

N-Alkyl-aminoalkohole (IV, VII, VIII).

1.0 g des Aminoalkohols wird in 2 ccm Aceton (3 ccm Cyclohexanon bei VIII) + 40 ccm Alkohol hydriert. Die Wasserstoffaufnahme beginnt gewöhnlich erst nach 1–2-stdg. Schütteln. Die Ausbeute beträgt in allen Fällen etwa 95% d. Theorie.

Benzoyl-Derivate (IIIa, VIb, VIc).

Die Benzoyl-Derivate von III und VIa bilden sich in der Kälte mit Benzoylchlorid in Pyridin. VIa bildet dabei zu gleichen Teilen die Di- und Tribenzoyl-Verbindungen (VIb bzw. VIc). VIc fällt beim Verdünnen der Pyridinlösung mit Wasser aus, VIb danach auf Zusatz von Natronlauge.

36. Harry Schmidt: Über Inhaltsstoffe des Kümmelöls; ein Beitrag zur Konfiguration der Dihydrocarveole.

[Aus dem Laboratorium von Schimmel, Miltitz bei Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1949.)

Aus dem Kümmelöl konnten als neue Inhaltsstoffe isoliert werden: *d*-Dihydrocarveol, *l*-Neodihydrocarveol, *l*-Isodihydrocarveol, *d*-Perillaalkohol und *d*-Dihydropinol. Das von Schimmel & Co. im Kümmelöl nachgewiesene *l*-Dihydrocarveol war ein Gemisch von 3 Stereoisomeren, durch deren Reingewinnung Einblick in die konfigurativen Verhältnisse der Dihydrocarveolreihe erhalten wurde.

Das holländische Kümmelöl des Handels besteht vorwiegend aus *d*-Carvon, dem typischen Geruchsträger des Kümmels, und aus hochdrehendem *d*-Limonen. Von Schimmel & Co.¹⁾ sind 1905 drei weitere, nur in kleiner Menge vorkommende Bestandteile, nämlich Dihydrocarvon, Dihydrocarveol und eine narkotisch riechende Base festgestellt worden. Seitdem scheint über die Inhaltsstoffe des Kümmelöls nicht mehr gearbeitet worden zu sein.

Bei der Rektifikation größerer Mengen Kümmelöl mit Wasserdampf gehen nach der Carvon-Fraktion meist nur wenige Anteile (unter 1%) über. Mitunter kommen aber auch Öle vor, die 3–4% sog. Nachlauf enthalten. Diese vorwiegend aus Dihydrocarveol bestehenden Fraktionen erschweren die Reingewinnung des Carvons, da sie, obwohl niedriger als Carvon siedend, mit Wasserdampf schwerer flüchtig sind. So fielen 1943 bei der Betriebs-Destillation von 500 kg holländischen Kümmelöls etwa 11 kg solcher Nachlauf-Fraktionen an, die als Ausgangsmaterial zu vorliegender Untersuchung dienten. Sie enthielten 80% Alkohole (ber. auf $C_{10}H_{18}O$), die durch Behandeln mit Borsäureanhydrid und anschließendes Behandeln mit Phthalsäureanhydrid von den nichtalkoholischen Bestandteilen getrennt und über eine gut wirkende Kolonne im Vakuum fraktioniert wurden, wobei sich das folgende Destillationsbild ergab (Tafel 1, S. 194).

Die Tafel 1 zeigt bei den 25 Fraktionen gleichmäßig ansteigende Werte der Dichte und des Brechungsindex, aber große Unterschiede in der optischen Drehung, die 4 mal zu einer Umkehrung der Drehungsrichtung führen.

¹⁾ Schimmels Ber., April 1905, 50.

Tafel 1. Fraktionen der Alkohole aus Kümmelöl.

| Fraktion | g ⁺) | Sdp., bis | α_D (1 dm) | d_{15} | n_D^{20} | Erstp. |
|----------|------------------|-----------|----------------------|----------|------------|--------|
| 1 | 60 | 96° | -13.5° | 0.931 | 1.47691 | |
| 2 | 131 | 96° | -17.5° | — | — | |
| 3 | 120 | -97° | -10° | 0.931 | 1.47672 | |
| 4 | 105 | -98° | +2° | 0.931 | — | |
| 5 | 34 | -99° | +5° | — | — | |
| 6 | 122 | -99° | +9° | — | 1.47720 | |
| 7 | 107 | -100° | +12.5° | — | — | |
| 8 | 127 | -100° | +16.2° | 0.9315 | 1.47740 | |
| 9 | 98 | -100° | +14° | — | — | |
| 10 | 125 | -101° | + 9.5° | — | — | |
| 11 | 121 | -102° | + 7.5° | 0.934 | 1.47887 | |
| 12 | 150 | -102° | + 5° | — | — | |
| 13 | 137 | -103° | + 2.5° | 0.9358 | — | |
| 14 | 155 | -103° | ± 0° | — | — | |
| 15 | 132 | -103° | - 7° | 0.937 | 1.47936 | |
| 16 | 124 | -103° | -13° | — | — | -10° |
| 17 | 134 | -103° | -15° | — | — | - 2° |
| 18 | 128 | -103° | -18.2° | 0.939 | — | + 8° |
| 19 | 110 | -104° | -19.8° | — | 1.48210 | +13° |
| 20 | 123 | -104° | -20.2° | — | — | +25° |
| 21 | 21 | -112° | + 2.4° | 0.944 | 1.48618 | |
| 22 | 27 | -118° | +18.4° | 0.951 | — | |
| 23 | 25 | -120° | +44° | 0.958 | 1.50513 | |
| 24 | 45 | -132° | + 5.4° | 0.960 | 1.51413 | |
| 25 | 25 | -150° | -16.5° | 0.975 | 1.55106 | |
| 2486 | | | | | | |

+) Einlage 2600 g.

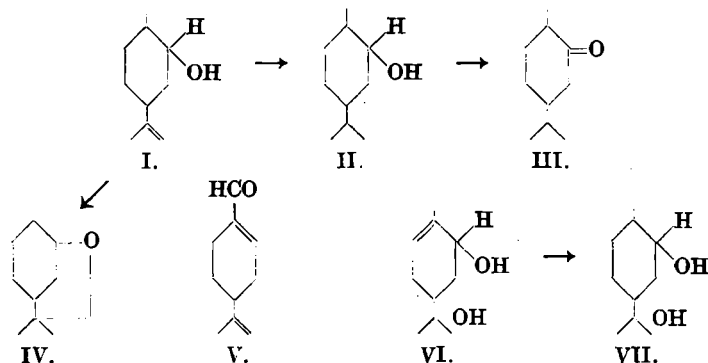
Hieraus geht eindeutig hervor, daß mehrere Alkohole vorliegen. Die Identifizierung wurde dadurch erleichtert, daß die Fraktion 20 bei Zimmertemperatur erstarrte, wodurch sich einer der Alkohole leicht in reiner Form abscheiden ließ. Er krystallisierte aus Petroläther in langen, weißen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, die bei 38–39° schmolzen und $[\alpha]_D -28^\circ$ (in Alkohol) zeigten. Mit Phthalsäureanhydrid und *p*-Nitro-benzoylchlorid entstanden schön krystallisierende Ester, während das Acetat, Phenylurethan und Dinitrobenzoat flüssig blieben. Der Alkohol roch minzig, aber weniger frisch als Menthol. Die Oxydation nach Beckmann führte zu einem dem Dihydrocarvon sehr ähnlichen Keton, dessen Oxim aber im Gegensatz zum bekannten *l*-Dihydrocarvon-oxim (Schmp. 89°) flüssig blieb. Die naheliegende Annahme, daß ein neuer stereoisomerer Alkohol der Dihydrocarveolreihe (I) vorliegt, der mit Isodihydrocarveol bezeichnet werden soll, bestätigte sich bei der Hydrierung. Es entstand ein Alkohol der Isocarvomentholreihe (II); dieser lieferte bei der Oxydation Isocarvomenthon (III), dessen Konstanten mit den von R. Johnston und J. Read²⁾ für reines Isocarvomenthon ermittelten übereinstimmten (Tafel 2).

Auch die niedriger als Isodihydrocarveol siedenden Fraktionen bestanden aus Dihydrocarveolen, und zwar war in den ersten linksdrehenden Fraktionen *l*-Neodihydrocarveol und in den folgenden rechtsdrehenden *d*-Dihydrocarveol angereichert. Durch nochmaliges Fraktionieren und Krystallisieren

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 1138.

Tafel 2. Konstanten von *l*-Isocarvomenthon.

| <i>l</i> -Isocarvomenthon aus | d_t | α_D (1 dm) | n_D^{20} | Schmp. Semicarb. | nach |
|--|-----------------|----------------------|------------|---------------------|-----------------------------------|
| <i>l</i> -Isocarvomenthol | 0.9102 (20°) | -51.12° | 1.4558 | 171–172° | Johnston u. Read ²⁾ |
| hydriertem <i>l</i> -Isodihydrocarveol | 0.914 (15°) | -49.7° | 1.45512 | 170–172° | eigenen Versuchen |



ihrer Nitrobenzoate konnten die beiden raumisomeren Dihydrocarveole rein erhalten werden. Sie entsprachen in ihren Eigenschaften den durch chemische Umwandlung des *d*-Carvons von L. Tschugaeff und R. Johnston und J. Read (s. Tafel 3) dargestellten Präparaten. Das seinerzeit von Schimmel & Co.

Tafel 3. Eigenschaften von *d*-Dihydrocarveol und *l*-Neodihydrocarveol.

| Verbindung | d_4^t | n_D^t | $[\alpha]_D$ | Schmp. <i>p</i> -Nitrobenzoat | Schmp. Dinitrobenzoat | nach |
|---|----------------|------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------------|---|
| <i>d</i> -Dihydrocarveol aus <i>d</i> -Carvon mit Natrium und Alkohol über das Xanthogenatamid gereinigt | 0.925 (20°) | 1.47818 (20°) | +33.9° | — | — | Tschugaeff, B. 35, 2479 [1902]. |
| <i>d</i> -Dihydrocarveol aus <i>d</i> -Carvon mit Natrium und Alkohol über das Dinitrobenzoat gereinigt | 0.922 (16°) | 1.4784 (16°) | +34.2° | 37° $[\alpha]_D$ +52.5° | 122° $[\alpha]_D$ +55.2° | Johnston u. Read, Journ. chem. Soc. London 1934, 233. |
| <i>d</i> -Dihydrocarveol aus Kümmelöl | 0.924 (15°) | 1.47799 (20°) | +33.5° | — | 123° $[\alpha]_D$ +54.5° | eigenen Versuchen |
| <i>l</i> -Neodihydrocarveol aus <i>l</i> -Dihydrocarvon (aus <i>d</i> -Carvon stammend) mit Aluminium-isopropylat | — | 1.4812 (14°) | -33.2° | 107° $[\alpha]_D$ +14.9° | 138° $[\alpha]_D$ +6.8° | Johnston u. Read, Journ. chem. Soc. London 1934, 233. |
| <i>l</i> -Neodihydrocarveol aus Kümmelöl | 0.930 (15°) | 1.48016 (20°) | -32.5° | 107° $[\alpha]_D$ +15° | 138° $[\alpha]_D$ +7° | eigenen Versuchen |

im Kümmelöl nachgewiesene Dihydrocarveol mit den Konstanten d_{15}^{15} 0.9368, n_D^{20} 1.4836, $\alpha_D -6^\circ 14'$ war also kein einheitlicher Alkohol, sondern ein Gemisch von 3 Stereoisomeren.

Die Auffindung eines dritten diastereomeren Alkohols der Dihydrocarveolreihe ermöglicht einen Einblick in die noch wenig geklärten konfigurativen Verhältnisse. Wie in der Menthol- und Carvomentholreihe ergibt die Oxydation der diastereomeren, drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Dihydrocarveole zwei verschiedene Ketone, die Rückschlüsse auf die Lage der Methyl- und Isopropylgruppe zulassen. Aus *d*-Dihydrocarveol und aus *l*-Neodihydrocarveol entsteht *l*-Dihydrocarvon, das sich von dem aus *l*-Isodihydrocarveol erhältlichen *l*-Isodihydrocarvon in seinen physikalischen Konstanten deutlich unterscheidet (s. Tafel 4)³⁾. Der Auwers-Skitaschen Regel gemäß befinden sich im *l*-Dihydrocarvon die Methyl- und Isopropenylgruppe in *trans*- und im *l*-Isodihydrocarvon in *cis*-Stellung.

Tafel 4. Konstanten von *l*-Dihydrocarvon und *l*-Isodihydrocarvon.

| | Sdp. ₇₆₀ | Erstp. | d_{15}^{15} | α_D^{15} (1 dm) | n_D^{20} | M_D | EM_D | Schmp. Semicarb. | Schmp. Oxim. |
|----------------------------|---------------------|---------|---------------|---------------------------|------------|-------|--------|---------------------|---|
| <i>l</i> -Dihydrocarvon | 220° | -11° | 0.929 | -15.6° | 1.47348 | 46.2 | -0.5 | 189° | 88-89° [α] _D -6° |
| <i>l</i> -Isodihydrocarvon | 221° | flüssig | 0.942 | -23.7° | 1.47419 | 45.6 | +0.1 | 179° | flüssig [α] _D -33° |

Die Oxygruppe wird ihrer räumlichen Lage entsprechend mehr oder minder stark durch die Methyl- und Isopropenylgruppe behindert, was besonders in der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Esterverseifung zum Ausdruck kommt. Diese ist beim *l*-Neodihydrocarveol etwa 5mal kleiner als beim *d*-Dihydrocarveol und beim *l*-Isodihydrocarveol (vergl. Tafel 6, S. 199), woraus geschlossen werden kann, daß im *l*-Neodihydrocarveol die Oxygruppe in *cis*- und im *d*-Dihydrocarveol in *trans*-Stellung zur Methylgruppe steht. Im *l*-Isodihydrocarveol bleibt die Lage der Oxygruppe noch ungeklärt, da der zu Vergleichsversuchen nötige vierte theoretisch mögliche Alkohol (Neoisodihydrocarveol) im Kümmelöl nicht aufgefunden wurde und synthetisch noch nicht hergestellt werden konnte⁴⁾.

³⁾ Wie beim Menthon, Carvomenthon, Pinocamphon und Thujon können die sterisch reinen Ketone nicht durch Hydrolyse ihrer Semicarbazone gewonnen werden, da eine der Beckmannschen Menthon-Inversion entsprechende Umlagerung eintritt, wobei jedoch die optische Drehung infolge des geringen Unterschiedes zwischen der *cis*- und der *trans*-Verbindung schlecht als Maßstab für diese Umwandlung benutzt werden kann. Oxydiert wurde nach Beckmann; die Ketone wurden durch Destillation über wenig Borsäure gereinigt. Geruchlich besteht ein von geübter Nase deutlich wahrnehmbarer Unterschied: *l*-Dihydrocarvon riecht kümmelartig und *l*-Isodihydrocarvon cineol-fenchonartig.

⁴⁾ Mit der Konfigurationsermittlung von *d*-Dihydrocarveol und *l*-Neodihydrocarveol wird auch die Konstitutionsformel des Dihydropinolphyrates (VII) und damit gleichzeitig die des Pinolhydrates (VI) völlig geklärt, die von O. Wallach (Terpene u. Campher, 2. Aufl. S. 262) als „noch nicht ganz spruchreif“ bezeichnet worden ist. Aktives Dihydro-

In den rechtsdrehenden Fraktionen 21–24 (Tafel I) wurde *d*-Perillaalkohol nachgewiesen. Drehung und Dichte deuteten zunächst auf Carveol, das nach A. Blumann und O. Zeitschel im Kümmelöl vorkommen soll⁵⁾. Die Oxydation lieferte jedoch kein Carvon, sondern Perillaaldehyd (V), der über das Semicarbazon gereinigt eine optische Drehung von $+140^\circ$ zeigte. Perillaalkohol ist im Gingergrasöl und einigen anderen Andropogonölen sowie im Sadebaumöl, Bergamottöl, Krauseminzöl⁶⁾ und in Lavandinöl⁷⁾ gefunden worden, und zwar im Gingergrasöl in beiden optischen Modifikationen ($\alpha_D +12^\circ$ und -13°), sonst nur in der linksdrehenden Form ($\alpha_D -15^\circ$ bis -30°). Der im Kümmelöl vorkommende Perillaalkohol zeichnet sich durch eine besonders hohe Drehung aus, die mit $+73^\circ$ des rohen, noch Isodihydrocarveol enthaltenden Alkohols höher lag als die des optischen Antipoden, der von W. Semmler und B. Zaar⁸⁾ durch Reduktion von *l*-Perillaaldehyd mit Eisessig und Zinkstaub erhalten worden war ($\alpha_D -68^\circ$). Um den maximalen Drehungswert für Perillaalkohol zu ermitteln, wurde reiner *l*-Perillaaldehyd ($\alpha_D -146^\circ$) nach Ponnordorf mit Aluminium-isopropylat und Isopropylalkohol reduziert, wobei Perillaalkohol mit der hohen Drehung von $\alpha_D -97.5^\circ$ erhalten wurde. Die (+)-Form mit einer Drehung von $\alpha_D +85.6^\circ$ entstand bei der Oxydation von *d*-Limonen ($\alpha_D +103^\circ$) mit Seleniger Säure. Analog wie beim Pinen greift Selenige Säure also nicht die der Doppelbindung benachbarte ringständige Methylengruppe an, im Gegensatz zur Einwirkung von Sauerstoff bei der Autoxydation von Pinen und Limonen, bei der bekanntlich Verbenon und Carvon gebildet werden.

Die nach Abscheidung der Alkohole aus dem Kümmelöl-Nachlauf angefallenen indifferenten Anteile bestanden zum größten Teil aus *d*-Carvon neben wenig *l*-Dihydrocarvon, das sich durch sein indifferentes Verhalten gegenüber Natriumsulfit leicht vom Carvon trennen ließ. Außerdem war noch eine oxydische Verbindung zugegen, die sich durch ihren cineolartigen Geruch bemerkbar machte. Sie war gegen kalte, wäßrige Permanganatlösung beständig und hatte die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$. Die Drehung war mit über $+100^\circ$ auffallend hoch. Da sich das gleiche Oxyd bei der Hydratisierung von *l*-Isodihydrocarveol bildet, liegt zweifellos aktives Dihydropinol (IV) vor, das von H. Rupe und P. Schlochoff⁹⁾ beim Kochen von Dihydrocarveolhydrat mit Schwefelsäure, jedoch nur mit einer Drehung von $+32^\circ$ erhalten wurde, und das in Naturölen bisher nicht aufgefunden worden ist¹⁰⁾. Der erhebliche Drehungsunterschied beider Dihydropinole dürfte durch *cis*, *trans*-Isomerie bedingt sein.

pinolhydrat vom Schmp. $158-159^\circ$ entspricht dem aus *d*-Neodihydrocarveol erhältlichen Hydrat (Schmp. $158-159^\circ$, $[\alpha]_D -40^\circ$). *d*-Dihydrocarveol gibt in Übereinstimmung mit den Literaturangaben (H. Rupe u. P. Schlochoff, B. 38, 1722 [1905] und O. Wallach, A. 381, 62 [1911]) ein Hydrat vom Schmp. $112-113^\circ$, während das Hydrat des (*l*-Isodihydrocarveols bei $86-87^\circ$ (wasserfrei) schmilzt.

⁵⁾ B. 47, 2628 [1914].

⁶⁾ Literatur s. Gildemeister u. Hoffmann, Die Äther. Öle, 3. Aufl. Bd. 1, S. 452.

⁷⁾ I. R. Naves, Helv. chim. Acta 28, 1220 [1945].

⁸⁾ B. 44, 52, 460 [1911].

⁹⁾ B. 38, 1725 [1905].

¹⁰⁾ Ob das Dihydropinol des Kümmelöls als rein biologisches Produkt anzusehen ist, oder ob es bei der Verarbeitung aus *l*-Isodihydrocarveol entstanden ist, soll vorläufig dahingestellt bleiben.

Verbindungen der Sesquiterpenreihe kommen im Kümmelöl im Gegensatz zu den meisten anderen ätherischen Ölen nur in verschwindend geringer Menge vor.

Beschreibung der Versuche.

500 kg holländisches Kümmelöl (d_{15} 0.910, $\alpha_D +72^\circ$, n_D^{20} 1.48400, Carvon-Geh. 53%) wurden mit Wasserdampf destilliert, wobei 11.5 kg Nachlauf mit folgenden Konstanten erhalten wurden: d_{15} 0.941, $\alpha_D +7.5^\circ$, Acetyl-VZ. 280, Carbonyl-Geh. ber. auf $C_{10}H_{14}O$ 15%. Durch 2malige Behandlung mit Borsäureanhydrid wurden 7.65 kg Alkohole abgetrennt (Tafel 5).

Tafel 5. Alkohole aus Kümmelöl-Nachlauf.

| | kg | d_{15} | α_D (1 dm) | n_D^{20} |
|-----------------------|-------|----------|-------------------|------------|
| 1. Borsäurebehandlung | 4.850 | 0.934 | $-4^\circ 24'$ | 1.48150 |
| 2. Borsäurebehandlung | 2.800 | 0.936 | $+2^\circ 48'$ | 1.48420 |

Da die Alkohole aus den Boraten noch nicht völlig frei von Carbonylverbindungen waren, wurden sie mit Phthalsäureanhydrid behandelt und nach der Verseifung des flüssigen Phthalats über eine hohe Kolonne mit Dephlegmator bei 9 Torr mehrfach fraktioniert destilliert (Tafel 1).

l-Neodihydrocarveol.

Die Fraktionen 1–3 (Tafel 1) wurden erneut (etwa 10 mal) fraktioniert, bis keine Drehungszunahme mehr erreicht werden konnte. Erhalten wurden 120 g rohes *l*-Neodihydrocarveol (d_{15} 0.930, $\alpha_D -20^\circ$), die mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin verestert wurden. Das Nitrobenzoat wurde 6 mal aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. $106-107^\circ$, $[\alpha]_D +15^\circ$ (Chloroform); Ausb. 17 g. Nach Verseifung mit 5-proz. alkohol. Kalilauge wurde ein wasserhelles, unangenehm naphthalinartig riechendes Öl mit folgenden Konstanten erhalten: Sdp.₇₆₀ $214-215^\circ$, d_{15} 0.930, $[\alpha]_D -32.5^\circ$, n_D^{20} 1.48016.

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.85 H 11.77 Gef. C 77.74 H 11.61.

Dinitrobenzoat: Aus Alkohol umkrystallisiert Schmp. $137-138^\circ$; $[\alpha]_D +7^\circ$ (Chloroform).

Phthalat: Schmp. $96-97^\circ$; $[\alpha]_D -33.3^\circ$ (Alkohol).

Hydrat: Schmp. $158-159^\circ$; $[\alpha]_D -40^\circ$ (Alkohol).

Oxydation zum *l*-Dihydrocarvon: 7 g *l*-Neodihydrocarveol wurden nach Beckmann oxydiert. Das Oxydationsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben und das Keton i. Vak. über wenig Borsäure destilliert. Ausb. 5 g Öl; d_{15} 0.929, $\alpha_D -15.5^\circ$, n_D^{20} 1.47348.

Semicarbazon: Lange Nadeln vom Schmp. $188-189^\circ$.

Oxim: Schmilzt aus Alkohol umkrystallisiert bei $88-89^\circ$; $[\alpha]_D -6^\circ$ (Alkohol).

d-Dihydrocarveol.

Nach 12maliger Destillation der Fraktionen 4–13 (Tafel 1) wurden etwa 300 g rohes *d*-Dihydrocarveol (d_{15} 0.928, $\alpha_D +25^\circ$) erhalten, die über das 3.5-Dinitro-benzoat weiter gereinigt wurden. Erhalten 100 g reines 3.5-Dinitro-benzoat (5 mal aus Alkohol + Essigester umkrystallisiert) vom Schmp. $122-123^\circ$, $[\alpha]_D +54.5^\circ$ (Chloroform). Sie gaben, mit 5-proz. alkohol. Kalilauge verseift, 36 g reines *d*-Dihydrocarveol; d_{15} 0.924, $\alpha_D +31^\circ$, n_D^{20} 1.4778.

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.85 H 11.77 Gef. C 77.75 H 11.80.

Phthalat: Schmp. $72-73^\circ$, $[\alpha]_D +65^\circ$ (Alkohol).

Hydrat: Schmp. $112-113^\circ$, $[\alpha]_D +21^\circ$ (Alkohol).

Oxydation zum *l*-Dihydrocarvon: 7 g *d*-Dihydrocarveol wurden in gleicher Weise wie *l*-Neodihydrocarveol oxydiert. Keton-Geh. des Oxydationsprodukts 100%; d_{15} 0.9286, $\alpha_D -15^\circ 36'$, n_D^{20} 1.47350.

Semicarbazon: Schmp. $188-189^\circ$.

Oxim: Schmp. $88-89^\circ$.

l-Isodihydrocarveol.

Fraktion 20 (Tafel 1) wurde bei Zimmertemperatur fest. Durch Animpfen und Abkühlen konnten drei weitere niedriger siedende Fraktionen (17, 18, 19) zum Erstarren gebracht werden. Die Krystalle wurden abgenutscht, zwischen Filtrierpapier gepreßt und aus Petroläther umkrystallisiert. Lange, weiße Nadeln vom Schmp. 38–39°; $[\alpha]_D$ –28° (Alkohol), n_D^{20} 1.4816 (überschmolzen), d_{15} 0.942 (überschmolzen).

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.85 H 11.77 Gef. C 77.89 H 11.88.

Phthalat: 5 g Isodihydrocarveol wurden mit den gleichen Mengen Phthalsäureanhydrid und Benzol 6 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich aufgearbeitet und aus Petroläther umkrystallisiert; Schmp. 104–105°, $[\alpha]_D$ –16.6° (Alkohol).

p-Nitro-benzoat: Schmp. 45–46° (aus Petroläther umkrystallisiert); $[\alpha]_D$ –19° (Chloroform).

3.5-Dinitro-benzoat: Viscoses Öl.

Oxydation zum l-Isodihydrocarvon: 20 g l-Isodihydrocarveol vom Schmp. 38–39° ergaben nach Beckmann oxydiert 15 g Keton, das i. Vak. über wenig Borsäure destilliert, folgende Konstanten zeigte: d_{15} 0.942, α_D –23° 42', n_D^{20} 1.4742; Keton-Geh., ber. auf $C_{10}H_{14}O$, 100%.

Semicarbazon: Kleine Nadeln vom Schmp. 178–179°; in Methanol schwer löslich.

Oxim: Ist nach Beckmann dargestellt und nicht i. Vak. destilliert ein zähflüssiges Öl, $[\alpha]_D$ –33° 20' (Alkohol). Nach der Vak.-Destillation ging die Drehung auf –29° zurück.

Hydratisierung von l-Isodihydrocarveol: 50 g Isodihydrocarveol wurden mit 500 g 5-proz. Schwefelsäure 150 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde unter Eiskühlung neutralisiert und mit Dampf destilliert, bis kein Öl mehr überging, und lieferte 18 g Destillat, das nach Entfernung alkohol. Anteile durch Behandeln mit Borsäureanhydrid und Destillation über Natrium 7 g Dihydropinol ergab; Sdp.₇₆₀ 187–188°, d_{15} 0.930, α_D +107°, n_D^{20} 1.4598.

Dem im Kolben zurückgebliebenen Wasser wurden durch Äther 25 g viscoses Öl entzogen, das nach einiger Zeit krystallisierte. Aus heißem Wasser durchsichtige, große Rhomben, die unscharf bei 68–74° schmolzen (Krystallwasser enthaltend). Bei der Vak.-Destillation wurde die Substanz wasserfrei und schmolz bei 86–87°; $[\alpha]_D$ –33° (Alkohol).

Hydrierung des l-Isodihydrocarveols: 50 g l-Isodihydrocarveol wurden mit der gleichen Menge Äthylalkohol und einem neutralen Nickelkatalysator unter Druck bei etwa 100° hydriert. Erhalten wurde ein dickflüssiges Öl (II); d_{15} 0.919, α_D –31° 40', n_D^{20} 1.47003, Erstp. –11°.

Phthalat: Schmp. 90–91° (aus Petroläther umkrystallisiert).

p-Nitro-benzoat: Schmp. 54–55°; $[\alpha]_D$ –23.20° (Chloroform).

3.5-Dinitro-benzoat: Schmp. 71°; $[\alpha]_D$ –15.5° (Chloroform).

Oxydation von II zum Isocarvomenthon: 20 g hydriertes Isodihydrocarveol nach Beckmann oxydiert, gaben 18 g Isocarvomenthon; d_{15} 0.914, α_D –49° 48', n_D^{20} 1.45512.

Semicarbazon: Krystallpulver vom Schmp. 170–172°. Bei Regeneration des Ketons durch Phthalsäure und Wasserdampfdestillation ging die Drehung auf –28° zurück (Invertierung).

Verseifungsgeschwindigkeit der Dihydrocarveolacetate.

Je 0.5 g Acetat (100-proz.) wurden mit 10 ccm alkohol. $n/2$ KOH 1 Stde. bei Zimmertemp. stehengelassen. Die Ergebnisse finden sich in der Tafel 6.

Tafel 6.

| Acetat von | Verbrauch $n/2$ KOH | EZ. | % verseift |
|---------------------|------------------------|-----|------------|
| d-Dihydrocarveol | 4.5 ccm | 260 | 89 |
| l-Neodihydrocarveol | 1.1 ccm | 62 | 22 |
| l-Isodihydrocarveol | 5.2 ccm | 230 | 100 |

d-Perillaalkohol.

Die +44° drehende Fraktion (Tafel I) wurde in Benzollösung auf dem Wasserbad mit Phthalsäureanhydrid behandelt, wobei sich etwa 50% des Öls nicht veresterten. Das Phthalat blieb flüssig und gab nach dem Verseifen rohen Perillaalkohol; d_{15} 0.966, α_D +73°12', n_D^{20} 1.49592.

$C_{10}H_{16}O$ (152.2) Ber. C 78.93 H 10.53 Gef. C 78.88 H 10.6.

Oxydation zum *d*-Perillaaldehyd: 10 g Öl, nach Beckmann oxydiert, ergaben 7 g Oxydationsprodukt mit einem Carbonylgehalt von 76%, ber. auf $C_{10}H_{14}O$. Mit Sulfithydrogencarbonat wurden 1.5 g cuminartig riechendes Öl abgetrennt, das nach Reinigung über das bei 198–200° schmelzende Semicarbazon +140° drehte. Geruch, Drehung und Semicarbazon-Schmp. zeigten *d*-Perillaaldehyd an. In den nicht an Sulfid gebundenen Anteilen konnte *l*-Dihydrocarvon über das Semicarbazon isoliert werden; der Perillaalkohol enthielt demnach noch Dihydrocarveol.

Reduktion von *l*-Perillaaldehyd nach Ponndorf: 50 g *l*-Perillaaldehyd (d_{15} 0.968, α_D -142°) wurden in üblicher Weise mit Aluminiumisopropylat und wasserfreiem Isopropylalkohol umgesetzt¹¹⁾. Nach Phthalisierung des Reduktionsproduktes wurden 40 g reiner Perillaalkohol mit folgenden Eigenschaften erhalten: d_{15} 0.959, $[\alpha]_D$ -97.6°, n_D^{20} 1.50054, Sdp.₇₆₀ 244.5°.

Das Acetat wurde in üblicher Weise mit Essigsäureanhydrid dargestellt; d_{15} 0.982, α_D^{20} -74.67°, n_D^{20} 1.47897, VZ 294 (= 100% Ester).

d-Perillaalkohol aus *d*-Limonen und Seleniger Säure: 100 g *d*-Limonen aus Kümmelöl (α_D +103°) wurden in Äthanol. Lösung mit 80 g Selendioxyd 3 Stdn. bei 80° gerührt und nach dem Filtrieren mit Dampf destilliert. Erhalten 25 g Öl, aus dem über das Phthalat 5 g *d*-Perillaalkohol isoliert wurden; d_{15} 0.959, α_D +85°40', n_D^{20} 1.4957. Die Oxydation gab *d*-Perillaaldehyd, dessen Semicarbazon bei 198–200° schmolz.

l-Dihydrocarvon.

Die über die Borate und Phthalate von 11.5 kg Kümmelöl-Nachlauf angefallenen indifferenten Anteile (etwa 3 kg) enthielten 75% Carbonylverbindungen, ber. auf $C_{10}H_{14}O$. Sie wurden nach der für die Bestimmung von Citral üblichen Methode 4mal mit konz. Natriumsulfid-Lösung ausgezogen, wobei das freiwerdende Alkali von Zeit zu Zeit mit verd. Schwefelsäure neutralisiert wurde. Erhalten 1900 g reines *d*-Carvon. Aus den gegen Sulfid indifferenten Anteilen wurden über das Borat 600 g Dihydrocarveole (d_{15} 0.937, α_D +5°) abgetrennt. Das restliche Öl, das 40% Carbonylverbindungen enthielt, wurde mit Semicarbazidacetat umgesetzt und das ausgefallene Semicarbazon mehrfach aus verd. Methanol bis zum konstanten Schmp. 188° umkristallisiert (Ausb. 50 g). Das aus dem Semicarbazon regenerierte Öl hatte die Konstanten des Dihydrocarvons: d_{15} 0.932, α_D -16°, n_D^{20} 1.47208.

d-Dihydropinol.

Das gegen Semicarbazid indifferente restliche Öl (etwa 200 g) roch cineolartig. Es wurde über Natrium destilliert und mit 2-proz. Permanganat-Lösung von ungesättigten Anteilen befreit. Zurück blieben etwa 50 g Oxyd, das nach Destillation über eine Widmer-Spirale und Reinigung über das Ferricyanwasserstoff-Additionsprodukt¹²⁾ folgende Eigenschaften zeigte: Sdp.₇₆₀ 186–188°, d_{15} 0.9284, α_D +104°, n_D^{20} 1.46211.

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.85 H 11.7 Gef. C 77.88 H 11.51.

¹¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 138 [1926].

¹²⁾ Vergl. H. Rupe u. P. Schlochoff, B. 38, 1725 [1905].