

auf Zusatz von Wasser als schnell erstarrende Krystallmasse ab und wird durch einmaliges Umkristallisieren aus 50-prozentigem Alkohol, worin es sich leicht in der Wärme, schwer in der Kälte löst, analysenrein in Form eines Hanfwerks verfilzter Nadeln erhalten, die bei 156° schmelzen.

0.1815 g Sbst.: 0.4542 g CO_2 , 0.1033 g H_2O . — 0.1802 g Sbst.: 18.7 ccm N (8°, 743 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. C 68.37, H 5.98, N 11.96.

Gef. » 68.25, » 6.30, » 12.24.

Hrn. Geh. Rat E. Fischer und Hrn. Geh. Rat A. Kossel möchte ich zum Schluß auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Überlassung von Lysin-Präparaten zu Vergleichszwecken meinen besten Dank sagen.

127. Ernst Beckmann:

Zur Kenntnis der optisch-aktiven Menthone.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Laboratorium für Angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Februar 1909.)

l-Menthon, welches ich aus dem natürlichen *l*-Menthol durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten habe¹⁾, zeigt eine maximale Drehung $[\alpha]_D$ — 28.5°. Bei der Invertierung mittels 90-prozentiger Schwefelsäure in der Kälte wird es zu *d*-Menthon invertiert mit Drehungen $[\alpha]_D$ bis zu + 28.1°. Trotz der gleichen Intensität der Drehungen liegen aber, wie alsbald betont wurde, keine optischen Antipoden vor²⁾.

Diesem invert. *d*-Menthon haftete auch alsbald der Verdacht an, daß es nicht einheitlich sei, sondern vielmehr ein Gemisch von *l*-Menthon mit einem noch stärker rechtsdrehenden *d*-Isomenthon. In der Tat gelang es inzwischen, stärker drehende *d*-Isomenthone auf anderem Wege zu erhalten.

Aus dem Menthol-Gemisch, welches bei der Reduktion von *l*-Menthon oder invert. *d*-Menthon entsteht, ließ sich außer dem gewöhnlichen *l*-Menthol ein *d*-Isomenthol vom Schmp. 78—81° mit einer Drehung $[\alpha]_D$ + 2.03° gewinnen³⁾. Das daraus durch Chromsäuremischung erhaltenen Isomenthon zeigte Drehungen $[\alpha]_D$ + 30.2 bis + 35.1°.

¹⁾ Ann. d. Chem. **250**, 322 [1888].

²⁾ Dasselbst **250**, 371 [1888] und **283**, 365 [1895].

³⁾ E. Beckmann, Journ. für prakt. Chem. [N. F.] **55**, 28 [1897]. Verhandl. Deutsch. Naturf. u. Ärzte zu Cassel 1903, Ref. Bd. II, 110. Durch Umkristallisieren konnte inzwischen die *d*-Drehung gesteigert werden.

Zu einem stärker drehenden *d*-Isomenthol führte die Untersuchung des aus den Menthon-oximen durch Reduktion erhaltenen Menthylamins. Aus dem *l*-drehenden Gesamtprodukt habe ich mit G. Ihssen¹⁾ ein *d*-Isomenthylamin ($[\alpha]_D$ des Chlorhydrats + 17.7°) isoliert, das bei vorsichtiger Behandlung mit salpetriger Säure ein *d*-Isomenthol von der Drehung $[\alpha]_D$ + 25.6° lieferte. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuremischung konnte ich mit E. Müller aus einem *d*-Isomenthol ($[\alpha]_D$ + 26.3°, Schmp. 83°) *d*-Isomenthon²⁾ mit einer maximalen Drehung $[\alpha]_D$ + 93.2° erhalten.

Die zusammengesetzte Natur des seitherigen invert. *d*-Menthons hat nunmehr vermittels der Oxime erwiesen werden können.

Nach meinen früheren Versuchen³⁾ stellt *l*-Menthonoxim eine feste, krystallinische Substanz dar, welche gereinigt bei 59° schmilzt. Invert. *d*-Menthonoxim kann aber nur als dickflüssiges Öl erhalten werden. Dagegen gelang es mir schon früher (a. a. O.), aus beiden Oximen feste Chlorhydrate darzustellen. Gegen invertierende Agenzien sind die Oxime viel widerstandsfähiger, als ihre Menthone.

Das invert. *d*-Menthonoxim lässt sich nun mit Hilfe der Chlorhydrate nach einer in Gemeinschaft mit E. Müller ausgeführten Untersuchung in folgender Weise spalten. Man löst es in absolutem Äther und leitet so lange unter Kühlung Salzsäuregas ein, bis die Abscheidung von Krystallen eintritt. Längeres Einleiten von Salzsäure würde lösend auf dieselben wirken. Die abgeschiedenen Krystalle werden rasch und vollkommen auf einem Büchner-Trichter abgesaugt, mit trockenem Petroläther gewaschen und im Vakuum-exsiccator über Natronkalk auf Ton vollständig getrocknet.

Beim Umkrystallisieren aus einer Mischung von absolutem Alkohol mit der gleichen Menge oder mehr trockenem Petroläther unter Eindunsten im Vakuumexsiccator resultiert schließlich eine farblose Abscheidung, die bei 132° unter Bräunung schmilzt. $[\alpha]_D$ + 35.9°.

Leitet man in die gelb gefärbten Mutterlaugen nochmals trockenen Chlorwasserstoff und dunstet ein, so hinterbleibt eine zähflüssige Masse, die bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator über Natronkalk krystallinisch erstarrt. Waschen mit Petroläther liefert schließlich kleine, weiße Krystalle, die unter Bräunung bei 117—118° schmelzen. $[\alpha]_D$ — 62.6°.

¹⁾ Vergl. Verhandl. deutsch. Naturf. u. Ärzte a. a. O.

²⁾ Die Bezeichnungen Isomenthon, Isomenthol und Isomenthylamin sind in Übereinstimmung mit der Nomenklatur von O. Aschan, Chemie der ali-cyclischen Verbindungen, Leipzig 1905, S. 657.

³⁾ Ann. d. Chem. **250** 322 [1888].

Die Reinfaktionen aus dem Chlorhydrat vom invert. *d*-Menthonoxim stimmen in den Eigenschaften überein mit den Oximchlorhydraten des obigen *d*-Isomenthons, $[\alpha]_D + 93.2^\circ$ bzw. des *l*-Menthons, $[\alpha]_D - 28.5^\circ$.

Während das freie Oxim des *d*-Isomenthons keine Neigung zum Krystallisieren zeigt, entspricht das zuerst ausfallende Chlorhydrat gerade der *d*-Modifikation.

Oxim-chlorhydrate.

Gewonnen aus	linksdrehend		rechtsdrehend	
	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.
invert. <i>d</i> -Menthon	Rohprodukt			
	-24.5°	95-100°		
	Nach der Zerlegung:			
	II. Fraktion		I. Fraktion	
	-62.6°	117-118°	+35.9°	132°
<i>l</i> -Menthon (Oxydationsprodukt des <i>l</i> -Menthols)	-61.2°	118-119°	-	-
<i>d</i> -Menthon (Oxydationsprodukt des <i>d</i> -Isomenthols)	-	-	+36.5°	132°

Durch Natriumcarbonat werden aus den Chlorhydraten die folgenden freien Oxime erhalten.

Freie Oxime.

Gewonnen aus	linksdrehend		rechtsdrehend	
	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.
invert. <i>d</i> -Menthon	- 6.0°	dickeflüssig	-	-
<i>l</i> -Menthon	-42.5°	59°	-	-
<i>d</i> -Isomenthon	-	-	+41.0°	dickeflüssig

Aus den letzteren Oximen konnten bisher wegen der Inversion bei der Hydrolyse die Menthone von den Drehungen $[\alpha]_D - 28.5^\circ$ bzw. $+ 93.2^\circ$ nicht unverändert abgeschieden werden. Indessen unterliegt es nach der Feststellung der Zusammensetzung des invert. *d*-Menthonoxims keinem Zweifel, daß auch das invert. *d*-Menthon aus einem Gemisch von reinem *d*-Isomenthon mit *l*-Menthon besteht. In Übereinstimmung damit werden aus *d*-Isomenthon durch invertierende Agenzien Produkte von gleicher Drehung erhalten wie aus *l*-Menthon.

Schon früher, und zwar bald nach der Auffindung der Semi-carbazid-Reaktion durch v. Baeyer und Thiele¹⁾, war von mir eine

¹⁾ Diese Berichte 27, 1918 [1894].

Trennung des invert. *d*-Menthons durch Herstellung der Semicarbazone versucht worden¹⁾. Während Hydroxylamin öliges Oxim lieferte, konnten mit Semicarbazid daraus krystallisierte Produkte erhalten werden. Beim Fraktionieren aus Alkohol ließ sich das Rohprodukt vom Schmp. 166—176° in Fraktionen mit anfangs höherem Schmelzpunkt und stärkerer *l*-Drehung und in folgende mit niedrigerem Schmelzpunkt und geringerer Drehung zerlegen. Die Reaktion mit essigsaurem Semicarbazid erwies sich aber insofern als ungünstig, als es auf den rechtsdrehenden Anteil langsamer und wegen der freiwerdenden Essigsäure invertierend wirkte. Daher blieb es zweifelhaft, ob das zunächst ausfallende Semicarbazone des *l*-Menthons, das in Übereinstimmung mit Wallach²⁾ den Schmp. 184° zeigte, einem ursprünglichen Gehalt an *l*-Menthon entsprach.

Neuerdings hat M. Barrowcliff³⁾ dieses Fraktionieren mit dem Erfolg durchgeführt, daß er neben dem Semicarbazone des *l*-Menthons ein solches vom Schmp. 125—126° von nicht angegebener Drehung erhielt, aus welchem er mit verdünnter Schwefelsäure ein Menthon von der Drehung $[\alpha]_D + 47.1^\circ$ (gegenüber 93.2° des *d*-Isomenthons) abspaltete. Die folgende Fraktion schmolz wieder höher, 161—163°.

Die in Gemeinschaft mit E. Müller ausgeführten Versuche haben mir zwar aus invert. *d*-Menthon ein bei 116° schmelzendes rechtsdrehendes Semicarbazone, $[\alpha]_D$ in Chloralhydrat-Lösung⁴⁾ $+ 26.6^\circ$, geliefert; aus demselben konnten aber mit Schwefelsäure und anderen Säuren wegen deren invertierender Wirkung nur Menthone mit verminderter Rechtsdrehung zurückgehalten werden

Das Semicarbazone aus *d*-Isomenthon krystallisiert in kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 154° und zeigte die Drehung $[\alpha]_D$ in Chloralhydrat-Lösung $+ 46.5^\circ$.

l-Menthon-Semicarbazone vom Schmp. 184° drehte in Chloralhydrat-Lösung $[\alpha]_D - 64^\circ$.

Das zuerst von mir mit M. Pleißner aus Pulegonhydrobromid dargestellte *l*-Pulegomenthon⁵⁾ läßt sich durch fraktionierte Be-

¹⁾ Ann. d. Chem. **289**, 366 [1895].

²⁾ Diese Berichte **28**, 1963 Anmerk. [1895].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 857 [1907].

⁴⁾ Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Drehung der Semicarbazone in Essigsäure-Lösung nicht konstant blieb, wurden die Drehungen in Lösungen von 1 Teil Chloralhydrat und 2 Teilen Wasser ausgeführt.

⁵⁾ Beckmann und Pleißner, Ann. d. Chem. **262**, 26 [1891]. Inzwischen habe ich die Versuche mit M. Muth und E. Müller fortgesetzt, auch hat sich C. Martine (Ann. chim. phys. [8] **3**, 113 [1904]) eingehend mit dieser Substanz beschäftigt.

handlung seines Oxims (Schmp. 85°) mit Chlorwasserstoff nicht zerlegen. Wenn man im *l*-Menthon und *d*-Isomenthon bei zwei aktiven Kohlenstoffatomen und unsymmetrischem Molekül die Modifikationen $+-$ und $++$ annimmt, so bleiben für die stereochemische Erklärung des Pulegomenthons außer den beiden Antipoden insbesondere die beiden racemischen Kombinationen verfügbar.

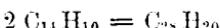
Ein ausführlicher Bericht über vorstehende und verwandte Untersuchungen wird an anderer Stelle publiziert werden.

128. Fritz Weigert: Über chemische Lichtwirkungen. IV¹⁾. Weitere Beiträge zur thermodynamischen Theorie photochemischer Prozesse.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 23. Febr. 1909; vorgetr. in der Sitzung am 22. Februar 1909.)

Vor einiger Zeit schlug ich eine thermodynamische Behandlungsweise photochemischer Erscheinungen vor²⁾, die speziell an dem Beispiel der Photopolymerisation des Anthracens zum Dianthracen



durchgeführt wurde. Diese umkehrbare photochemische Reaktion war vor 4 Jahren von Luther und Weigert³⁾ messend in umfassender Weise untersucht worden, und die Resultate dieser Untersuchung waren von Byk⁴⁾ bereits zur Begründung einer thermodynamischen und elektrochemischen Theorie der photochemischen Prozesse herangezogen, welcher die meinige (rein thermodynamische) in einigen Punkten ähnlich ist. Wie ich in der zitierten Abhandlung²⁾ nachweisen konnte, führten die Messungen von Luther und Weigert bei genauerer Betrachtung zu anderen Schlußfolgerungen, als denjenigen, die Byk daraus ableitete. Als Hauptresultat fand ich — in den Grenzen der bei photochemischen Versuchen vorläufig noch nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehler — daß innerhalb eines Temperaturintervalls von 80—170° in 4 verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol, Phenethol) in einem Konzentrationsintervall von 17—120 Millimol Anthracen pro Liter die pro Zeiteinheit von dem be-

¹⁾ Vgl. F. Weigert, Ann. d. Phys. **24**, 55, 243 [1907]; Ztschr. für Elektrochemie **14**, 591 [1908].

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **63**, 458 [1908].

³⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **51**, 297; **53**, 385 [1905].

⁴⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **62**, 454 [1908].