigsaurem Phenylhydrazin nachgewiesen werden; es scheidet sich hierbei ein schwerlösliches Phenylhydrazon ab, welches nach dem Auswaschen mit Aether bei 260° schmilzt.

0.1420 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.4105 g  $\text{CO}_2$ , 0.1241 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1448 g Subst.: 13.8 ccm N (17°, 758 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_4$ . Ber. C 79.01, H 9.46, N 11.52.

Gef. » 78.86, » 9.71, » 11.09.

Der Gang der Reduction erklärt sich folgendermassen:

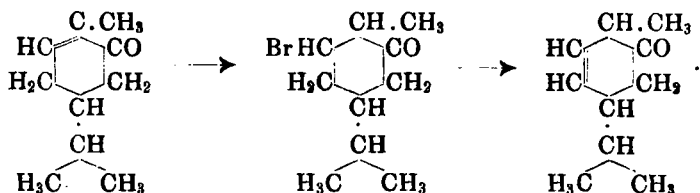


<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Harries Kaiser, diese Berichte 32, 1320 [1899].

Verhalten des  $\Delta^6$ -Menthen-2-ons gegen Bromwasserstoff.

Wird das Keton nach Baeyer<sup>1)</sup> mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt, so bleibt es längere Zeit unangegriffen, erst nach vierundzwanzigstündigem Stehen findet allmählich eine Bromwasserstoffaufnahme statt. Wird das Reaktionsgemisch dann auf Eis gegossen, so scheidet sich ein schweres, gelbes, bromhaltiges Oel ab, welches nicht zum Erstarren zu bringen ist. Es hat anscheinend die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O.HBr$ . Durch Behandlung mit basischem Bleinitrat in siedender methylalkoholischer Lösung<sup>2)</sup> wird der Bromwasserstoff abgespalten und das  $\Delta^6$ -Menthenon regeneriert. Eine Wanderung der doppelten Bindung durch den Cyclohexankern, wie wir erhofft hatten, war nicht zu realisiren:



#### Oxydation mit Permanganat.

Semmler<sup>3)</sup> hat gezeigt, das Carvotanacetone, mit Permanganat oxydirt, in Brenztraubensäure und Isopropylbernsteinsäure zerfällt.  $\Delta^6$ -Menthen-2-on liefert bei der gleichen Behandlung anscheinend dieselben Oxydationsproducte, eine ölige Säure, die durch das Phenylhydrazon als Brenztraubensäure charakterisirt wurde und eine krystallinische Säure, die wahrscheinlich eine optisch-active Isopropylbernsteinsäure darstellt. Da es uns für den Nachweis der Identität des Kohlenstoffskeletts von  $\Delta^6$ -Menthen-2-on und Carvotanacetone nur auf die Isolirung der Brenztraubensäure ankam, haben wir die krystallinische Säure nicht näher untersucht.

#### Versuche über Carvotanacetone.

Das Carvotanacetone stellten wir uns nach der Vorschrift von Semmler<sup>3)</sup> dar und reinigten es durch Ueberführung in das Semicarbazone. Nach dreimaligem Umkrystallisiren und Waschen mit Aether zeigte dasselbe den Schmp. 177°.

Die Analyse eines solchen Productes ergab folgende Werthe:

0.2010 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4586 g  $CO_2$ , 0.1598 g  $H_2O$ . — 0.1209 g Sbst.: 21.6 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$ . Ber. C 63.17, H 9.09, N 20.10.

Gef. » 62.22, » 8.83, » 20.55.

$C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$ . Ber. C 61.54, H 8.72, N 21.54.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3369 [1899].

<sup>3)</sup> loc. cit.

Das aus dem Semicarbazon nach der Phtalsäureanhydridmethode regenerierte Carvotanacetone ergab folgende Werthe:

0.2172 g Subst. (Sdp. 99°, 12 mm): 0.6251 g CO<sub>2</sub>, 0.2095 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 78.95, H 10.53.

Gef. » 78.49, » 10.72.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 78.26, H 10.14.

#### Oxaminooxim des Carvotanacetons.

Dasselbe wird genau so wie dasjenige des Carvons bereitet und über das Oxalat gereinigt. Die Verbindung ähnelt im Aussehen derjenigen, welche aus  $\Delta^6$ -Menthen-2-on erhalten wurde. Es sind schwer in Aether lösliche weisse Prismen, welche sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol allmählich zersetzen. Dieselben sintern bei 155° und schmelzen gegen 162°. Von verdünnten Alkalien und Säuren wird die Substanz leicht aufgenommen, Fehling'sche Lösung in der Kälte sofort reducirt. Ihre wässrige Lösung, mit Quecksilberoxyd gekocht, nimmt keine Blaufärbung an. Es wurden eine ganze Reihe Analysen ausgeführt, deren Werthe nicht besonders mit den von der Theorie verlangten übereinstimmen und darauf hindeuteten, dass das Carvotanacetone nicht nur das Keton C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, sondern noch andere Beimengungen enthält.

Auch hier scheint das Oxaminooxim wie die vorhin beschriebene analoge Verbindung des  $\Delta^6$ -Menthenons mit 1/2 Mol. Wasser zu krystallisiren.

0.1392 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.2996 g CO<sub>2</sub>, 0.1336 g H<sub>2</sub>O. — 0.1078 g Subst.: 12.8 ccm N (22°, 758 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 57.42, H 10.05, N 13.40.

Gef. » 58.70, » 10.66, » 13.51.

Hrn. Dr. Friedrich Kaiser, der die vorliegende Arbeit eingehend controllirt hat, danken wir verbindlichst.

#### 299. L. Spiegel und S. Sabbath: Ueber einige Aether des *p*-Aminophenols und deren Harnstoffderivate.

(Eingegangen am 12. Juni 1901; vorgetragen von Hrn. L. Spiegel in der Sitzung vom 23. Juli 1900.)

Die Abkömmlinge des *p*-Aminophenols sind physiologisch von hohem Interesse. Der Aethyläther, das *p*-Phenetidin, ist eine stark wirkende Substanz, bei welcher aber die Giftwirkung vor Allem derartig ausgesprochen ist, dass an eine therapeutische Verwendung nicht gedacht werden kann. Durch Einführung von Säureradicalen ist es dagegen gelungen, relativ harmlose Substanzen von hohem therapeu-