

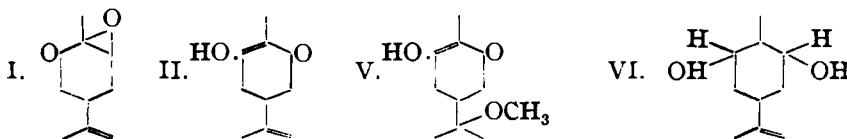
wir Hrn. Dr. R. Jackson von der Yale Universität unsren Dank für die Übersendung von Hypaphorin und Tryptophan aussprechen, sowie Hrn. Dr. R. Manske, Ottawa, Canada für die Überlassung einer Anzahl von  $\beta$ -[Indolyl-3]-äthylamin-Derivaten.

**257. W. Treibs: Zur Autoxydation  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone,  
V. Mitteil.: Reaktionsverlauf und Reaktionsprodukte der Autoxydation des Carvons.**

(Eingegangen am 14. Juli 1932.)

Auf Grund der Arbeiten von Weitz<sup>1)</sup> über die Verwandlung von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen in  $\alpha$ -Oxyde durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkalisch-alkohol. Lösung und von Jörlander<sup>2)</sup> über die Umlagerung dieser Oxyde in Diketone durch heiße alkohol. Alkalilauge war angenommen worden<sup>3)</sup>, daß bei der Autoxydation der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone primär stets die Keto-oxydo-verbindungen gebildet würden, und daß die endgültigen Reaktionsprodukte hieraus durch den umlagernden und hydrolysierenden Einfluß des alkalischen Mediums entstanden. Diese Annahme konnte am Carvon experimentell bewiesen werden. In einer früheren Mitteilung<sup>4)</sup> war gezeigt worden, daß dieses Keton in alkalisch-alkohol. Lösung unter der Einwirkung von Hydroperoxyd oder von molekularem Sauerstoff in drei Verbindungen  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$  übergeführt wird. Es gelang, diese Oxydationsprodukte auch aus der Keto-oxydo-verbindung des Carvons zu erhalten und ihren chemischen Bau durch Ermittlung der Bedingungen ihres Zustandekommens und durch alkalische Umlagerung und Hydrolyse aufzuklären.

Das Carvon-oxyd,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (I), wurde durch Einwirkung von 30-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf die stark gekühlte Lösung von Carvon in Methanol in Gegenwart von wenig Alkali gewonnen. Es war eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ähnlichem, aber milderem Geruch als der Ausgangskörper. Unter



dem Einfluß von alkohol. Alkali in der Wärme wurde es nach 2 Richtungen hin abgewandelt: Teilweise lagerte es sich in das isomere alkali-lösliche Diketon oder Dihydro-resorcin  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  um. Da dieses sich überwiegend wie ein Körper der Keto-enol-Formel II verhält, wird es im folgenden als Oxy-carvon bezeichnet. Teilweise lagerte das Carvon-oxyd Methanol an und ging in einen alkali-unlöslichen, flüssigen Körper  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (III) über. Bei Ausschluß von Wasser herrschte die Entstehung vor III vor, bei Wasser-Gegenwart dagegen die Bildung des Oxy-carvons. Die krystallisierte Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$  konnte aus Carvon-oxyd allein nicht dargestellt werden.

<sup>1)</sup> A. 830, 216 [1904]; B. 21, 1810 [1898].

<sup>2)</sup> B. 50, 406, 1458 [1917].

<sup>3)</sup> B. 64, 2179, 2548 [1931]; 65, 165 [1932].

<sup>4)</sup> B. 64, 2178 [1931].

Da sie bei der Einwirkung von  $H_2O_2$  auf die alkali-haltige Methanol-Lösung von Carvon nur bei langsamer Reaktionsführung unter schwacher Kühlung und stets auf Kosten der Ausbeute an Oxy-carvon erhalten wurde, also unter solchen Bedingungen, daß neben bereits entstandenen Oxydationsprodukten noch unverändertes Carvon vorhanden war, so wurde versucht, sie durch Kondensation von Carvon mit Carvon-oxyd, Oxy-carvon bzw.  $C_{11}H_{18}O_3$  zu synthetisieren. Ihre Darstellung gelang aus Carvon und Carvon-oxyd im molekularen Verhältnis unter der Einwirkung methanolischer Lauge oder von Natrium-methylat.

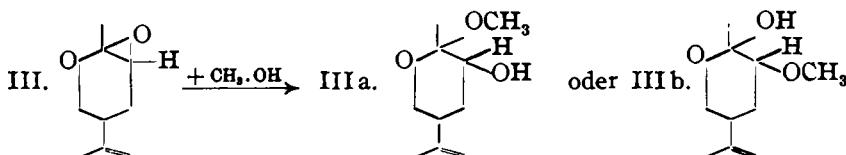
Damit war der Reaktions-Mechanismus der Einwirkung von Sauerstoff und von  $H_2O_2$  auf das Carvon in alkalisch-alkohol. Lösung aufgeklärt. Bei schneller Einwirkung von  $H_2O_2$  ohne Kühlung wurde alles Keton sofort in das Oxyd übergeführt, das sich unter dem Einfluß des Alkalis teilweise in das Oxy-carvon umlagerte, teilweise unter Anlagerung von Methanol in den Körper  $C_{11}H_{18}O_3$  überging. Bei langsamem Zusatz des  $H_2O_2$  unter schwacher Kühlung konnte sich schon entstandenes Carvon-oxyd mit noch vorhandenem Carvon zur Verbindung  $C_{20}H_{28}O_3$  kondensieren. Anwesenheit von Wasser begünstigte die Umlagerung in das Oxy-carvon und beeinträchtigte das Zustandekommen der beiden andern Körper. Durch die Autoxydation des Carvons mit molekularem Sauerstoff, die in Parallel zur langsam Reaktionsführung mit  $H_2O_2$  zu setzen ist, wurde erwartungsgemäß bei Anwendung von wasser-freier methanolischer Kalilauge reichlich der Körper  $C_{20}H_{28}O_3$  (10—15%), dagegen sehr wenig Oxy-carvon erhalten, während nach der Arbeitsweise von Harries<sup>5)</sup>, der die Autoxydation mit Barythydrat in Gegenwart von viel Wasser vornahm, mehr Oxy-carvon, jedoch kein Kondensationsprodukt  $C_{20}H_{28}O_3$  festgestellt wurde.

Die viel schlechteren Ausbeuten an den Körpern II—IV bei der Oxydation des Carvons mit Sauerstoff im Vergleich zu derjenigen mit  $H_2O_2$  sind dadurch zu erklären, daß die Autoxydation der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone zweifellos in 2 Stufen erfolgt: Primär entsteht ein Anlagerungsprodukt von Sauerstoff an Keton, ein Moloxyd oder Superoxyd, das die Aktivierung des Sauerstoffs, bzw. die Bildung von  $H_2O_2$ , vermittelt. Sekundär wirkt  $H_2O_2$  auf noch vorhandenes Keton ein. Die primären Anlagerungsprodukte kondensieren sich leicht zu harz-artigen, alkali-löslichen Körpern. Nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast erfolgt die Kondensation zwischen je 2 Mol. unter Wasser-Austritt. Durch Tüpfel-titration auf Lackmuspapier (andere Indikatoren versagten wegen der starken Färbung der Lösungen) wurden Äquivalentgewichte ermittelt, die mit den Molekulargewichten identisch waren. Es lagen also Monocarbonsäuren oder wahrscheinlicher Mono-enole vor. Beim Erhitzen gaben die Harze nochmals ein Mol.  $H_2O$  ab. Die tiefbraunen Lösungen in wäßriger Lauge wurden durch Zinkstaub fast völlig entfärbt. An der Luft trat die Farbe unter Absorption von Sauerstoff wieder auf. Die harz-artigen Produkte dürften daher chinoider Natur sein.

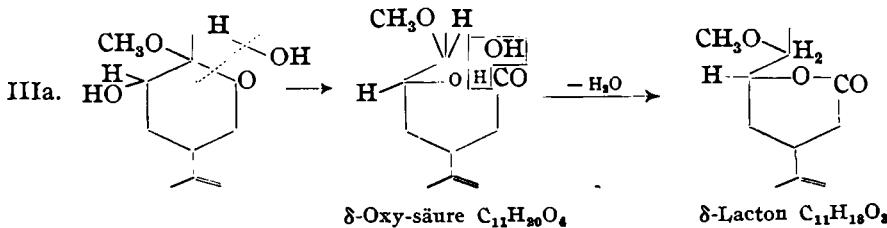
Früher war angenommen worden, daß die Verbindung  $C_{11}H_{18}O_3$  in Analogie zu Anlagerungsprodukten des Carvons durch Addition von Methanol an die aliphatische Bindung des Oxy-carvons entstanden sei, daß ihr also die Formel V zukäme. Bei Richtigkeit dieser Annahme müßte sich der

<sup>5)</sup> B. 84, 2105 [1901].

Körper gleich dem Oxy-carvon wie ein Dihydro-resorcin verhalten, also den Charakter einer einbasischen Säure haben, und an der Luft unbeständig sein. Beides war nicht der Fall. Der Verbrauch von 2 Atomen Brom pro Mol bei der Titration und die Absorption von 2 Atomen Wasserstoff pro Mol<sup>6)</sup> bei der Hydrierung mit kolloidalem Palladium nach Skita taten unzweifelhaft dar, daß die aliphatische Bindung noch vorhanden war. Eine freie OH-Gruppe wurde durch Überführung in den Essigsäure- und den Benzoesäure-ester festgestellt. Das Vorhandensein einer Methoxylgruppe war bereits früher bewiesen worden. Die Anlagerung des Methanols an das Carvon-oxyd mußte also unter Lösung der oxydischen Bindung zur Entstehung eines monomethylierten Keto-glykols geführt haben:

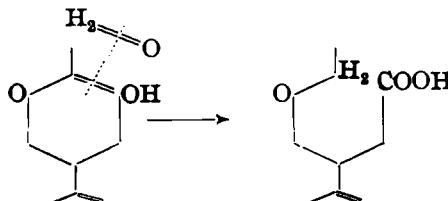


Auf einen glykol-artigen Charakter deutete die erhebliche Viscosität der Verbindung  $C_{11}H_{18}O_3$  und ihres Hydrierungsproduktes  $C_{11}H_{20}O_3$  hin. Die Entscheidung zwischen den beiden Formeln IIIa und IIIb war auf Grund des Ergebnisses der alkalischen Hydrolyse möglich. Durch 10-stdg. Erhitzen mit methylalkohol. Kalilauge wurde der Körper  $C_{11}H_{18}O_3$  in das wasser-lösliche Salz einer Säure  $C_{11}H_{20}O_4$  übergeführt, die sich beim Ansäuern als gelbliches, viscoses Öl ausschied und bei der Destillation im Vakuum unter Abspaltung von 1 Mol.  $H_2O$  in eine leicht bewegliche Flüssigkeit der Formel  $C_{11}H_{18}O_3$  überging. Letztere war in kaltem wäßrigem Alkali unlöslich, löste sich darin aber schon bei schwachem Erwärmen unter Regeneration der Säure  $C_{11}H_{20}O_4$  auf. Durch die Hydrolyse war also aus III eine Oxy-säure gebildet worden, die leicht in ihr Lacton überging. Daß kein  $\gamma$ -, sondern ein  $\delta$ -Lacton vorlag, bewies seine leichte Verseifbarkeit. Bei der Titration mit Bromlösung lagerte das Lacton 2 Bromatome pro Mol an. Bei der Hydrierung nach Skita wurde es unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in ein gesättigtes Lacton  $C_{11}H_{20}O_3$  übergeführt. Wie das folgende Reaktions-Schema dargetut, beweisen die Ergebnisse der alkalischen Hydrolyse die Formel IIIa der Verbindung  $C_{11}H_{18}O_3$ .

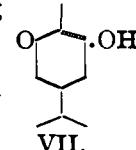


<sup>6)</sup> Mit bereits wiederholt gebrauchtem und durch O regeneriertem Katalysator wurde dagegen häufig eine erheblich größere Menge H absorbiert. Aus dem Reaktionsprodukt konnte viel *l*-Tetrahydro-carvon isoliert und durch seine Konstanten und sein Semicarbazon identifiziert werden. Bei der Hydrierung mußten also zunächst Methanol und  $H_2O$  abgespalten worden sein; vergl. die Ausführungen über die dehydratisierende Wirkung des Katalysators von Skita in Wallachs Terpene und Campher (2. Aufl.), S. 57.

Ebenso wie der Körper  $C_{11}H_{18}O_3$  lassen sich die Dihydro-resorcine durch Alkali hydrolytisch aufspalten, gehen dabei aber nicht in Oxy-, sondern in Keto-säuren über. Aus Dihydro-resorcin und Baryt erhielt Vorländer<sup>7)</sup>  $\gamma$ -Acetyl-buttersäure. Analog stellte Crosley<sup>8)</sup> aus Isopropyl-dihydro-resorcin  $\beta$ -Isopropyl- $\gamma$ -acetyl-buttersäure dar. Das Oxy-carvon, ein Homologes dieser Verbindungen, konnte auf die gleiche Art quantitativ zu einer ungesättigten Ketosäure, der  $\beta$ -Methoäthenyl- $\gamma$ -propionyl-buttersäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ , aufgespalten werden, die durch ein gut krystallisierendes Semi-carbazon charakterisiert wurde. Bei der Titration nahm sie 2 Atome Brom, bei der Hydrierung nach Skita 2 Atome Wasserstoff pro Mol auf:



Bei der Reduktion verhielt sich das Oxy-carvon völlig normal. Nascierender Wasserstoff (Na und Propanol) ließ die aliphatische Doppelbindung bestehen und reduzierte beide Ketogruppen zu Hydroxylen. Das Oxy-carvon wurde in ein krystallisiertes Glykol,  $C_{10}H_{18}O_2$ , das *p*-Menthens-8(9)-diol-(2.6) (VI), übergeführt<sup>9)</sup>. Unter dem Einfluß von kolloidalem Palladium wurde dagegen sowohl beim Oxy-carvon wie bei seinem Essigsäure-ester zunächst die aliphatische Lückenbindung abgesättigt. Das Dihydro-oxy-carvon,  $C_{10}H_{16}O_2$  (VII), unterschied sich nur wenig von seinem Ausgangskörper. Es zeigte ebenfalls die Merkmale eines Dihydro-resorcins, konnte aber naturgemäß nicht mehr wie das Oxy-carvon<sup>10)</sup> in ein Phenol umgelagert werden.



Der krystallisierte Körper  $C_{20}H_{28}O_3$  (IV) war, wie oben beschrieben, außer durch Autoxydation des Carvons mittels Sauerstoffs oder  $H_2O_2$ , durch alkalische Kondensation von 1 Mol. Carvon mit 1 Mol. Carvon-oxyd erhalten worden. Er war also durch einen aldol-artigen Zusammentritt dieser beiden Moleküle entstanden. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe wurde bereits früher durch Überführung in ein Monoacetat dargetan. Auf einen tertiären Charakter dieses Hydroxyls wies die Tatsache hin, daß die Verbindung  $C_{20}H_{28}O_3$  beim Erhitzen auf 250° äußerst lebhaft Wasser abspaltete. Die Aldol-Kondensation konnte sowohl durch das Keton-Carbonyl des Carvons wie durch dasjenige des Carvon-oxyds vermittelt sein. Wenn der erstere Fall zutraf und die Keto-oxyd-Hälfte des Kondensationsproduktes noch unverändert vorhanden war, bestand die Möglichkeit, den Körper  $C_{20}H_{28}O_3$  ebenso durch alkalische Einwirkung in ein Dihydro-resorcin umzulagern wie das Carvon-oxyd in das Oxy-carvon. Aus der alkalischen Lösung, die durch mehrstündigem Erhitzen der alkaliumlöslichen Verbindung IV mit methanolischer Kalilauge erhalten worden

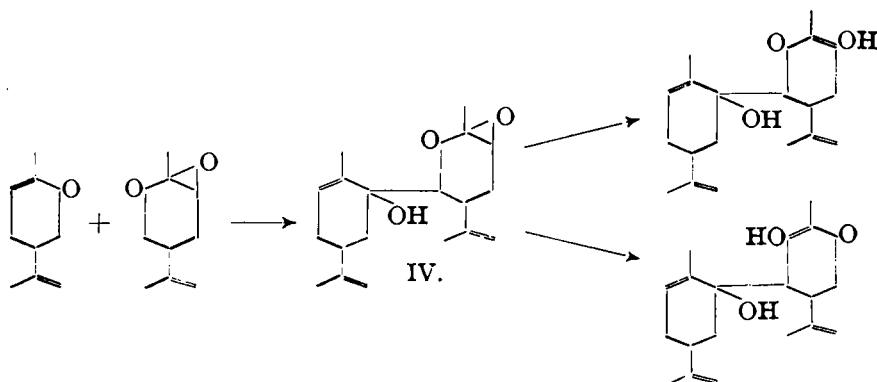
<sup>7)</sup> A. 294, 253 [1896].

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London 81, 680 [1902].

<sup>9)</sup> vergl. Knoevenagel, A. 289, 138 [1895].

<sup>10)</sup> B. 64, 2184 [1931].

war, konnten durch Ansäuern und fraktionierte Krystallisation des Reaktionsgemisches 2 krystallisierte isomere Körper der gleichen Zusammensetzung  $C_{20}H_{28}O_3$  erhalten werden, die bei  $136$  und  $176^0$  schmolzen. Die Titration bewies ihren Charakter als einbässische Säuren. Beim längeren Liegen an der Luft trat bei beiden der charakteristische ranzige Geruch der Dihydro-resorcine<sup>11)</sup> auf, der durch Autoxydation verursacht ist. Ein Alkali-Überschuß begünstigte die Bildung der höher schmelzenden Verbindung, wenig Kaliumhydroxyd die der niedriger schmelzenden. Durch lang andauernde Einwirkung der alkohol. Lauge wurden beide Körper zu nicht krystallisierbaren Säuren hydrolysiert, und zwar die Verbindung vom Schmp.  $176^0$  erheblich schneller. Die Entstehung zweier isomerer Dihydro-resorcine aus dem Kondensationsprodukt von Carvon und Carvon-oxyd ist leicht zu erklären, wenn man voraussetzt, daß sich die Dihydro-resorcine nicht in der Diketo-, sondern in der Keto-enol-Form befinden. Die Bildung der alkali-unlöslichen Verbindung  $C_{20}H_{28}O_3$  (IV) und ihre Umlagerung in ihre beiden alkali-löslichen Isomeren stellt sich dann folgendermaßen dar:



Neben den Oxydationsprodukten II–IV konnte sowohl bei der Umlagerung des Carvon-oxyds als bei der Oxydation des Carvons mit molekularem O oder mit  $H_2O_2$  in sehr geringer Menge ein krystallisierter Körper  $C_{10}H_{16}O_3$  vom Schmp.  $132^0$  gewonnen werden. Bei der Titration verhielt er sich wie eine einbässische Säure. Durch Erhitzen mit methylalkohol. Schwefelsäure wurde er in ein monomethyliertes, etwas viscoses und in Wasser ziemlich lösliches Produkt  $C_{11}H_{18}O_3$  von Ester-Geruch übergeführt, das von wässriger Kalilauge erst durch langes Erwärmen verseift wurde. Bei der Titration mit Brom-Chloroform-Lösung fand nur langsame Entfärbung ohne HBr-Abspaltung statt. Eine Fünf-Ring-Säure, nach Art der Oxy-dihydro-piperitolensäure, wie anfangs angenommen wurde, dürfte nicht vorliegen. Eher wäre Ring-Erweiterung nach Art der Eucarvon-Bildung aus Carvon zu vermuten.

Bei dem Übergang des *d*-Carvons ( $\alpha_D = +58^0$ ) in das Carvon-oxyd und bei den Umlagerungs-Reaktionen des letzteren trat trotz der Gegenwart von starker Lauge keine Racemisierung ein. Das Oxy-carvon war zwar inaktiv, was darauf zurückzuführen ist, daß es in der Diketoform kein asym-

<sup>11)</sup> vergl. Vorländer, Anm. 7.

metrisches C-Atom mehr enthält. Das Carvon-oxyd zeigte dagegen starke Linksdrehung ( $[\alpha]_D = -83.6^\circ$ ). Das Keto-glykol  $C_{11}H_{18}O_3$  (III) drehte im selben Sinne ( $[\alpha]_D = -46^\circ$ ), wogegen das durch alkalische Hydrolyse aus ihm gewonnene Lacton  $C_{11}H_{18}O_3$  schwach rechtsdrehend war ( $[\alpha]_D = +7^\circ$ ). Das aus je 1 Mol. Carvon und Carvon-oxyd durch Kondensation entstandene Produkt  $C_{20}H_{28}O_3$  (IV), bei dem wahrscheinlich jede Hälfte für sich die Polarisations-Ebene dreht, wobei die Gesamtdrehung durch Subtraktion der Einzeldrehungen entsteht, zeigte schwache Rechtsdrehung ( $[\alpha]_D = +16^\circ$ , Methanol), sein alkali-lösliches Umlagerungsprodukt vom Schmp.  $136^\circ$  hingegen Linksdrehung ( $[\alpha]_D = -34^\circ$ , Eisessig).

Bei dieser Gelegenheit seien einige Ergebnisse über das alkali-unlösliche linksdrehende Harz ( $[\alpha]_D = -35^\circ$ ) mitgeteilt, das durch langandauernde Einwirkung von alkali-haltigem Methanol bei Zimmer-Temperatur unter Luft-Abschluß aus Carvon von Treibs<sup>12)</sup> erhalten wurde. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast ergaben dafür eine empirische Zusammensetzung  $[C_{10}H_{14}O]_n$ , also die Formel eines Poly-carvons.  $n$  war etwa 3, doch stellt dieser Wert nur einen Mittelwert und eine untere Grenze dar, da zweifellos ein Gemisch von mehreren Polymeren vorlag, und da das Kondensationsprodukt, wie unten beschrieben wird, thermisch unbeständig ist. An das Poly-carvon ließ sich in Eisessig-Lösung 1 Mol HBr pro  $C_{10}H_{14}O$ -Einheit anlagern. Die aliphatische Lückenbindung war also noch vorhanden. Beim Erhitzen schmolz das Poly-carvon zunächst zu einer dickflüssigen Masse, die bei weiterer Wärme-Zufuhr dünnflüssig wurde, wobei Depolymerisation zum monomeren Carvon von der gleichen Rechtsdrehung ( $[\alpha]_D = 58^\circ$ ) wie das Ausgangsketon eintrat. Die Übereinstimmung wurde auch durch den Misch-Schmp. der beiden Semicarbazone des Ausgangs- und Spaltungsketons bewiesen. Die Einwirkung von alkohol. Lauge bewirkt also nicht, wie Wallach<sup>13)</sup> annahm, eine tiefgreifende Veränderung des Carvons, sondern verursacht eine Aldol-Kondensation zwischen mehreren Carvon-Molekülen, die durch thermische Einwirkung rückgängig gemacht wird:  $n C_{10}H_{14}O \xrightarrow[\text{Wärme}]{\text{KOH}} [C_{10}H_{14}O]_n$ . Ein in weichen Nadeln krystallisiertes dimeres Carvon wurde durch die mildere Wirkung von methylalkoholischer Cyankalium-Lösung gewonnen.

Versuche über das Poly-carvon und den Verlauf der Polymerisation sind im Gange. Des weiteren soll festgestellt werden, ob die Addition von Alkoholen an  $\alpha$ -Keto-oxyde zu monoalkylierten Keto-glykolen auch in anderen Fällen möglich ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Das Carvon-oxyd und seine Umlagerungen.

Zu einem in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlten Gemisch von 20 ccm Carvon und 200 ccm wasser-freiem Methanol wurden 64 ccm einer 12-proz. Lösg. von KOH in Methanol und 32 ccm 30-proz.  $H_2O_2$  so hinzugefügt, daß erst eine kleine Portion der Lauge und darauf die entsprechende Menge von  $H_2O_2$  unter Schütteln eingetragen wurde. Die Zugabe erfolgte so langsam, daß die Temperatur nicht über  $0^\circ$  stieg. Das Reaktionsprodukt

<sup>12)</sup> B. 63, 2425 [1930].

<sup>13)</sup> Terpene und Campher (2. Aufl.), S. 330.

wurde nach 4-stdg. Verbleiben in der Kältemischung und 12-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur in Wasser gegossen und ausgesalzen; es siedete nach 2-maligem Destillieren bei 15 mm von  $120-122^{\circ}$ .  $d^{20} = 1.033$ ;  $\alpha_D = -86.4^{\circ}$ ,  $n_D = 1.4812$ .

0.1230 g Sbst.: 0.3268 g  $\text{CO}_2$ , 0.0965 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$  [2]. Ber. C 72.3, H 8.4, Mol.-Refr. 45.1.

Gef. .. 72.5, .. 8.7, .. 45.7.

Bei den Umlagerungen des Carvon-oxyds konnte nie ein Reaktionsprodukt allein erhalten, sondern nur seine Ausbeute durch geeignete Versuchs-Bedingungen begünstigt werden:

A. Um die Anlagerung des Methanols zu bewirken, wurden 15 ccm Carvon-oxyd zur siedenden Lösung von 15 g KOH in 60 ccm reinem wasser-freien Methanol gefügt und die Mischung 10 Min. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Äther-Rückstand nach Abdampfen des Methanols bei 15 mm rektifiziert. Die Fraktion  $150-160^{\circ}$  stellte die Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  dar. Ausbeute 40–50%. Aus der alkalischen Lösung konnten durch Ansäuern 20% Oxy-carvon abgeschieden und aus dessen Mutterlaugen etwas  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  gewonnen werden.  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$  war nicht entstanden.

B. Um die Umlagerung in das Oxy-carvon zur bevorzugten Reaktion zu machen, wurde ebenso verfahren wie bei A, jedoch der methylalkohol. Lauge 12–15 ccm Wasser hinzugefügt. Es wurde sehr wenig  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , etwa 50% Oxy-carvon, in geringer Menge  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , jedoch kein  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$  erhalten.

C. Zwecks Gewinnung der Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$  wurde eine Mischung von je 5 ccm Carvon und Carvon-oxyd mit einer Lösung von 5 g KOH in 30 ccm reinem Methanol 25 Min. erhitzt, wobei die Temperatur langsam von  $50^{\circ}$  bis zum Sieden gesteigert wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der flüchtige Anteil durch Wasserdampf-Destillation entfernt. Aus dem nicht-flüchtigen Anteil schieden sich beim Stehen die charakteristischen großen Platten des Kondensationsproduktes  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$  aus, die bei  $150-151^{\circ}$  schmolzen.

#### Autoxydation des Carvons.

A. 50 g Carvon wurden mit einer Lösung von 50 g KOH in 200 ccm wasser-freiem Methanol in Sauerstoff-Atmosphäre geschüttelt, wobei unter Erwärmung und Braunfärbung 8 l Gas in 1 Stde. aufgenommen wurden.

B. In einem 2. Versuch wurden 50 ccm Carvon mit einer Lös. von 50 g KOH in 50 ccm Wasser und 150 ccm Methanol ebenso autoxydiert, wobei keine Erwärmung eintrat und die Absorption von 8 l Sauerstoff erst in 8–9 Stdn. erfolgte. Zum Schluß wurde kurz zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung der Autoxydationsprodukte gelang folgendermaßen: Die mit viel Wasser versetzten Reaktionsprodukte wurden ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers und der flüchtigen Anteile schied sich aus dem Unflüchtigen das Kondensationsprodukt  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$  krystallisiert aus, und zwar bei Versuch A in einer Ausbeute von 10–15, bei Versuch B in einer Menge von 3–5%. Beim Ansäuern der ausgeätherten alkalischen Lösung schied sich ein öliges, braunes Gemisch ab, das solange mit immer wieder erneuerten Wasser-Mengen ausgekocht wurde, bis nichts mehr in Lösung ging. Die

erkalteten Wasser-Auszüge wurden mit Salz gesättigt und ausgeäthert. Aus den Äther-Rückständen schied sich das Oxy-carvon (bei Versuch A in sehr geringer Menge, bei B in einer Ausbeute von 6—8%) und darauf bei langem Stehen der Körper  $C_{10}H_{16}O_3$  vom Schmp.  $132^0$  (Ausbeute 1—2%) ab. Das ausgekochte braune Harz bildete eine harte, spröde Masse, die beim Erhitzen erweichte und bei etwa  $150^0$  reichlich Wasser abspaltete. In verd. wäßriger Lauge war sie mit tiefbrauner Farbe löslich, durch konz. Lauge wurde ihr Alkalosalz ausgeschieden.

a) Bei  $50^0$  im Vakuum getrocknet: 0.1340 g Sbst.: 0.3590 g  $CO_2$ , 0.0860 g  $H_2O$ . — 0.1350 g Sbst.: 0.3620 g  $CO_2$ , 0.0910 g  $H_2O$ . — 0.7575 g Sbst., in Alkohol gelöst, werden durch 4.4 ccm  $n/4$ -alkohol. KOH neutralisiert (Tüpfel-analyse auf Lackmuspapier; es wurden 8.5 ccm  $n/4$ -alkohol. KOH zur Harzlösung gefügt; der Alkali-Überschuss wurde mit 4.1 ccm  $n/4$ - $SO_4H_2$  zurücktitriert).

$C_{20}H_{24}O_4$ . Ber. C 73.2, H 7.3. Mol.-Gew. 328.  
Gef., 73.1, 73.2, .. 7.2, 7.5. Äquiv.-Gew. 344, Mol.-Gew. (Rast) 339.

b) Bei  $130^0$  im Vakuum getrocknet: 0.1322 g Sbst.: 0.3685 g  $CO_2$ , 0.0082 g  $H_2O$ .  
 $C_{20}H_{22}O_3$ . Ber. C 77.4, H 7.1. Gef. C 76.9, H 7.0.

Beim Erhitzen der tiefbraunen alkalischen Lösung mit Zinkstaub trat fast völlige Entfärbung ein. Durch Ansäubern wurde ein viel helleres Harz gewonnen, das mehr H enthielt als das Ausgangsprodukt, dessen Analyse jedoch keine zuverlässigen Schlüsse zuließ.

0.3141 g absorbierten in alkohol.-alkal. Lösung 110 ccm Sauerstoff, also pro Mol  $C_{20}H_{24}O_4$  etwa 1 Atom O. Nach der O-Aufnahme zeigte das durch Ansäubern in Freiheit gesetzte Harz dieselben Analysenzahlen wie vor der Reduktion.

### Verbindung $C_{11}H_{18}O_3$ .

Durch Einwirkung von  $H_2O_2$  auf Carvon war der Körper  $C_{11}H_{18}O_3$  nur in einer Menge von 10—15% erhalten worden, dagegen aus Carvon-oxyd in viel besserer Ausbeute. Es empfiehlt sich daher, zuerst das Carvon-oxyd darzustellen und, wie oben beschrieben, in diese Verbindung überzuführen. Die Ursache der schlechteren Ausbeute bei der direkten Darstellung aus dem Carvon ist in dem im 30-proz.  $H_2O_2$  enthaltenen  $H_2O$  zu suchen.

1.0250 g verbraucht. 9.9 ccm einer Lösg. von 80 g Brom auf 1000 ccm Lsg. in Chloroform; berechnet zur Absättigung einer Doppelbindung 10.3 ccm.

Das Acetat  $C_{13}H_{20}O_4$  wurde durch 1-stdg. Kochen mit der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von etwas Na-Aacetat erhalten und siedete bei 15 mm von  $152-155^0$ .  $d^{20} = 1.072$ ,  $n_D = 1.4570$ ,  $\alpha_D = -34^0$  ( $l = 10$  cm).

0.1380 g Sbst.: 0.3290 g  $CO_2$ , 0.1020 g  $H_2O$ .  
 $C_{13}H_{20}O_4$ . Ber. C 65, H 8.3, M.- $R_D = 62.86$ . Gef. C 65, H 8.3, M.- $R_D = 62.76$ .

Das Benzoat wurde nach Schotten-Baumann hergestellt, konnte aber nicht kristallisiert erhalten werden.

Bei der Hydrierung nach Skita nahmen 3.5 ccm  $C_{11}H_{18}O_3$  430 ccm H auf, während zur Absättigung einer Doppelbindung 420 ccm berechnet werden. Die viscose Dihydroverbindung siedete bei 18 mm von  $150-156^0$ .  $d^{20} = 1.060$ ,  $n_D = 1.4725$ ,  $\alpha_D = -46^0$  ( $l = 10$  cm).

0.1335 g Sbst.: 0.3228 g  $CO_2$ , 0.1183 g  $H_2O$ .  
 $C_{11}H_{20}O_3$ . Ber. C 66.0, H 10.0. Gef. C 66.0, H 9.9.

Alkalische Hydrolyse: 30 ccm  $C_{11}H_{18}O_3$  wurden mit einer Lösung von 30 g KOH in 150 ccm wasser-freiem Methanol 15 Stdn. am Rückfluß erhitzt, die flüchtigen Anteile des Reaktionsproduktes wurden mit Wasserdampf entfernt, der nicht-flüchtige alkalische Rückstand wurde ausgeäthert. Beim Ansäuern fiel die Oxy-säure als eine viscose Flüssigkeit aus, die in Äther aufgenommen und nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei 40° über Phosphorpentooxyd getrocknet wurde.  $d^{20} = 1.0608$ ,  $n_D = 1.4700$ .

0.1180 g Sbst.: 0.2660 g  $CO_2$ , 0.0987 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{20}O_4$ . Ber. C 61.1, H 9.2. Gef. C 61.5, H 9.4.

Sie spaltete beim Erhitzen im Vakuum Wasser ab, worauf bei 15 mm von 162–166° das leicht bewegliche Lacton überging.  $d^{20} = 1.054$ ,  $n_D = 1.4778$ ,  $\alpha_D = +7.6^\circ$  ( $l = 10$  cm).

0.1467 g Sbst.: 0.3583 g  $CO_2$ , 0.1227 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{18}O_3$ . Ber. C 66.7, H 9.1. Gef. C 66.8, H 9.3.

Bei der Hydrierung nach Skita in Methanol mit 3 ccm 1-proz.  $PdCl_2$ -Lösung nahmen 5 ccm Lacton in 5 Stdn. 550 ccm H auf, während zur Absättigung einer Doppelbindung 590 ccm erforderlich sind. Das Dihydro-lacton siedete bei 15 mm von 159–162°.  $d^{20} = 1.030$ ,  $n_D = 1.464$ .

0.1210 g Sbst.: 0.2920 g  $CO_2$ , 0.1103 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{20}O_3$ . Ber. C 66, H 10. Gef. C 65.8, H 10.2.

### Oxy-carvon.

Zur Darstellung des Oxy-carvons ist eine Isolierung des Carvon-oxyds nicht erforderlich. Zweckmäßig ist es jedoch, bei der Oxydation des Carvons mit  $H_2O_2$ <sup>14)</sup> statt wasser-freien Methanols ein Methanol mit 25% Wasser zu verwenden.

Hydrolyse: 5 g Oxy-carvon wurden mit 30 g Barythhydrat und 125 ccm Wasser 20 Stdn. gekocht. Beim Ansäuern mit HCl schieden sich nur noch Spuren von unverändertem Oxy-carvon aus, die abgesaugt wurden. Durch Äsäthern des Filtrats wurde die Keto-säure als viscose Flüssigkeit gewonnen, die bei 20 mm von 189–190° siedete.  $d^{20} = 1.046$ ,  $n_D = 1.4655$ .

0.1300 g Sbst.: 0.3102 g  $CO_2$ , 0.1013 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O_3$ . Ber. C 65.2, H 8.7. Gef. C 65.2, H 8.7.

0.2120 g Sbst. verbraucht. 2.3 ccm einer Lös. von 80 g Brom in 1000 ccm einer Chloroform-Lösung, während zur Absättigung einer Doppelbindung 2.3 ccm berechnet wurden.

Mit Semicarbazid-Mischung unter Zusatz von Methanol versetzt, schied sich bereits nach wenigen Stunden das Semicarbazon der Keto-säure in Prismen ab, die bei 158° schmolzen.

0.1350 g Sbst.: 20.7 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{11}H_{19}O_3N_3$ . Ber. N 17.4. Gef. N 17.2.

Reduktion: A. 5 g Oxy-carvon wurden zusammen mit 100 ccm Propylalkohol auf dem Wasserbade erhitzt und darin 20 g in dünne Scheiben geschnittenes Natrium eingetragen. Später wurden noch 25 ccm Propanol hinzugesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen, in Äther aufgenommen und wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers und Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde

<sup>14)</sup> B. 64, 2182 [1931], Oxydation des Carvons, Versuch A.

der Rückstand bei 15 mm fraktioniert, wobei die von 150—164° übergehenden zähflüssigen Anteile erstarrten. Nach Abstreichen auf Ton und Umkristallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther bildeten sie lange, weiße Nadeln, die bei 105—106° schmolzen.

0.1228 g Sbst.: 0.3180 g CO<sub>2</sub>, 0.1212 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.6, H 10.6. Gef. C 70.6, H 11.0.

B. 5 ccm Oxy-carvon-acetat nahmen beim Schütteln mit kolloidalem Palladium aus 5 ccm 1-proz. PdCl<sub>2</sub> nach Skita in 80-proz. Methanol-Lösung in 3½ Stdn. 580 ccm H auf, während zur Absättigung einer Doppelbindung 570 ccm erforderlich sind. Nach Fraktionierung ging der Hauptteil des Reaktionsproduktes bei 15 mm von 150—154° über. Im Gegensatz zum Oxy-carvon-acetat erstarrte die Dihydroverbindung in der Kälte nicht. d<sup>15</sup> = 1.046, n<sub>D</sub> = 1.4780.

0.1243 g Sbst.: 0.3135 g CO<sub>2</sub>, 0.0990 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.6, H 8.6. Gef. C 68.8, H 8.9.

Durch Erwärmen mit wäßriger Lauge wurde das Acetat C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> schnell verseift. Das Dihydro-oxy-carvon bildete Nadelchen, die bei 180° schmolzen und im Gemisch mit Oxy-carvon eine Schmelzpunkts-Depression zeigten. An der Luft waren sie unbeständig.

#### Kondensationsprodukt C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>.

Für seine Gewinnung bietet die Darstellung aus den beiden Komponenten Carvon und Carvon-oxyd keinen Vorteil gegenüber der früher beschriebenen Gewinnungsart<sup>15)</sup> durch Einwirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf Carvon unter schwacher Kühlung und in langsamer Reaktionsführung. Mit verd. NO<sub>3</sub>H reagierte es sehr lebhaft unter Bildung eines amorphen, gelblichen, in Lauge löslichen Nitrokörpers, der nach der Analyse 2 Nitrogruppen am Molekül trägt.

Umlagerung: A. 10 g C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> wurden mit einer Lösung von 12 g Kali in 60 ccm wasser-freiem Methanol 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen in Wasser schied sich unveränderter Ausgangskörper (4 g) ab. Aus der ausgeätherten alkalischen Lösung wurde durch Ansäuern ein zähes Öl erhalten, das beim Stehen langsam krystallisierte. Nach Abstreichen auf Ton wurden durch wiederholtes Umlösen aus warmer verd. Essigsäure Nadelchen erhalten, die bei 176° schmolzen und beim längeren Liegen an der Luft den charakteristischen säuerlichen Geruch der Dihydro-resorcine annahmen. Aus dem Mutterlaugen wurde der Körper B (s. unt.) erhalten. Wurde das gleiche alkalisch-alkohol. Reaktionsgemisch 15 Stdn. erhitzt, so wurde neben viscosen Produkten der Hydrolyse nur noch B in geringer Menge, jedoch nicht mehr der Körper A erhalten.

0.1245 g Sbst. A: 0.3472 g CO<sub>2</sub>, 0.1008 g H<sub>2</sub>O. — 0.2570 g Sbst. wurden von 1.65 ccm *n*<sub>1/2</sub>-alkohol. KOH neutralisiert (Indicator Phenol-phthalein).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.0, H 8.8, Mol.-Gew. 316. Gef. C 76.1, H 9.0, Mol.-Gew. 312.

B. 10 g C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> wurden mit einer Lösung von 5 g KOH in 60 ccm wasser-freiem Methanol 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde, wie unter A beschrieben, aufgearbeitet. 5 g waren nicht verändert.

<sup>15)</sup> B. 64, 2182 [1931], Versuch B.

Das aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern gewonnene, ölige, langsam krystallisierende Gemisch wurde aus verd. warmer Essigsäure umgelöst. Es wurden weiße Nadeln erhalten, die bei 135—137° schmolzen und sich beim Liegen an der Luft wie A verhielten. Der Titration zufolge besaßen sie den Charakter einer einbasischen Säure. Aus ihren Mutterlaugen schied sich Verbindung A aus.

1.012 g Sbst. B, in 5.118 g Eisessig gelöst;  $d^{20} = 1.070$ ,  $\alpha_D = -3^0$  ( $l = 5$  cm).

0.1447 g Sbst.: 0.4040 g  $\text{CO}_2$ , 0.1189 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3270 g Sbst. wurden von 2.09 ccm  $n/2$ -alkohol. KOH neutralisiert (Indicator Phenol-phthalein).

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$ . Ber. C 76.0, H 8.8, Mol.-Gew. 316. Gef. C 76.2, H 9.1, Mol.-Gew. 312.

### Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ .

Am reichlichsten wurde dieser Körper bei der raschen Oxydation des Carvons mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten, wobei er sich aus den Mutterlaugen des Oxy-carvons ausschied. In kaltem Methanol und Benzol war er schwer löslich. Er schmolz bei 132°.

4.480 mg Sbst.: 10.75 mg  $\text{CO}_2$ , 3.500 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2850 g Sbst. wurden in alkohol. Lösung durch 3.04 ccm  $n/2$ -alkohol. KOH neutralisiert (Indicator Phenol-phthalein).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 65.5, H 8.7, Mol.-Gew. 187. Gef. C 65.2, H 8.7, Mol.-Gew. 184.

Das monomethylierte Produkt  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  wurde durch 1-stdg. Erhitzen des Körpers  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  mit Methanol, das 10% konz.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthielt, erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand bildete eine etwas viscose Flüssigkeit von ester-artigem Geruch, die bei 15 mm von 150—155° siedete und in Wasser, besonders beim Erhitzen, ziemlich löslich war. Durch heiße wäßrige KOH wurde sie nur langsam verseift, wobei der Ausgangskörper regeneriert wurde.  $d^{20} = 1.043$ ,  $n_D = 1.4748$ .

0.1305 g Sbst.: 0.3193 g  $\text{CO}_2$ , 0.1096 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 66.7, H 9.1. Gef. C 66.8, H 9.4.

---

## 258. W. Treibs: Über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf das Oxy-carvon und die Umlagerung der Reaktionsprodukte in aromatische Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Juli 1932.)

Rupe und Lichtenhein<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von Methylmagnesiumhaloid auf Carvon ein 2-Methyl-menthatrien, das zu einer längeren Erörterung über die Verwendbarkeit des Brechungsexponenten für die Festlegung seines chemischen Baues Veranlassung gab<sup>2)</sup>, und für das schließlich auf Grund der Exaltation im Brechungsvermögen Auwers und Eisenlohr<sup>3)</sup> die Formeln I oder II als wahrscheinlich ansprachen, ohne sich jedoch für eine von beiden zu entscheiden. In analoger Reaktionsfolge gewannen Klages und Sommer<sup>2)</sup> das 2-Äthyl- und das 2-Propyl-menthatrien und stellten Semmler und Mitarbeiter<sup>4)</sup> durch Addition

<sup>1)</sup> B. 39, 1120 [1906].

<sup>2)</sup> Klages u. Sommer, B. 39, 2306 [1906], 40, 2360 [1907].

<sup>3)</sup> B. 48, 827 [1910].

<sup>4)</sup> B. 50, 1833 [1917].