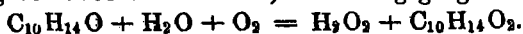


324. C. Harries: Ueber Autoxydation des Carvons.

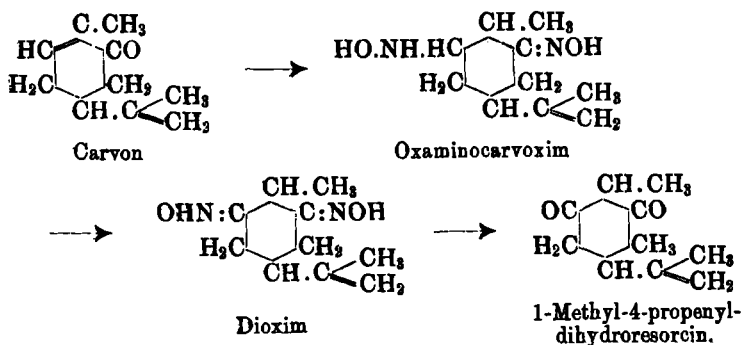
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

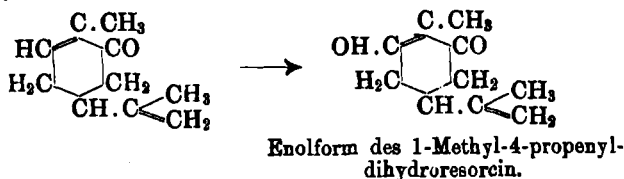
Schüttelt man Carvon mit Barythydrat und wenig Methylalkohol bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff längere Zeit, so beobachtet man, dass dieses Keton unter Gelbfärbung allmählich in Lösung geht. In der Barytlauge findet sich dann neben Barymsuperoxyd ein schön krystallisirender Körper, der durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff auf das Molekül des Carvons entstanden ist. Man kann annehmen, dass die Bildung des neuen Products im Sinne der bekannten Anschauung von Moritz Traube¹⁾ vor sich gegangen ist:



Der Körper ist nun identisch mit einem von mir früher bereits beschriebenen²⁾ Diketon, welches ich bei der Oxydation des Oxaminocarvoxims als Endproduct erhalten hatte. Hierdurch ist die Constitution der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ eindeutig bewiesen. Denn der Verlauf der Oxydation des Oxaminocarvoxims kann nur folgendermaassen erklärt werden:



Der Gang der Autoxydation des Carvons ist daher wie folgt zu formuliren:



Versuch: 100 ccm Carvon werden mit 200 g Barythydrat in 3 L Wasser und 150 ccm Methylalkohol in einer grossen Flasche ca. 35 Stunden geschüttelt. An der Oberfläche scheidet sich Baryum-

¹⁾ Diese Berichte 26, 1471 [1893].

²⁾ Diese Berichte 31, 1812 [1898].

superoxyd aus, welches mit unverändertem Carvon gemischt ist. Letzteres beträgt ca. 60 ccm. (Arbeitet man in Sauerstoffatmosphäre, so wird alles Carvon verbraucht.) Beides wird abfiltrirt, das Filtrat ausgeäthert und im Vacuum bis auf ein Viertel seines Volums eingengt. Wird dann der Rückstand mit Salzsäure angesäuert, so scheidet sich eine feste Substanz ab, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, unter langsamem Erhitzen bei 185—187° schmilzt. Früher habe ich den Schmelzpunkt des Diketons aus Oxaminocarvoxim bei schnellem Erhitzen zu 194° gefunden. Die beiden Substanzen verschiedener Herkunft sind aber bei genauem Vergleich identisch gefunden worden.

0.1784 g Stbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4719 g CO₂, 0.1343 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 72.14, » 8.36.

Bei der Autoxydation des Carvons entsteht übrigens noch ein anderes, angenehm nach Erdbeeren riechendes Product, welches aber bisher der geringen Menge wegen nicht isolirt werden konnte.

Ich möchte darauf hinweisen, dass diese Beobachtung von allgemeinerer Bedeutung für die Natur der Autoxydationsvorgänge bei den Terpenen ist. Dass viele ungesättigte Verbindungen begierig Sauerstoff absorbiren, ist seit langem bekannt, und es haben sich mit der Erklärung der Theorie dieser Vorgänge schon zahlreiche Forscher, neuerdings besonders Engler¹⁾ und Baeyer²⁾, beschäftigt. Ueber die Endproducte dieser Autoxydation in der Terpenreihe sind meines Wissens nur wenig positive Ergebnisse bekannt geworden³⁾.

Es ist nun nicht unwahrscheinlich, dass der Verlauf dieser Autoxydation z. B. beim Terpentinöl (Pinen) sich in ähnlicher Weise wie beim Carvon leiten lässt. Darnach müsste daraus das Pino-camphon Wallach's entstehen. Mit dahin gehenden Versuchen bin ich zur Zeit beschäftigt.

Hrn. Dr. Friedrich Kaiser danke ich bestens für seine Unterstützung.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1097, 1100 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 1569 [1900].

³⁾ Sobrero, Ann. d. Chem. 80, 107 [1851]. Papasogli, Jahresber. 1876, 402. Schiff, diese Berichte 16, 2012 [1883]. Armstrong, Pope, Soc. 59, 315 [1891]. Kingzett, Proc. 135, 51 [1894].