

Der Aldehyd, dem höchstwahrscheinlich die obige Formel zukommt, findet sich in geringer Menge im Wasserfenchelöl. Sdp. 89° (5 mm); d_{15° 0,9445; $\alpha_D - 36^\circ 30'$; n_{D20° 1,4911¹⁾. An der Luft oder durch Silberoxyd oxydiert sich der Aldehyd leicht zu der entsprechenden, bei 144 bis 145° schmelzenden Säure. Von Derivaten sind zu nennen das Oxim, Smp. 87 bis 88°, das Semicarbazon, Smp. 202 bis 204° und das Phenylhydrazon, Smp. 122 bis 123°.

Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus Lemongrasöl. Sdp. 68° (6 mm); d_{15° 0,9081; $\alpha_D + 0^\circ 50'$; n_{D20° 1,45641. Schmelzpunkt des Semicarbazons 188 bis 189°.

Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus Gingergrasöl. Sdp. 221 bis 224° (754 mm), 76 bis 78° (5 mm); d_{15° 0,9351; $\alpha_D \pm 0^\circ$; n_{D20° 1,47348. Bei der Reduktion entsteht ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$, dessen Phenylurethan bei 100 bis 101° schmilzt. An der Luft oxydiert sich der Aldehyd zu der Säure $C_{10}H_{16}O_2$, Smp. 106 bis 107°, die auch aus den Verseifungslaugen des Gingergrasöls isoliert worden ist. Derivate: Oxim, Smp. 115 bis 116°, Semicarbazon, Smp. 169 bis 170°, Semioxamazon, Smp. 244 bis 245°, Phenylhydrazon, Smp. 63°, β -Naphthocinchoninsäure, Smp. 261°.

Ketone.

Aliphatische Ketone.

Aliphatische Ketone sind in den ätherischen Ölen nur in geringer Anzahl vertreten; meist sind es Methylketone, die durch ihre Bisulfitverbindungen isoliert werden können. Die niederen Glieder sind wasserlöslich und werden deshalb besonders in den Vorläufen und den Destillationswässern angetroffen.

Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Bei der Gewinnung ätherischer Öle, namentlich aus Blättern, hat man häufiger das Auftreten von Aceton beobachtet. Wahrscheinlich entsteht das Keton erst während der Destillation, doch ist die Reaktion, der es seinen

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 91.

Ursprung verdankt, unbekannt. Nachgewiesen wurde es im Atlascedernöl, Cocablätteröl, Nelkenöl und im Destillat der Patchouliblätter. Ferner hat man es in Gemeinschaft mit Blausäure bei der Destillation vieler Pflanzen beobachtet. So bei *Triglochin maritima*¹⁾, *Thalictrum aquilegifolium*, *Nandina domestica*, *Phaseolus lunatus*, *P. Mungo*, *Linum usitatissimum*, *L. perenne*, *Hevea brasiliensis*, *H. Spruceana*, *Jatropha angustidens*, *Manihot Bankensis*, *M. Glaziovii*, *M. palmata*, *M. utilissima*, *Passiflora alata*, *P. coerulea*, *P. edulis*, *P. foetida*, *P. hybrida*, *P. laurifolia*, *P. maculata*, *P. princeps*, *P. quadrangularis*, *P. suberosa*, *Tacsonia spec.* und *T. van Volxemii*²⁾.

Aceton siedet bei 56,5° und hat die Dichte $d_{14^{\circ}}$ 0,79945. Charakteristische Derivate sind das p-Bromphenylhydrazon, Smp. 94°, und das Oxim, Smp. 59 bis 60°. Mit Jod-Jodkaliumlösung erfolgt Ausscheidung von Jodoform.

Methyl-n-amylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$, ist in den niedrig siedenden Anteilen des Nelkenöls enthalten und für den charakteristischen Geruch dieses Öles von Bedeutung. Auch im Ceylon-Zimtöl ist die Verbindung nachgewiesen worden. Sdp. 151 bis 152°; d_0 0,8366. Das Semicarbazon schmilzt bei 122 bis 123°.

Äthyl-n-amylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$, kommt im Vorlauf des französischen Lavendelöls vor. Sdp. 169,5 bis 170°, $d_{15^{\circ}}$ 0,8254; $n_{D20^{\circ}}$ 1,41536; Semicarbazon; Smp. 117 bis 117,5°. Es reagiert nicht mit Bisulfit. Die Oxydation mit Chromsäure führt zu n-Caprinsäure³⁾.

Methyl-n-heptylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_3$, bildet häufig den Hauptbestandteil des algerischen Rautenöls und findet sich außerdem in geringer Menge im französischen und spanischen Rautenöl und im Nelkenöl. Es ist ein farbloses Öl von angenehmem, rautenartigem Geruch.

¹⁾ Greshoff, Pharm. Weekblad 45 (1908), 1165; Chem. Zentralbl. 1908, II. 1446.

²⁾ Greshoff, Arch. der Pharm. 244 (1906), 665.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 42; Oktober 1903, 43.

Für aus Rautenöl abgedestilliertes Methylheptylketon werden folgende Eigenschaften angegeben:

Smp. — 17°, Erstp. — 19°, Sdp. 85 bis 90° (7 mm), 95,8 bis 102° (24 mm), $d_{20} 0,83178^1$);

Erstp. — 15°, Sdp. 193 bis 194° (740 mm), $d_{20} 0,821^2$);

Sdp. 194,5 bis 195,5° (763 mm), $d_{16}^{14} 0,8296^3$);

Sdp. 194 bis 196°, 80 bis 82° (15 mm)⁴).

Es reagiert nur langsam mit Bisulfit. Schmelzpunkt des Semicarbazons 118 bis 119° oder 119 bis 120°. Durch Oxydation mit Hypobromit entsteht n-Caprylsäure.

Methyl-n-nonylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_3$, ist seit langem als hauptsächlicher Bestandteil des gewöhnlichen, aus Frankreich und Spanien stammenden Rautenöls bekannt, während es in Rautenölen algerischer Herkunft gegenüber Methylheptylketon meist eine untergeordnete Rolle spielt. Als Ausgangsmaterial dient gewöhnlich das erstgenannte Öl, dem das Keton durch Ausfrieren oder mittels Bisulfit entzogen wird.

Methylnonylketon ist eine bei Zimmertemperatur farblose Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie Methylheptylketon. Die von verschiedenen Autoren ermittelten Konstanten sind:

Sdp. 226° (766 mm), 230,65° (korr.), 122 bis 123° (24 mm, korr.)⁵);

Smp. + 13,5°, Erstp. + 12°, Sdp. 223 bis 224° (774 mm), 99° (7 mm), $d_{20} 0,82623^6$);

Sdp. 230 bis 231° (740 mm)⁷);

Sdp. 229 bis 233° (759 mm), nach Regenerierung aus dem Semicarbazon 231,5 bis 232,5° (761 mm), $d_{16}^{20,5} 0,8263^8$);

¹) Thoms, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 11 (1901), 16.

²) v. Soden u. Henle, Pharm. Ztg. 46 (1901), 277.

³) Power u. Lees, Journ. chem. Soc. 81 (1902), 1588.

⁴) Houben, Berl. Berichte 35 (1902), 3588.

⁵) Carette, Journ. de Pharm. et Chim. II. 10 (1899), 256.

⁶) Thoms, loc. cit. 8.

⁷) v. Soden u. Henle, loc. cit.

⁸) Power u. Lees, loc. cit.

Erstp. + 13°, Sdp. 228 bis 230°, 120° (20 mm), 118° (18 mm), d_{15}° 0,8295, d_{20}° 0,8263¹⁾;

Bei einem synthetisch dargestellten Produkt fanden Gorup-Besanez und Grimm²⁾:

Smp. + 15 bis 16°, Sdp. 224°, $d_{17,5}^{\circ}$ 0,8295.

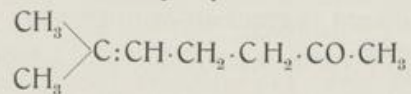
Das Oxim schmilzt bei 46 bis 47°, das Semicarbazon bei 123 bis 124°.

Mit Hypobromit entsteht Caprinsäure.

Diacetyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Dieses öfters in ätherischen Ölen beobachtete aliphatische Diketon verdankt, wie Furfurol, seine Entstehung jedenfalls einer während der Destillation vor sich gehenden Zersetzung gewisser Pflanzenstoffe. Da es ziemlich wasserlöslich ist, so gilt hinsichtlich seines Vorkommens die schon mehrfach erwähnte Anreicherung in den Vorläufen oder in den Kohobationswässern, in denen es sich oft schon durch seine gelbgrüne Farbe und seinen chinonartigen Geruch verrät. Meistens kommt Diacetyl gleichzeitig mit Methylalkohol und Furfurol vor. Es ist beobachtet worden im Vorlauf eines finnischen Kienöls, im Kohobationswasser vom Cypressenöl, Sadebaumöl, Vetiveröl, Irisöl, westindischen Sandelholzöl, Bayöl und Kümmelöl.

Der Sdp. ist 87,5 bis 88°, die Dichte 0,9734 bei 22°. Charakteristische Derivate sind das Monophenylhydrazon vom Smp. 133 bis 134°, das durch Oximierung daraus entstehende Diacetylhydrazoxim, Smp. 158°, und das bei 243° schmelzende Osazon.

Methylheptenon.



Größeres Interesse als die genannten gesättigten Ketone besitzt das ungesättigte Methylheptenon, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, das sowohl als Bestandteil einiger ätherischer Öle auftritt, als auch als Zersetzungsprodukt verwandter Verbindungen erhalten wird. Als Begleiter der ihm nahestehenden Körper Linalool, Geraniol und Citral kommt es im mexikanischen Linaloeöl, Citronell- und

¹⁾ Houben, loc. cit. 3590.

²⁾ Liebigs Annalen 157 (1871), 279.

Lemongrasöl vor, ferner ist es im Citronen- und Palmarosaöl und im Öl von *Barosma pulchellum* nachgewiesen worden; es verdankt seine Entstehung offenbar einer Zersetzung der oben genannten Verbindungen, die man auch künstlich durch Oxydation herbeiführen kann. Es ist aus den zwischen 160 und 180° siedenden Fraktionen der genannten Öle leicht mit Hilfe seiner Bisulfitdoppelverbindung zu isolieren.

Als Umwandlungsprodukt ist es zuerst bei der trocknen Destillation des Cineolsäureanhydrids¹⁾, dann beim Verseifen des Geraniumsäurenitrils²⁾ und als Oxydationsprodukt des Citrals³⁾ beobachtet und schließlich auch bei dessen Spaltung durch Alkalien gewonnen worden⁴⁾; synthetisch ist es aus Amylenbromid und Acetylaceton⁵⁾, sowie aus dem Jodid des Acetopropylalkohols, Aceton und Zinkstaub⁶⁾ dargestellt worden.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche und durchdringend nach Amylacetat riechende, optisch inaktive Flüssigkeit, deren physikalische Konstanten nicht ganz übereinstimmend angegeben werden; Wallach fand für das aus Cineolsäureanhydrid entstehende Keton:

Sdp. 173 bis 174°, $d_{20} 0,8530$, $n_{D20} 1,44003$ ⁷⁾.

Tiemann u. Krüger bestimmten für natürliches Methylheptenon:

Sdp. 170 bis 171° (760 mm), $d_{20} 0,8499$, $n_D 1,4380$ ⁸⁾;

und Verley gibt für ein durch Spaltung aus Citral erhaltenes Präparat an:

Sdp. 168°, 84° (56 mm), $d_{14} 0,910$ (!), $n_{D31} 1,437$ ⁹⁾.

Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. besitzt Methylheptenon, das aus Lemongrasöl isoliert und aus der Bisulfitverbindung regeneriert worden war:

Sdp. 173° (758 mm), $d_{15} 0,855$, $n_{D20} 1,43805$ ¹⁰⁾

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 258 (1890), 323.

²⁾ Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2721.

³⁾ Ibidem 2719.

⁴⁾ Verley, Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 175.

⁵⁾ Barbier u. Bouveault, Compt. rend. 122 (1896), 1422.

⁶⁾ Verley, Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 191.

⁷⁾ Liebigs Annalen 258 (1890), 325.

⁸⁾ Berl. Berichte 28 (1895), 2123.

⁹⁾ Verley, loc. cit. 176.

¹⁰⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 72.

und ein aus Citral durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung bereitetes Präparat:

Sdp. 173 bis 174°, d_{15}^0 0,8656.

Methylheptenon geht bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung in den sekundären Alkohol $C_8H_{16}O$, Methylheptenol¹⁾, über, der als Spaltungsprodukt des Geraniols, sowie auch bei der Verseifung des Geraniumsäurenitrils auftritt; es verbindet sich mit Bisulfiten zu kristallinen Doppelverbindungen, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu flüssigen Derivaten und mit Semicarbazid zu einem kristallisierten Semicarbazon, das zur Identifizierung benutzt werden kann. Bei der Oxydation zerfällt Methylheptenon entsprechend der obenstehenden Formel in Aceton und Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$ ²⁾; wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink usw., führen es in Dihydro-m-xylol, C_8H_{12} , über³⁾.

Methylheptenon ist leicht an seinem charakteristischen, amylnacetatartigen Geruch zu erkennen; zum Nachweise verwandelt man es in das Semicarbazon, das zwar, wie beim Citral, ein Gemisch von Isomeren zu sein scheint, aber dennoch mit konstantem Schmelzpunkt erhalten wird, wenn man es nach der von Tiemann u. Krüger⁴⁾ angegebenen Vorschrift bereitet. Nach Angabe der Genannten soll man zu einer Mischung von 12 g Methylheptenon und 20 ccm Eisessig eine Lösung von 12 g Semicarbazidchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser geben und einige Zeit ($1/2$ Stunde) stehen lassen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Semicarbazon als bald erstarrendes Öl aus, das nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 136 bis 138° schmilzt.

Ein zur Identifizierung ebenfalls gut geeignetes Derivat wird erhalten, wenn man Methylheptenon bei Gegenwart von Natronlauge mit Brom behandelt⁵⁾; es bildet sich dabei durch Anlagerung von unterbromiger Säure und gleichzeitige Substitution die

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 171.

²⁾ Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2128.

³⁾ Wallach, Liebigs Annalen 258 (1890), 326.

⁴⁾ Berl. Berichte 28 (1895), 2124.

⁵⁾ Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2723.

gut kristallisierende Verbindung $C_8H_{12}Br_3O \cdot OH$. Zu ihrer Darstellung schüttelt man 3 g Keton mit einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd und 12 g Brom in 100 bis 120 ccm Wasser; die sich zunächst als schweres, aber bald erstarrendes Öl abscheidende Verbindung wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und der bei ihrem Eindunsten bleibende Rückstand aus Ligroin, unter Zugabe von Tierkohle, umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der rein weißen, bei längerem Aufbewahren sich allmählich zersetzenden Verbindung liegt bei 98 bis 99°.

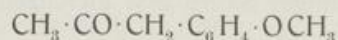
Eine Methode zum Nachweis von Methylheptonen bei Anwesenheit von Citronellal und Citral ist von Tiemann¹⁾ angegeben worden. Sie beruht darauf, daß Methylheptonen weder mit einer verdünnten noch mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat reagiert, während die beiden anderen Verbindungen dem Gemisch durch Schütteln mit diesen Lösungen nacheinander entzogen werden können.

Aromatische Ketone.

Diese Ketone spielen als Bestandteile von ätherischen Ölen nur eine ganz untergeordnete Rolle. Zu erwähnen sind die folgenden:

o-Oxyacetophenon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$, und möglicherweise sein Methyläther sind im Öle von *Chione glabra* enthalten. Sdp. 160 bis 165° (34 mm). Mit Eisenchlorid entsteht eine tiefrote Färbung, mit Bromwasser ein gelber, kristallinischer Niederschlag. Das Oxim schmilzt bei 112°, das Phenylhydrazon bei 108°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure (Smp. 155°).

Anisketon (p-Methoxyphenylaceton),

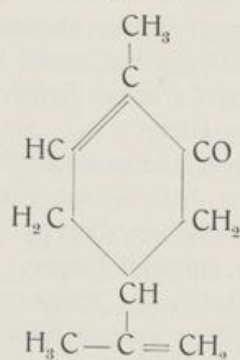


kommt vielleicht im russischen Anisöl und im Bitterfenchelöl vor. Sdp. 263°; d_0 1,095; das Oxim schmilzt bei 72°.

¹⁾ Berl. Berichte 32 (1899), 823.

Alicyclische (hydroaromatische) Ketone.

Carvon.



Carvon, $C_{10}H_{14}O$, kommt zu etwa 50 bis 60% im Kümmelöl in seiner rechtsdrehenden Modifikation vor, auch im Dillöl ist diese in beinahe gleicher Menge enthalten. l-Carvon ist seltener und ist im Kuromojiöl und Krauseminzöl aufgefunden worden, während inaktives Carvon bis jetzt nur im Gingergrasöl nachgewiesen ist; auch im spanischen Dillkrautöl ist das Vorkommen von Carvon beobachtet worden.

Um das Keton aus einem Öl in reinem Zustande abzuscheiden, kann man seine Eigenschaft benutzen, mit Schwefelwasserstoff eine kristallisierte Verbindung, $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$, zu geben. Beim Sättigen eines Gemisches aus 20 Teilen Carvonfraktion, 5 Teilen Weingeist und einem Teil Ammoniak ($d_{15^\circ} 0,96$) scheidet sich Schwefelwasserstoff-Carvon aus; nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Methylalkohol wird es durch Kochen mit alkoholischem Kali zerlegt und das regenerierte Carvon durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Eine etwas modifizierte Darstellungsweise gibt u. a. Wallach¹⁾ an.

Sehr viel einfacher gelangt man zum Ziele, wenn man das Carvon aus dem Öle mit Hilfe von neutralem Natriumsulfit abscheidet, womit Carvon eine in Wasser lösliche Verbindung bildet. Das Öl wird mit der entsprechenden Menge einer konzentrierten wässrigen Natriumsulfitlösung geschüttelt und das bei der Reaktion frei werdende Natriumhydroxyd von Zeit

¹⁾ Liebigs Annalen 305 (1899), 224.

zu Zeit mit einer verdünnten Säure neutralisiert. Ist der Prozeß beendet, so werden die nicht in Reaktion getretenen Anteile durch mehrmaliges Ausäthern der Lösung entfernt und hierauf das Carvon mit Natronlauge wieder abgespalten und mit Wasserdampf übergetrieben. Dieses Verfahren kann auch zur quantitativen Bestimmung des Carvons dienen (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“).

Künstlich sind Carvon und seine Derivate auf verschiedenen Wegen erhalten worden, doch würde ein näheres Eingehen auf die Beziehungen, die zwischen Carvon, Pinen, Limonen, Pinol und Terpeneol bestehen, zu weit führen.

Carvon ist eine farblose, ausgesprochen nach Kümmel riechende Flüssigkeit, die in starker Kälte erstarrt¹⁾; ihre physikalischen Eigenschaften sind im Laboratorium von Schimmel & Co. wie folgt ermittelt worden:

Aus Kümmelöl dargestelltes, durch die Sulfitverbindung gereinigtes d-Carvon:

Sdp. 230° (755 mm), 91° (5 bis 6 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,9645, $\alpha_D + 59^{\circ}57'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,49952.

Aus Krauseminzöl abgeschiedenes, durch die Sulfitverbindung gereinigtes l-Carvon:

Sdp. 230 bis 231° (763 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,9652, $\alpha_D - 59^{\circ}40'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,4988, löslich in 17 Vol. 50-prozentigen und in 4 Vol. 60-prozentigen Alkohols.

Technische Präparate eigener Fabrikation:

$d_{15^{\circ}}$ 0,963 bis 0,966, $\alpha_D + 57^{\circ}30'$ bis $+ 60^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,497 bis 1,500, löslich in 16 bis 20 Vol. 50-prozentigen, in 4 Vol. 60-prozentigen und in 1,5 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Carvon ist ein ungesättigtes Keton, das mit Salzsäure eine flüssige²⁾ und mit Bromwasserstoff eine bei 32° schmelzende Verbindung bildet³⁾; aus der letzteren entsteht durch Abspaltung von Bromwasserstoff ein mit Carvon isomeres Keton $C_{10}H_{14}O$, das Eucarvon⁴⁾. Die durch Einwirkung von Brom aus dem Brom-

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 252 (1889), 129, Anm.

²⁾ Goldschmidt u. Kisser, Berl. Berichte 20 (1887), 487, 2071.

³⁾ Ibidem 2071; Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 811.

⁴⁾ Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 811; Wallach, Liebigs Annalen 305 (1899), 234; 339 (1905), 94.

wasserstoffcarvon entstehenden Körper, wie das Tribromid, $C_{10}H_{14}O \cdot HBr \cdot Br_2$, das Tetrabromid, $C_{10}H_{14}OBr_4$, und das Pentabromid, $C_{10}H_{13}OBr_5$, sind von Wallach¹⁾ untersucht worden.

Carvon gibt mit Bisulfit Salze der Carvondihydrosulfonsäure und addiert auch schweflige Säure. Mit Hydroxylamin liefert es ein gut kristallisierendes Oxim²⁾, das, wenn es aus dem optisch aktiven Keton gewonnen ist, bei 72°³⁾ schmilzt; durch Vereinigung gleicher Mengen d- und l-Carvoxim entsteht inaktives Carvoxim vom Smp. 93°⁴⁾.

Bei der Darstellung des Carvoxims ist darauf zu achten, daß dabei kein allzu großer Überschuß von Hydroxylamin angewandt wird, da sich sonst auch eine additionelle Verbindung von Carvoxim mit Hydroxylamin, $C_{10}H_{14}NOH \cdot NH_2OH$, (Smp. 174 bis 175°), bildet⁵⁾. Wenn das frisch dargestellte Oxim nicht alsbald erstarrt, kann man es manchmal durch Übertreiben mit Wasserdampf zur Kristallisation bringen. Künstlich werden die Oxime des Carvons aus Limonen- und Dipentennitrosochlorid durch Abspaltung von Halogenwasserstoff erhalten⁶⁾. Phenylhydrazin gibt mit Carvon ein bei 109 bis 110° schmelzendes Phenylhydrazon⁷⁾, während Semicarbazid sich mit d- und l-Carvon zu Semicarbazonen verbindet, die bei 162 bis 163° schmelzen⁸⁾. Das Semicarbazon des i-Carvons schmilzt im Gegensatz zum i-Carvoxim niedriger als die aktiven Verbindungen, nämlich bei 154 bis 156°⁹⁾.

Durch Einwirkung von überschüssigem freiem Hydroxylamin auf Hydrobromcarvon und darauf folgende Abspaltung von Brom-

¹⁾ Liebigs Annalen 286 (1895), 119.

²⁾ Goldschmidt, Berl. Berichte 17 (1884), 1578; Harries, Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig (1902), Bd. II, Teil 1, S. 939.

³⁾ Wallach, Liebigs Annalen 246 (1888), 226.

⁴⁾ Wallach, ibidem 245 (1888), 268.

⁵⁾ Wallach u. Schrader, Liebigs Annalen 279 (1894), 368; Harries u. Jablonski, Berl. Berichte 31 (1898), 1384; Harries, ibidem 1810.

⁶⁾ Goldschmidt u. Zürrer, Berl. Berichte 18 (1885), 2220; Wallach, Liebigs Annalen 245 (1888), 256, 268; 246 (1888), 226.

⁷⁾ Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 811; s. dazu Goldschmidt, ibidem 17 (1884), 1578.

⁸⁾ Baeyer, ibidem 27 (1894), 1923.

⁹⁾ Baeyer, ibidem 28 (1895), 640.

wasserstoff entsteht Isocarvoxim, Smp. 142 bis 143^{o 1)}, das durch verdünnte Säuren in eine aromatische Base, das Carvolin, übergeht²⁾.

Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht Carvon nicht, wie zu erwarten wäre, in den Alkohol $C_{10}H_{16}O$, Carveol, über, vielmehr werden sofort 4 Wasserstoffatome unter Bildung von Dihydrocarveol, $C_{10}H_{18}O$, aufgenommen. (S. Seite 402). Reduziert man mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung, so werden zwar 2 Atome Wasserstoff angelagert, aber die entstehende Verbindung ist kein Alkohol, sondern ein Keton $C_{10}H_{16}O$, Dihydrocarvon³⁾. Als Nebenprodukt entsteht ein bimolekulares Keton, das α -Dicarvelon, Smp. 148 bis 149^{o 4)}.

Beim Schütteln von Carvon mit 40-prozentiger Schwefelsäure entsteht das bei 41 bis 42^o schmelzende Oxydihydrocarvon⁵⁾. Durch Kaliumpermanganat wird Carvon zu Oxyterpenylsäure, $C_8H_{12}O_5$, (Smp. 190 bis 192^o) oxydiert⁶⁾. Hieraus und aus den Oxydationsergebnissen, die Tiemann u. Semmler⁷⁾ bei Dihydrocarveol und Dihydrocarvon erzielten, haben die Genannten für Carvon als wahrscheinlichste die obige, bereits früher von Wagner aufgestellte Formel abgeleitet.

Beim Erhitzen von Carvon mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphoroxchlorid, Zinkchlorid oder Alkalien geht Carvon in das Benzolderivat Carvacrol, $C_6H_3 \cdot CH_3^{[1]} \cdot OH^{[2]} \cdot C_3H_7^{[4]}$, über. Eine ähnliche Atomverschiebung findet im Oxim des Carvons statt, wenn es mit alkoholischer Schwefelsäure gekocht oder mit einer starken Alkalilösung auf 230 bis 240^o erhitzt wird; dabei geht es in Carvacrylamin über⁸⁾. Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure wird Carvoxim in p-Amidothymol, Smp. 173 bis 174^o, umgelagert⁹⁾.

¹⁾ Goldschmidt u. Kisser, Berl. Berichte 20 (1887), 2073.

²⁾ Goldschmidt, ibidem 26 (1893), 2086; Wallach, Liebigs Annalen 346 (1906), 266.

³⁾ Wallach u. Schrader, Liebigs Annalen 279 (1894), 377.

⁴⁾ Wallach u. Schrader, ibidem 380; Wallach, ibidem 305 (1899), 223.

⁵⁾ Rupe u. Schlochoff, Berl. Berichte 38 (1905), 1719.

⁶⁾ Best, Berl. Berichte 27 (1894), 1218; Wallach, ibidem 1495.

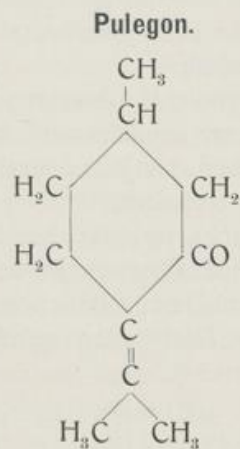
⁷⁾ Berl. Berichte 28 (1895), 2148.

⁸⁾ Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 118; 279 (1894), 374.

⁹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 279 (1894), 369.

Wird Carvon mit Ammoniumformiat erhitzt, so bildet sich Dihydrocarvylamin¹⁾; dieselbe Verbindung entsteht, wenn Carvoxim mit Natrium in alkoholischer Lösung reduziert wird²⁾.

Carvon hat einen so charakteristischen Geruch, daß man es sofort daran erkennen kann. Will man es rein aus Fraktionen eines ätherischen Öles abscheiden, so kann dies mit Hilfe von Schwefelwasserstoff oder von neutralem Natriumsulfit geschehen (S. o.); bemerkt sei, daß die Schwefelwasserstoffverbindung nicht, wie Beyer³⁾ angibt, bei 187° schmilzt, sondern erst bei 210 bis 211°⁴⁾.



Pulegon, ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, ist bisher nur in Ölen von Labiaten aufgefunden worden, in denen es oft in großer Menge und häufig in Gemeinschaft mit Menthol und Menthon vorkommt. Poleiöl enthält etwa 80% davon, auch Diptam-Dostenöl besteht zum großen Teil aus Pulegon, außerdem ist es nachgewiesen worden in den Ölen von *Hedeoma pulegioides*, *Pycnanthemum lanceolatum*, *Bystropogon organifolius* und *Calamintha Nepeta*. In allen diesen Ölen kommt es nur in der rechtsdrehenden Form vor. Im canadischen Minzenöl, japanischen Pfefferminzöl

¹⁾ Leuckart u. Bach, Berl. Berichte **20** (1887), 113; Wallach, Berl. Berichte **24** (1891), 3984.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 119.

³⁾ Arch. der Pharm. **221** (1883), 285.

⁴⁾ Claus u. Fahrion, Journ. f. prakt. Chem. II. **39** (1889), 365; Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 29, Anm.

und im Majoranöl hat man gleichfalls Pulegon nachgewiesen, es fehlen hier aber Angaben über die Drehung.

Da Poleiöl wesentlich aus Pulegon besteht, so kann man dieses Keton schon durch fraktionierte Destillation des Öles ziemlich rein erhalten; reiner gewinnt man es aus der Bisulfitverbindung, die sich beim längeren Schütteln des mit Alkohol ($\frac{1}{4}$ Vol.) verdünnten Poleiöls mit Natriumbisulfitlösung ausscheidet¹⁾, oder aus seiner Verbindung mit neutralem Natriumsulfit; seine Reaktionsfähigkeit mit letzterem ermöglicht auch seine quantitative Bestimmung (vgl. hierüber im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Ketonbestimmung). Auch das durch Säuren spaltbare Semicarbazon kann zur Reinigung von Pulegon benutzt werden.

Synthetisch ist Pulegon auf Umwegen aus Citronellal dargestellt worden²⁾; ein anderes, mit dem natürlichen nicht identisches Keton hat Wallach³⁾ bei der Kondensation von 1,3-Methylcyclohexanon mit Aceton erhalten.

Pulegon ist eine anfangs farblose, bei längerem Stehen sich schwach gelblich färbende Flüssigkeit von an Menthon erinnerndem, pfefferminzähnlichem, süßlichem Geruch.

Für das nur durch Destillation gereinigte Keton fanden Beckmann und Pleissner⁴⁾:

Sdp. 130 bis 131° (60 mm), d_{20}° 0,9323, $[\alpha]_D + 22,89^{\circ}$, n_D 1,47018.

Barbier⁵⁾ gibt an:

Sdp. 222 bis 223°, d_{23}° 0,9293, $[\alpha]_D + 25^{\circ}15'$.

Für das aus der Bisulfitverbindung dargestellte Pulegon ermittelten Baeyer und Henrich⁶⁾:

Sdp. 100 bis 101° (15 mm), $[\alpha]_D + 22,94^{\circ}$,
und Wallach⁷⁾:

Sdp. 221 bis 222°, d 0,936, n_D 1,4846.

¹⁾ Baeyer, Berl. Berichte 28 (1895), 652.

²⁾ Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 913; 30 (1897), 22.

³⁾ Berl. Berichte 29 (1896), 1597, 2955; Liebigs Annalen 300 (1898), 267.

⁴⁾ Liebigs Annalen 262 (1891), 3, 4, 20.

⁵⁾ Compt. rend. 114 (1892), 126.

⁶⁾ Berl. Berichte 28 (1895), 653.

⁷⁾ Ibidem 1965.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an technischen Präparaten eigener Fabrikation beobachtet:

$d_{15^{\circ}}$ 0,939 bis 0,941, $\alpha_D + 20$ bis $+ 23^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,484 bis 1,488, löslich in 4,5 Vol. 60- und in 1,5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Für ein reines, aus der Sulfitverbindung regeneriertes Präparat wurde bestimmt:

Sdp. 224° (750 mm), 93 bis 94° (8 bis 9 mm), 85° (5 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,9405, $\alpha_D + 20^{\circ}48'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,48796.

Als ungesättigte Verbindung liefert Pulegon mit Brom ein, flüssiges, Dibromid, aus dem durch Kochen mit Natriummethylat Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, entsteht, von der sich eine große Reihe von Derivaten ableiten, und die als Ausgangspunkt für ausgedehnte Untersuchungen gedient hat. Mit Chlor- und Bromwasserstoff entstehen kristallisierende Additionsprodukte¹⁾.

Pulegon zeigt den Charakter eines Ketons; bei vorsichtiger Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung bildet sich jedenfalls zunächst der Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Pulegol²⁾, bei weiterer Wasserstoffzufuhr entsteht das gesättigte l-Menthol, $C_{10}H_{20}O$ ³⁾.

Wird Pulegon mit wasserfreier Ameisensäure oder mit Alkali gekocht oder mit Wasser im Autoklaven auf 250° erhitzt, so wird es unter Wasseraufnahme in Aceton und 1,3-Methylcyclohexanon, $C_7H_{12}O$, gespalten⁴⁾.

Pulegon reagiert zwar mit Hydroxylamin, doch ist ein Oxim des normalen Ketons noch nicht bekannt. Was man bisher dafür hielt, ist Isopulegonoxim, da, wie Wallach⁵⁾ nachwies, bei Gegenwart von Alkali und Hydroxylamin eine Isomerisation des Pulegons zu (aktivem) Isopulegon eintritt. Gleichzeitig wird das Pulegon hierbei durch das Alkali ziemlich weitgehend in der oben angegebenen Weise hydrolytisch gespalten, so daß die Ausbeute an Oxim sehr zu wünschen übrig läßt. Die besten Resultate erhielt Wallach⁶⁾ nach folgender Vorschrift:

¹⁾ Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen 262 (1891), 21; Baeyer u. Henrich, Berl. Berichte 28 (1895), 653.

²⁾ Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 914.

³⁾ Beckmann u. Pleissner, loc. cit. 30.

⁴⁾ Wallach, Liebigs Annalen 289 (1896), 338; 365 (1909), 243.

⁵⁾ Liebigs Annalen 365 (1909), 240.

⁶⁾ Ibidem 244.

10 g Pulegon werden in 30 ccm absoluten Alkohols gelöst, eine Auflösung von 30 g festem Kali in 20 ccm Wasser hinzugefügt und sodann eine Auflösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1 ccm Wasser möglichst schnell eingetragen. Dabei ist aber darauf zu achten, daß bei diesen Operationen die Temperatur der Reaktionsmasse 75° nicht überschreitet. Erst zuletzt wird das Produkt noch etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbad auf 85° erwärmt.

Nach dem Erkalten gießt man die Masse auf Eis und überläßt sie einige Zeit sich selbst. Dann äthert man das Oxim, das sich gewöhnlich in großen Flocken abscheidet, aus, destilliert von der abgehobenen ätherischen Lösung den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Dampfdestillation. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oxim scheidet sich in der Vorlage sofort in Form feiner Nadeln ab, die auf Asbest abfiltriert und umkristallisiert werden. Aus Äther und Ligroin umkristallisiert, schmilzt es bei 120 bis 121° . Durch häufiges Umkristallisieren aus Methylalkohol ist es Wallach gelungen, den Schmelzpunkt schließlich auf 123 bis 124° zu bringen. Das Oxim ist linksdrehend, $[\alpha]_{D_{22}} - 25,833^{\circ}$. Beim Erwärmen des Oxims mit Oxalsäure erhält man Isopulegon, während durch Erhitzen mit Schwefelsäure Pulegon wiedergewonnen wird, indem die Schwefelsäure das Isopulegon wieder zu Pulegon invertiert.

Außer diesem Oxim sind noch zwei weitere Reaktionsprodukte des Pulegons mit Hydroxylamin bekannt, nämlich eine bei 155 bis 157° schmelzende, durch Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung im Pulegon entstehende Verbindung $C_{10}H_{16}O, NH_2OH^1)$ und ein Dioxim (Oxaminooxim), $C_{10}H_{16}NOH.NH_2OH$, vom Smp. $118^{\circ 2)}$.

Das durch Einwirkung von Semicarbazid auf Pulegon entstehende Semicarbazon schmilzt bei $167,5$ bis $168^{\circ 3)}$. Es ist in Äther schwer löslich.

Schneller und einfacher soll nach Baeyer und Henrich⁴⁾ der Nachweis durch das charakteristische Bisnitropulegon zu

¹⁾ Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen 262 (1891), 6; Wallach, ibidem 365 (1909), 246.

²⁾ Semmler, Berl. Berichte 38 (1905), 146.

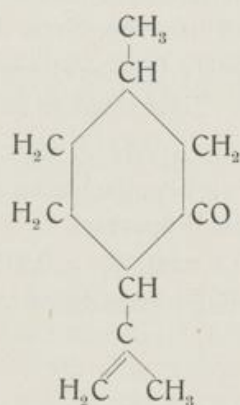
³⁾ Wallach, Liebigs Annalen 365 (1909), 246.

⁴⁾ Berl. Berichte 28 (1895), 654; vergl. Baeyer u. Prentice, Berl. Berichte 29 (1896), 1078; Gage, Pharm. Review 16 (1898), 413.

führen sein. Um dieses darzustellen wird eine durch eine gute Kältemischung abgekühlte Lösung von 2 ccm Pulegon oder pulegonhaltigen Öles in 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit mit einer ganz geringen Menge Salzsäure versetzt; nach kurzer Zeit soll sich die Bisnitroverbindung in Gestalt feiner Nadeln vom Smp. $81,5^{\circ}$ abscheiden, die durch Aufstreichen auf poröse Tonplatten und Waschen mit Petroläther rein zu erhalten sind; beim Umkristallisieren zersetzen sie sich. Isopulegon gibt diese Reaktion nicht.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht Pulegon unter Abspaltung von Aceton in aktive, bei 84 bis 85° schmelzende β -Methyladipinsäure, $C_7H_{10}O_4$, über; diesem Ergebnis entsprechend hat Semmler¹⁾ dem Pulegon die oben befindliche Formel gegeben, die die leichte Spaltbarkeit in Aceton und Methylhexanon erklärlich erscheinen läßt.

Isopulegon.



Dieses Keton, das bisher noch nicht in ätherischen Ölen gefunden worden ist, soll hier nur kurz erwähnt werden. Es läßt sich in der auf S. 464 beschriebenen Weise aus Pulegon über das Oxim darstellen. Außerdem kann man es aus Pulegonhydrobromid durch Behandlung mit basischem Bleinitrat gewinnen²⁾ oder aus Citronellal durch Überführung desselben

¹⁾ Berl. Berichte **25** (1892), 3515.

²⁾ Harries u. Roeder, Berl. Berichte **32** (1899), 3368.

in Isopulegol (s. S. 403) und Oxydation des letzteren zu Isopulegon¹⁾.

Während nach den beiden erstgenannten Methoden ein einheitliches, aktives Produkt erhalten wird, entsteht bei der Umwandlung von Citronellal in Isopulegon ein Gemisch von aktivem und inaktivem Keton, deren Mengenverhältnis zueinander je nach den Versuchsbedingungen wechselt²⁾. Das aktive Isopulegon liefert ein gleichfalls aktives Oxim vom Smp. 120 bis 121° (resp. 123 bis 124°, s. S. 464), das inaktive ein inaktives Oxim, dessen Schmelzpunkt Wallach zu 138 bis 139°³⁾ ermittelte. Die Trennung der beiden Oxime gelingt nach Wallach am besten durch häufiges Umkristallisieren aus Methylalkohol, worin das niedrig schmelzende Oxim leichter löslich ist; es ist aber nur schwer völlig frei von dem höher schmelzenden Oxim zu erhalten und zeigt daher meist einen unscharfen Schmelzpunkt.

Dem aktiven Isopulegon entspricht ein in Äther leicht lösliches, bei 172 bis 174° schmelzendes Semicarbazon, dem inaktiven ein in Äther schwer lösliches vom Smp. 182 bis 183°.

Für ein aus d-Citronellal erhaltenes Isopulegon geben Tiemann und Schmidt⁴⁾ folgende Eigenschaften an:

Sdp. 90° (12 mm), $d_{17,5^\circ}$ 0,9213, $\alpha_D + 10^\circ 15'$, n_D 1,4690.

Harries und Roeder⁵⁾ beobachteten an einem aus Pulegonhydrobromid gewonnenen Präparat:

Sdp. 98 bis 100° (13 mm), $d_{19,5^\circ}$ 0,9192, $\alpha_D - 7^\circ 8'$.

Zur Charakterisierung können die erwähnten Derivate dienen.

¹⁾ Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **30** (1897), 22; Tiemann, *ibidem* **32** (1899), 825.

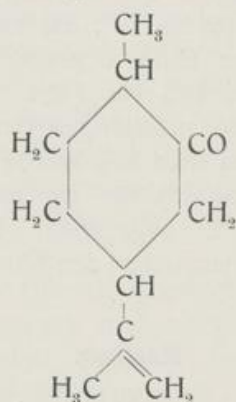
²⁾ Wallach, Liebigs Annalen **365** (1909), 253. Harries u. Roeder nahmen die Existenz zweier stereoisomerer Ketone, α - und β -Isopulegon, an. Berl. Berichte **32** (1899), 3362. Ersteres ist mit dem aktiven, letzteres mit dem inaktiven Isopulegon identisch.

³⁾ Harries u. Roeder sowie Semmler fanden 143°, was Wallach (loc. cit.) darauf zurückführt, daß diese Beobachter von aktiven Bestandteilen ganz freie Präparate in Händen hatten.

⁴⁾ Berl. Berichte **30** (1897), 28.

⁵⁾ loc. cit. 3371.

Dihydrocarvon.



Dieses Keton wurde erst in neuerer Zeit im Laboratorium von Schimmel & Co.¹⁾ im Kümmelöl nachgewiesen.

Künstlich wird es erhalten aus Dihydrocarveol durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung²⁾ oder durch direkte Reduktion des Carvons mit Zinkstaub und Alkali oder Eisessig³⁾; nebenbei entsteht immer ein wenig Dihydrocarveol.

Dihydrocarvon verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit²⁾ und läßt sich mit Hilfe dieser Verbindung in reinem Zustande gewinnen.

Es ist eine gleichzeitig nach Menthon und Carvon riechende Flüssigkeit, für die Wallach (loc. cit.) folgende Eigenschaften angibt:

Sdp. 221 bis 222°, d_{19}^0 0,928, n_{D19}^0 1,47174. Die Drehung wechselt je nach dem Ausgangsmaterial, d-Carvon liefert linksdrehendes, l-Carvon rechtsdrehendes Dihydrocarvon.

Schimmel & Co. (loc. cit.) führen für ein aus Kümmelöl isoliertes Dihydrocarvon folgende Konstanten an:

Sdp. 221° (735,5 mm), d_{15}^0 0,9297, α_D $-16^0 18'$, n_{D20}^0 1,47107.

Als charakteristische Verbindungen sind zu erwähnen: Das Dibromid, das sich nach Wallach⁴⁾ leicht bildet durch Eintropfen von Brom in die Lösung von Dihydrocarvon in Eis-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 50.

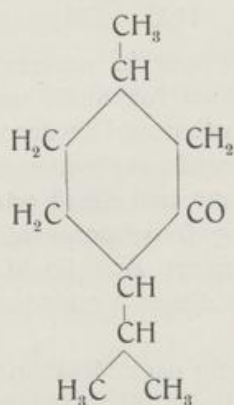
²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 115.

³⁾ Wallach u. Schrader, ibidem 279 (1894), 377.

⁴⁾ Ibidem 279 (1894), 389; 286 (1895), 127.

essig-Bromwasserstoffsäure. Die aktiven Modifikationen des Dibromids schmelzen bei 69 bis 70°, das racemische Gemisch bei 96 bis 97°. Das aktive Oxim schmilzt bei 88 bis 89°, das racemische Gemisch bei 115 bis 116°. Die Oxime drehen in demselben Sinne wie die zugehörigen Ketone¹⁾. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons wird von Wallach²⁾ zu 189 bis 191°, von Harries und Roeder³⁾ für ein mit Äther gewaschenes Präparat zu 201 bis 202° angegeben. Zur Charakterisierung des Dihydrocarvons können, neben den Konstanten, die erwähnten Verbindungen dienen.

Menthon.



Menthon, C₁₀H₁₈O, kommt in beiden optischen Modifikationen in der Natur vor. Als d-Menthon hat man es nachgewiesen im Öl von *Barosma pulchellum* und im Pennyroyal- oder amerikanischen Poleiöl (von *Hedeoma pulegioides*); als l-Menthon im Réunion-Geraniumöl, Buccoblätteröl, Pfefferminzöl und Pennyroyalöl. Im Poleiöl (von *Mentha Pulegium*), im Öl von *Bystropogon organifolius* und im Cassieblütenöl (?) ist gleichfalls Menthon gefunden worden, in den betreffenden Arbeiten ist aber die Drehung nicht angegeben.

Da sich Menthon mit Bisulfiten nicht verbindet und durch fraktionierte Destillation allein von den begleitenden Verbindungen nicht zu befreien ist, so kann es nur mit Hilfe seines Oxims oder

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 117; 279 (1894), 381.

²⁾ Berl. Berichte 28 (1895), 1960.

³⁾ Ibidem 32 (1899), 3372, Anm.

Semicarbazons aus den betreffenden Ölfractionen isoliert werden; es ist jedoch zu beachten, daß sich bei der Spaltung dieser Verbindungen, die meist durch verdünnte Schwefelsäure bewirkt wird, das Drehungsvermögen des Ketons ändert.

Durch Oxydation des Menthols mit dem von Beckmann empfohlenen Chromsäuregemisch gelangt man leicht zu reinem l-Menthon mit normalem Drehungsvermögen¹⁾.

Auf synthetischem Wege ist Menthon mehrfach erhalten worden.

Reines Menthon ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die Pfefferminzgeruch und schwach kühlenden, bitteren Geschmack besitzt. Für das aus Menthol durch Oxydation gewonnene Keton fand Beckmann:²⁾

Sdp. 207°, d_{20° 0,8960, $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 28,18°, n_{D12° 1,4525
und ferner Binz:

d_{24° 0,8934, $[\alpha]_{D24^\circ}$ — 27,67°³⁾.

Das aus dem Semicarbazon (Smp. 184°) regenerierte Menthon besitzt nach Wallach:

Sdp. 208°, d 0,894, n_D 1,4496⁴⁾.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet: d_{15° 0,894 bis 0,899, α_D — 20° 27' bis — 26° 10', n_{D20° 1,450 bis 1,451, löslich in 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

d_{15° 0,8971, α_D — 26° 10', $[\alpha]_D$ — 29,17°.

Wird l-Menthon bei niedriger Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so geht es in das rechtsdrehende Isomere über⁵⁾. Auf diese Weise erhielt Beckmann scheinbar ein d-Menthon von gleicher Drehungsintensität ($[\alpha]_D + 28,1^\circ$) wie das angewandte l-Menthon ($[\alpha]_D - 28,5^\circ$); es stellte sich aber heraus, daß ersteres nicht der optische Antipode des letzteren war, sondern aus einem Gemisch von unverändertem l-Menthon mit einem stärker drehenden d-Isomenthon bestand. Ein sehr hoch drehendes d-Isomenthon bekam er auf folgendem Wege: Menthonoxim wurde reduziert, das dabei entstehende Menthyl-

¹⁾ Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 325.

²⁾ Ibidem, 327.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1893), 727.

⁴⁾ Berl. Berichte 28 (1895), 1963.

⁵⁾ Beckmann, loc. cit. 334.

amin mit salpetriger Säure behandelt und das gebildete Menthol oxydiert. Das Isomenthon zeigt die spezifische Drehung $+93,2^{\circ}$ ¹⁾.

Beckmann ist der Ansicht, daß dieser Drehungswechsel durch Behandlung mit Säuren unter intermediärer Enolisierung erfolgt; dafür spricht auch die Beobachtung von Mannich und Hâncu ²⁾, daß sich aus l-Menthon ($[\alpha]_D -22,4^{\circ}$) durch längeres Erhitzen mit Acetanhydrid auf 240° der Ester des 1-Methyl-4-methoxyäthylcyclohexen-(2 oder 3)-ol-3 (Sdp. 98° bei 11 mm; $\alpha_D +6,65^{\circ}$) bildet, aus dem durch Verseifung ein rechtsdrehendes Menthon ($\alpha_D +1,54^{\circ}$ im 20 mm-Rohr) entsteht.

Überhaupt ist die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Menthon sehr bemerkenswert.

Bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es in den zugehörigen sekundären Alkohol l-Menthol, $C_{10}H_{20}O$, über; daneben entstehen geringe Mengen eines schwach rechts drehenden Isomenthols, bei Verwendung indifferenten Lösungsmittel auch das bei 94° schmelzende Menthopinakon ³⁾.

Mit Hydroxylamin in alkoholisch-wässriger Lösung kondensiert sich das l-Menthon leicht zu dem bei 60 bis 61° schmelzenden l-Menthonoxim ⁴⁾; die anderen Modifikationen des Menthons geben höher schmelzende oder flüssige Oxime.

Wird das Oxim mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, so geht es in ein aliphatisches Nitril, $C_9H_{17}CN$, über, das bei weiterer Umwandlung Verbindungen liefert, die große Ähnlichkeit mit den Gliedern der Citronellalreihe aufweisen ⁵⁾. Durch Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht aus dem l-Menthonoxim ein Laktam, das Menthonisoxim, Smp. 119° ⁶⁾.

Semicarbazid reagiert auf Menthon unter Bildung des in Nadeln kristallisierenden, bei 184° schmelzenden Semicarbazons ⁷⁾.

¹⁾ Berl. Berichte 42 (1909), 847.

²⁾ Berl. Berichte 41 (1908), 570.

³⁾ Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 18, 30.

⁴⁾ Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 330; Wallach, Liebigs Annalen 277 (1893), 157; 278 (1894), 304.

⁵⁾ Wallach, Liebigs Annalen 278 (1894), 308; 296 (1897), 120; 312 (1900), 171.

⁶⁾ Beckmann u. Mehrländer, Berl. Berichte 20 (1887), 1508; Wallach, Liebigs Annalen 278 (1894), 304.

⁷⁾ Wallach, Berl. Berichte 28 (1895), 1963; Beckmann, Liebigs Annalen 289 (1896), 366.

Zu erwähnen sind auch das Thiosemicarbazon vom Smp. 155 bis 157° und das bei 177° schmelzende Semioxamazon.

Wird Menthon mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig oxydiert, so bildet sich zunächst eine flüssige Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ (Keto- oder Oxymenthylsäure)¹⁾, die bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäuregemisch in die zweibasische β -Methyladipinsäure (β -Pimelinsäure Arths)²⁾ übergeht, also in dasselbe Abbauprodukt, das auch aus Pulegon und Citronellal entsteht.

Lässt man Isoamylnitrit und Salzsäure in der Kälte auf Menthon einwirken, so bildet sich neben Bisnitrosomenthon, $(C_{10}H_{17}O \cdot NO)_2$, Smp. 112,5°, das bei 103° schmelzende Oxim der Ketomenthylsäure, des ersten Oxydationsproduktes des Menthons³⁾.

Wirkt Brom (2 Mol.) auf Menthon (1 Mol.) in Chloroformlösung ein, so entsteht ein kristallisierendes Dibrommenthon, $C_{10}H_{16}Br_2O$ (Smp. 79 bis 80°), das durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Chinolin in Thymol überführbar ist⁴⁾.

Diese Umwandlungen, sowie auch die von Jünger und Klages⁵⁾ bewirkte Überführung des Menthons in 3-Chlorcymol, stehen im Einklang mit der ihm zugeschriebenen, obenstehenden Formel, die auch die Verwandtschaft des Menthons mit dem Pulegon zum Ausdruck bringt.

Um Menthon zu identifizieren, benutzt man entweder das Semicarbazon oder das Oxim, deren Darstellung in üblicher Weise erfolgt. Zur weiteren Charakterisierung kann man das Keton zu Menthol reduzieren und dieses in den Benzoësäureester überführen (s. Menthol). Über quantitative Menthonbestimmung siehe im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Ketonbestimmung.

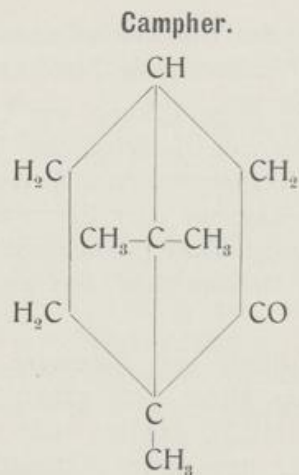
¹⁾ Beckmann u. Mehrländer, Liebigs Annalen 289 (1896), 368.

²⁾ Arth, Annales de Chim. et Phys. VI. 7 (1886), 433; Beckmann u. Mehrländer, loc. cit. 378; Manasse u. Rupe, Berl. Berichte 27 (1894), 1818.

³⁾ Baeyer u. Manasse, Berl. Berichte 27 (1894), 1913, 1914; s. auch Baeyer u. Oehler, Berl. Berichte 29 (1896), 27.

⁴⁾ Beckmann u. Eickelberg, Berl. Berichte 29 (1896), 418.

⁵⁾ Berl. Berichte 29 (1896), 315.



d-Campher, zum Unterschiede vom Borneocampher (d-Borneol) auch Japan- oder Laurineencampher genannt, wird neben Campheröl im Großen durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Holze von *Cinnamomum Camphora* gewonnen; d-Campher ist außerdem gefunden worden im Siam-Cardamomenöl, amerikanischen Wurmsamenöl, Campherblätteröl, Sassafrasöl, Apopinöl (?), Rosmarinöl, Spiköl, Öl von *Lavandula Stoechas*, Réunion-Basilicumöl, Öl von *Basilicum canum*, Dalmatiner Salbeiöl; l-Campher in einem Salbeiöl (*Salvia grandiflora* ?), Öl von *Artemisia Herba-alba*, *A. cana* (?), Mutterkrautöl, Rainfarnöl und Öl von *Blumea balsamifera*; i-Campher im Öl von *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum*. Auch liegen noch einige Angaben über das Vorkommen des Camphers vor, wobei aber die Drehungsrichtung nicht angegeben ist. So beim Öl von *Piper camphoriferum*, *P. angustifolium* var. *ossanum*, Zimtwurzelöl und Seychellen-Zimtrindenöl. Erwähnt sei auch, daß Campher vielleicht durch ein Tier, *Polyzonium rosalbum*, ausgeschieden wird¹⁾.

Synthetisch ist Campher durch trockne Destillation des Blei-²⁾ oder Calciumsalzes³⁾ der Homocamphersäure (Haller's Hydroxycamphocarbonsäure) erhalten worden; diese Synthese

¹⁾ Cook, Chem. Zentralbl. 1901, I. 191.

²⁾ Haller, Contrib. à l'étude du camphre. Thèse. Nancy 1879, p. 34; Bull. Soc. chim. III. 15 (1896), 324.

³⁾ Bredt u. v. Rosenberg, Liebigs Annalen 289 (1896), 5.

war aber eine nur teilweise, da die Homocamphersäure aus einem Derivat des Camphers dargestellt worden war. Von Komppa¹⁾ ist später eine vollständige Synthese des Camphers ausgeführt worden, indem es ihm gelang, auch die Camphersäure synthetisch zu gewinnen.

Campher läßt sich aus den Ölen oft schon durch Ausfrieren, eventuell nach vorhergegangener Fraktionierung, abscheiden. Er bildet eine körnig-kristallinische, farblose, durchscheinende Masse, die sehr zur Sublimation neigt, sich in organischen Lösungsmitteln leicht löst und einen charakteristischen Geruch besitzt. Kleine Stückchen auf Wasser geworfen rotieren lebhaft. Seine Eigenschaften sind nach den verschiedenen Beobachtern folgende:

d_{15}^0 0,9853 (an l-Campher bestimmt²⁾);

Smp. 176,3 bis 176,5°, Sdp. 209,1° (759 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf³⁾);

Smp. 178,4°, $[\alpha]_D + 41,44^0$ und $- 42,76^0$ ⁴⁾);

Smp. 175°, Sdp. 204°⁵⁾);

Smp. 175°, Sdp. 204°, $[\alpha]_D \pm 44,22^0$ in 20-prozentiger alkoholischer Lösung⁶⁾).

Der Weltverbrauch von Campher ist außerordentlich groß, namentlich werden zur Herstellung von Celluloidwaren enorme Mengen verarbeitet, aber auch zur Fabrikation von rauchlosem Pulver, zu Desinfektions- und medizinischen Zwecken findet er ausgedehnte Verwendung. Dieser große Bedarf hat Veranlassung zu seiner synthetischen Darstellung aus Terpentinöl im Großen gegeben, und die Aufgabe ist auch gelöst worden. Im allgemeinen werden zwei Wege dazu eingeschlagen: Pinen wird entweder durch Salzsäure in Bornylchlorid übergeführt, das über Camphen und Isoborneol in Campher umgewandelt werden kann, oder Pinen wird hierzu direkt in Ester des Borneols resp. Isoborneols verwandelt.

¹⁾ Berl. Berichte 36 (1903), 4332; 41 (1908), 4470; Liebigs Annalen 368 (1909), 110; 370 (1909), 209.

²⁾ Chautard, Jahresber. d. Chem. 1863, 555.

³⁾ Foerster, Berl. Berichte 23 (1890), 2983.

⁴⁾ Haller, Compt. rend. 105 (1887), 229.

⁵⁾ Landolt, Liebigs Annalen 189 (1877), 333.

⁶⁾ Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 353. — Über den Einfluß der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration auf das Drehungsvermögen s. Landolt loc. cit. u. Rimbach, Zeitschr. f. physik. Chem. 9 (1892), 701.

Der Campher hat überhaupt von jeher das Interesse der Chemiker erregt, und seine Literatur ist zu einem bedeutenden Umfange angewachsen. Dem Zwecke dieses Buches entsprechend, sollen hier nur die für seine Charakterisierung besonders geeigneten Verbindungen berücksichtigt werden.

Seiner chemischen Natur nach ist der Campher, $C_{10}H_{16}O$, ein Keton, das sich nicht mit Bisulfit verbindet. Hydroxylamin reagiert damit unter Bildung des Oxims (s. u.), aus dem sich jedoch das reine Keton nicht wieder erhalten läßt, da es beim Behandeln mit Säuren Wasser abspaltet und in das Amid resp. die Nitrile, der Campholensäure, $C_9H_{15}\cdot CN$ übergeht.

Wird Campheroxim in äthyl- oder besser amyalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, so entstehen zwei isomere Bornylamine (Smp. 163° und 180°)¹⁾; eine ähnliche, bei 159 bis 160° schmelzende Base wird beim Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat auf 220 bis 230° erhalten²⁾.

Bei der Reduktion geht Campher unter Aufnahme von Wasserstoff in den Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Borneol, über; erfolgt diese Anlagerung in indifferenten Lösungsmitteln, so entsteht neben wenig Isoborneol auch Campherpinakon, Smp. 157 bis 158° ³⁾, während in alkoholischer Lösung wesentlich ein Gemisch von Borneol und Isoborneol erhalten wird⁴⁾.

Die Oxydation mit Salpetersäure führt zur zweibasischen Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ (Smp. der aktiven Verbindung 187° , der inaktiven 204 bis 205°), und weiterhin zur dreibasischen Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$ (Smp. 139°). Aus der Konstitution der Zersetzungsprodukte dieser Säuren sind vielfach Schlüsse auf die Konstitution des Camphers gezogen worden; von den vielen für dieses Keton vorgeschlagenen Formeln ist zur Zeit die oben angegebene Bredtsche⁵⁾ jetzt allgemein anerkannt.

Wasserentziehende Mittel wirken sehr energisch auf Campher ein; so entsteht durch Phosphorsäureanhydrid p-Cymol, durch

¹⁾ Forster, Journ. chem. Soc. 73 (1898), 386.

²⁾ Leuckart u. Bach, Berl. Berichte 20 (1887), 104; Wallach u. Griepenkerl, Liebigs Annalen 269 (1892), 347.

³⁾ Beckmann, Berl. Berichte 27 (1894), 2348; Liebigs Annalen 292 (1896), 1.

⁴⁾ Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 35.

⁵⁾ Berl. Berichte 26 (1893), 3049.

konz. Schwefelsäure und Zinkchlorid bilden sich neben diesem noch andere Produkte. Bei der Einwirkung von Jod wird Carvacrol erhalten.

Zur Identifizierung des Camphers benutzt man das Oxim. Diese von Nägeli¹⁾ entdeckte Verbindung stellt man am besten nach dem Verfahren von Auwers²⁾ dar, indem man eine Lösung von 10 T. Campher in der 10 bis 20fachen Menge 90-prozentigen Alkohols mit einer Auflösung von 7 bis 10 T. Hydroxylaminchlorhydrat und 12 bis 17 T. Natronlauge versetzt und solange im siedenden Wasserbade digeriert, bis sich der auf Zusatz von Wasser zunächst ausgeschiedene Körper klar in Natronlauge löst. Das durch Wasser ausgefällte Oxim wird aus Alkohol oder Ligroin umkristallisiert; es schmilzt bei 118 bis 119°³⁾ und ist, wenn aus d-Campher bereitet, linksdrehend, während das Oxim des l-Camphers Rechtsdrehung zeigt⁴⁾. In alkoholischer Lösung beträgt $[\alpha]_D \pm 41,3^\circ$.

Zum Nachweis des Camphers können ferner noch herangezogen werden das bei 236 bis 238° schmelzende Semicarbazon, das p-Bromphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 101°⁵⁾, die bei 80 bis 81° schmelzende Oxymethylenverbindung und die Benzylidenverbindung, deren aktive Formen bei 95 bis 96° und deren inaktive bei 78° schmelzen.

Oft hat man Campher neben Borneol nachzuweisen. Nach dem Verfahren von Haller⁶⁾ erwärmt man das Gemisch mit Bernsteinsäure- oder Phthalsäureanhydrid und macht alkalisch, wodurch der entstandene saure Borneolester in Lösung geht. Der Campher kann der alkalischen Lösung dann mit Äther entzogen werden. Ferner kann man das Borneol z. B. mit Bernsteinsäure oder Stearinsäure in hochsiedende Ester überführen, von denen der Campher durch Wasserdampfdestillation zu trennen ist. Nach einem anderen Verfahren wird das Gemisch oximiert und das entstandene Campheroxim mit verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Berl. Berichte 16 (1883), 497.

²⁾ Berl. Berichte 22 (1889), 605.

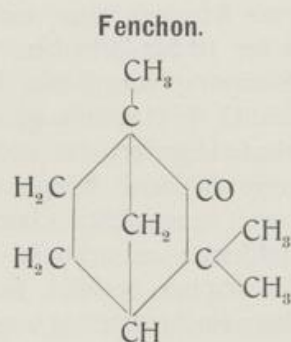
³⁾ Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 10; Bredt u. v. Rosenberg, Liebigs Annalen 289 (1896), 6.

⁴⁾ Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 354.

⁵⁾ Tiemann, Berl. Berichte 28 (1895), 2191.

⁶⁾ Compt. rend. 108 (1889), 1308.

in Lösung gebracht. Durch Ausäthern wird aus dem Gemisch das Borneol entfernt, doch muß die ätherische Lösung noch mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden, da der Äther auch etwas Campheroxim aufnimmt.



Eine dem Campher sehr ähnliche, aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}O$ ist das Fenchon, das in ätherischen Ölen in beiden optisch aktiven Modifikationen vorkommt; d-Fenchon ist in Fenchelölen enthalten, während l-Fenchon einen Bestandteil des Thujaöles ausmacht. Das d-Fenchon ist außerdem im Öl von *Lavandula Stoechas* aufgefunden worden. Von dem im Öl von *Thuja plicata* nachgewiesenen Fenchon ist die Drehungsrichtung nicht angegeben.

Zu seiner Reinigung¹⁾ befreit man die fenchonhaltigen, bei etwa 190 bis 195° siedenden Fraktionen durch Oxydation mit konz. Salpetersäure oder Permanganatlösung von Beimengungen; Fenchon ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig und wird hierbei nur wenig angegriffen. Ist das Fenchon durch diese Behandlung schon ziemlich rein geworden, so erstarrt es in der Kälte und kann dann durch Kristallisation und Entfernung der flüssig bleibenden Anteile weiter gereinigt werden. Doch ist Fenchon auf diese Weise von geringen Mengen Campher, der sich bei dem Verfahren eventuell auch aus Borneolestern bilden kann, nicht zu befreien. Methoden zur Trennung dieser beiden Ketone sind weiter unten angegeben. Künstlich ist Fenchon durch Oxydation von Fenchylalkohol zu erhalten.

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 263 (1891), 130.

Das reine Fenchon ist eine wasserhelle, etwas ölige Flüssigkeit, die einen intensiv campherartigen Geruch und bitteren Geschmack besitzt. Seine physikalischen Eigenschaften werden von Wallach¹⁾ wie folgt angegeben:

Smp. + 5 bis 6°, d_{19}^0 0,9465, d_{23}^0 0,943, $[\alpha]_{D18}^0$ + 71,97° resp. - 66,94° (in alkoholischer Lösung)²⁾, n_{D19}^0 1,46306.

Für ein aus dem Semicarbazon regeneriertes d-Fenchon wurde von Wallach³⁾ bestimmt:

Sdp. 192 bis 193°, d_{18}^0 0,948, $[\alpha]_D$ + 62,76°, resp. + 68,43° (in 13,76-prozentiger alkoholischer Lösung), n_{D18}^0 1,46355.

Die Konstitution des Fenchons dürfte durch die obige, von Semmler⁴⁾ aufgestellte Formel zum Ausdruck kommen, die auch durch die späteren Arbeiten anderer Forscher⁵⁾ mehr und mehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

In seinem chemischen Verhalten ähnelt das Fenchon sehr dem Campher. Es ist namentlich von Wallach eingehend untersucht worden; im nachstehenden ist aber nur das berücksichtigt, was zur bequemen Identifizierung der Verbindung geeignet erscheint.

Ebensowenig wie Campher verbindet sich Fenchon mit Bisulfit, es ist aber auch gegen Phenylhydrazin indifferent; dagegen liefert es mit Hydroxylamin⁶⁾ ein Oxim, das man zweckmäßig nach der von Wallach⁷⁾ gegebenen Vorschrift darstellt. Danach werden einer Lösung von 5 g Fenchon in 80 ccm absoluten Alkohols eine Auflösung von 11 g Hydroxylaminchlorhydrat in 11 g heißen Wassers und 6 g gepulverte Pottasche zugesetzt. Nach einigem Stehen kristallisiert, namentlich wenn etwas Alkohol verdunstet, das Oxim aus, das durch Umkristallisieren aus Alkohol, Essigäther oder Äther zu reinigen ist. Die aktiven Formen haben den Smp. 164 bis 165°, die inaktive Form schmilzt

¹⁾ Liebigs Annalen 263 (1891), 131; 272 (1893), 102.

²⁾ Diese niedrige Drehung erklärt sich durch einen geringen Camphergehalt des verwendeten Präparats. Wallach, Liebigs Annalen 353 (1907), 215.

³⁾ Liebigs Annalen 362 (1908), 195, Anm.

⁴⁾ Chem. Ztg. 29 (1905), 1313; Berl. Berichte 39 (1906), 2581; 40 (1907), 439.

⁵⁾ Bouveault u. Levallois, Compt. rend. 146 (1908), 180; Wallach, Liebigs Annalen 369 (1909), 63.

⁶⁾ Wallach, Liebigs Annalen 263 (1891), 136.

⁷⁾ Liebigs Annalen 272 (1893), 104.

bei 158 bis 160°. Das Fenchonoxim verhält sich insofern dem Campheroxim gleich, als es durch Wasserabspaltung in die Nitrile der den Campholensäuren isomeren Fencholensäuren, $C_{10}H_{15}N$, übergeht.

Durch Reduktion entsteht aus dem aktiven Fenchon der bei 45° schmelzende Fenchylalkohol, $C_{10}H_{18}O$ ¹⁾; dabei findet Drehungswechsel statt, sodaß aus d-Fenchon sich l-Fenchylalkohol bildet und umgekehrt. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert Fenchon neben Essig- und Oxalsäure Dimethylmalonsäure, $(CH_3)_2C \cdot (COOH)_2$, Smp. 188 bis 189°²⁾, bei Anwendung von konz. Salpetersäure auch Isocamphoronsäure und Dimethyltricarbaldehyd³⁾.

Wie Campher bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid p-Cymol liefert, so gibt Fenchon bei derselben Behandlung m-Cymol. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure geht Fenchon in 4-Acetyl-1,2-xylol über⁴⁾.

Semmler⁵⁾ konnte aus Fenchon durch Behandlung mit Natriumamid ein bei 94° schmelzendes Dihydrofencholensäureamid darstellen.

Das Semicarbazon des Fenchons bildet sich nur außerordentlich langsam und erst in letzter Zeit ist von Wallach⁶⁾ ein bequemer Weg zu seiner Darstellung angegeben worden: 10 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Natriumacetat werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit dem Reagens eine Auflösung von 10 g Fenchon in 50 ccm Alkohol vermischt. Man läßt die klare Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mindestens zwei Wochen stehen und destilliert dann das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf. Es geht Alkohol und unverbrauchtes Fenchon über, während in dem Destillationsrückstande das in kochendem Wasser nicht ganz unlösliche Semicarbazon teils auskristallisiert, teils in kompakter Masse zurückbleibt. Aus verdünnten alkoholischen Lösungen kristallisiert es in scharf ausgebildeten,

¹⁾ Liebigs Annalen 263 (1891), 143.

²⁾ Wallach, ibidem 263 (1891), 134.

³⁾ Gardner u. Cockburn, Journ. chem. Soc. 73 (1898), 708.

⁴⁾ Marsh, Journ. chem. Soc. 75 (1899), 1058; Wallach, Liebigs Annalen 315 (1901), 295.

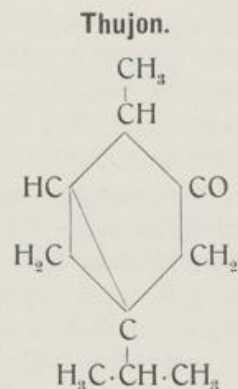
⁵⁾ Berl. Berichte 39 (1906), 2578.

⁶⁾ Liebigs Annalen 353 (1907), 211.

centimetergroßen, glänzenden, dicken rhombischen Prismen, die bei 182 bis 183° schmelzen. Die inaktive Form schmilzt bei 172 bis 173° und besitzt geringeres Kristallisationsvermögen.

Da sich das Semicarbazon des Camphers viel schneller bildet, so kann dieses Verhalten zur Abscheidung von Campher aus Fenchon benutzt werden¹⁾. Eine andere, von Semmler²⁾ angegebene Trennungsmethode beruht auf dem verschiedenen Verhalten beider Ketone beim Kochen mit Natrium. Campher reagiert dabei unter Bildung von Natriumcampher, während Fenchon unverändert bleiben soll. Durch Untersuchungen Wallachs³⁾ hat sich aber herausgestellt, daß auch Fenchon beim Kochen mit Natrium nicht unverändert bleibt, sondern schließlich ebenso vollständig umgewandelt werden kann wie Campher, nur geht die Reaktion viel langsamer vor sich. Es ist also zu beachten, daß bei einer Trennung des Fenchons vom Campher durch Destillation über Natrium große Verluste eintreten.

Schließlich sei noch auf eine neuerdings von Leroide⁴⁾ mit Hilfe von Aluminiumchlorid ausgeführte Trennung hingewiesen.



Thujon, $C_{10}H_{16}O$, kommt in zwei physikalisch isomeren Formen vor, nämlich als linksdrehendes α -Thujon und als rechtsdrehendes β -Thujon (Tanaceton Semmlers). Die beiden Modi-

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 353 (1907), 213 ff.

²⁾ Berl. Berichte 40 (1907), 4591.

³⁾ Liebigs Annalen 369 (1909), 65.

⁴⁾ Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1909, 38; Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 185.

fikationen sind keine optischen Antipoden. Sie lassen sich durch ihre Semicarbazone scharf auseinanderhalten und werden durch Behandlung mit Alkali zum Teil ineinander verwandelt¹⁾. Thujon wurde gleichzeitig von Wallach²⁾ und Semmler³⁾ entdeckt und zwar von Wallach als linksdrehendes Thujon im Thujaöl, von Semmler als rechtsdrehendes Thujon im Rainfarnöl. Semmler nannte letzteres Keton Tanaceton, während Wallach dieser rechtsdrehenden Form den Namen β -Thujon gegeben hat.

Außer in den genannten Ölen kommt Thujon noch in einigen anderen vor, und zwar α -Thujon im Blätteröl von *Thuja plicata*, im Salbeiöl und im Öl von *Artemisia Barrelieri*, β -Thujon im Salbeiöl, Öl von *Artemisia Barrelieri*, und besonders im Wermutöl. Aus thujonreichen Ölen, wie Rainfarnöl und dem Öle von *Artemisia Barrelieri* läßt sich das Keton bequem in Gestalt seiner Bisulfitverbindung abscheiden, die beim Zerlegen mit Soda reines Thujon liefert. Zur Darstellung der Bisulfitverbindung nimmt man Ammoniumbisulfit, setzt zweckmäßig etwas Alkohol zu und läßt das Gemisch unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen.

Thujon ist eine farblose, angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit. Für das aus der Bisulfitverbindung oder dem Semicarbazon regenerierte Keton fand Wallach⁴⁾:

$d_{19^{\circ}}$ 0,9175, n_D 1,45109, $d_{20^{\circ}}$ 0,916, n_D 1,4507.

Ferner fand Wallach⁵⁾ für α -Thujon, das aus dem Semicarbazon durch verdünnte Schwefelsäure regeneriert war:

Sdp. 200 bis 201°, d 0,912, $\alpha_D - 5^{\circ}13'$, $n_{D_{22^{\circ}}}$ 1,4503.

Wurde zum Regenerieren Phthalsäureanhydrid angewandt, so wurde eine Drehung von $[\alpha]_D - 10,23^{\circ}$ beobachtet. Für β -Thujon, das aus dem Semicarbazon erhalten war, wurde $[\alpha]_D + 76,16^{\circ}$ gefunden. Durch Alkali geht das α -Thujon äußerst leicht in β -Thujon über, was eventuell bei der Feststellung der Natur eines zu untersuchenden Thujons zu beachten ist.

Thujon ist ein gesättigtes Keton, jedoch wird es von Permanganat ziemlich leicht angegriffen. Brom wirkt substituierend.

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 336 (1904), 249.

²⁾ Liebigs Annalen 272 (1893), 99.

³⁾ Berl. Berichte 25 (1892), 3343.

⁴⁾ Berl. Berichte 28 (1895), 1955.

⁵⁾ Liebigs Annalen 336 (1904), 263.

Abweichend von Campher und Fenchon verbindet sich Thujon, wie bereits erwähnt, mit Bisulfit. Mit Hydroxylamin liefert es ein bei 54 bis 55° schmelzendes Oxim¹⁾, das dem β -Thujon entspricht, während das Oxim des α -Thujons flüssig ist. Das kristallisierte Oxim kann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in ein bei 90° schmelzendes Isoxim²⁾ und durch Erwärmen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure in Carvacrylamin übergeführt werden³⁾. Durch Umsetzung mit Semicarbazidlösung²⁾ gibt das α -Thujon ein kristallisierendes Semicarbazon, das bei 186 bis 188°⁴⁾ schmilzt. Außerdem existiert eine amorphe, unscharf bei 110° schmelzende Modifikation. Vom β -Thujon leitet sich ein bei 174 bis 175° schmelzendes, hexagonales Semicarbazon ab, das von selbst in eine stabile, bei 170 bis 172° schmelzende rhombische Form übergeht.

Durch Reduktion geht Thujon in den zugehörigen sekundären Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Thujylalkohol, über⁵⁾, der bereits auf S. 414 besprochen worden ist.

Bei der Oxydation von Thujon mit Permanganat in der Kälte entsteht eine gesättigte Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ ⁶⁾, die α -Thujaketonsäure, Smp. 75 bis 76°, die sehr leicht, z. B. durch Erwärmen oder durch Destillation im Vakuum, in die isomere, ungesättigte β -Thujaketonsäure, Smp. 78 bis 79°, übergeht. Durch Einwirkung von Hypobromit entstehen die entsprechenden Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$ ⁷⁾, von denen die α -Säure bei 141,5°, die β -Säure bei 116 bis 118° schmilzt. Beide Ketonsäuren liefern bei der trocknen Destillation ein ähnlich wie Methylheptenon riechendes Keton $C_9H_{16}O$, das Thujaketon⁸⁾. Ferner können die Ketonsäuren zur δ -(ω -)Dimethylävalinsäure, Smp. 32°, abgebaut werden⁹⁾.

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 277 (1893), 159; Semmler, Berl. Berichte 25 (1892), 3344.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 286 (1895), 94; 336 (1904), 270.

³⁾ Semmler, Berl. Berichte 25 (1892), 3352.

⁴⁾ Das gilt für die ganz reine Verbindung; gewöhnlich wird gefunden 184,5 bis 186°.

⁵⁾ Semmler, ibidem 3344.

⁶⁾ Semmler, Berl. Berichte 25 (1892), 3347; Wallach, Liebigs Annalen 272 (1893), 111; Berl. Berichte 30 (1897), 423.

⁷⁾ Semmler, ibidem 3346.

⁸⁾ Wallach, Liebigs Annalen 272 (1893), 116; 275 (1893), 164.

⁹⁾ Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 30 (1897), 429; 31 (1898), 2311

Wird Thujon in geschlossenen Röhren längere Zeit auf 280° erhitzt, so geht es in ein carvonähnlich riechendes, ungesättigtes Keton der gleichen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, Carvotanacetone, über¹⁾. Dieselbe Umwandlung scheint schon bei längerem Sieden des Thujons vor sich zu gehen, wie aus der Abnahme des Drehungsvermögens zu schließen ist. Ein anderes isomeres, ebenfalls ungesättigtes Keton, Isothujon, entsteht beim Erwärmen von Thujon mit verdünnter Schwefelsäure²⁾. Durch Reduktion geht Isothujon in gesättigtes Thujamenthol über. Thujon lagert sich durch Kochen mit einer Lösung von Eisenchlorid in Carvacrol um.

Auf Grund des physikalischen und chemischen Verhaltens hat Semmler³⁾ für das Thujon die oben angegebene Konstitutionsformel aufgestellt, die etwas später auch von Wallach⁴⁾ angenommen worden ist.

Zur Charakterisierung des Thujons ist das Tribromid am geeignetsten, das man nach Wallach⁵⁾ am besten in der Weise darstellt, daß man 5 g Thujon in einem großen Becherglase in 30 ccm Petroläther löst und zu dieser Lösung auf einmal 5 ccm Brom gibt. Nach einigen Sekunden tritt eine ziemlich heftige Reaktion unter beträchtlicher Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Ist diese beendet, so scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels das Tribromid allmählich als Kristallmasse aus, die durch Waschen mit kaltem Alkohol von anhängendem Öle zu befreien und aus heißem Essigäther umzukristallisieren ist; der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 121 bis 122° . Durch Umsetzung mit methyl- oder äthylalkoholischem Kali können daraus Phenole $C_{10}H_{11}Br(OH)(OCH_3)$ und $C_{10}H_{11}Br(OH)(OC_2H_5)$ dargestellt werden, von denen das erstere bei 156 bis 157° , das andere bei 144 bis 145° schmilzt.

Zur Identifizierung der α - und β -Form des Thujons bedient man sich der oben näher beschriebenen Semicarbazone.

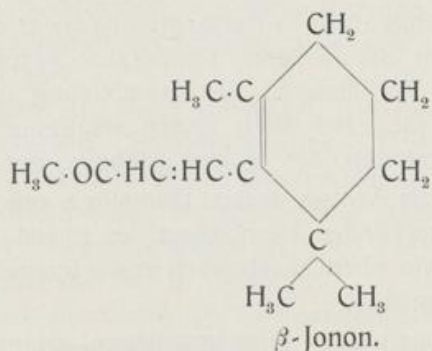
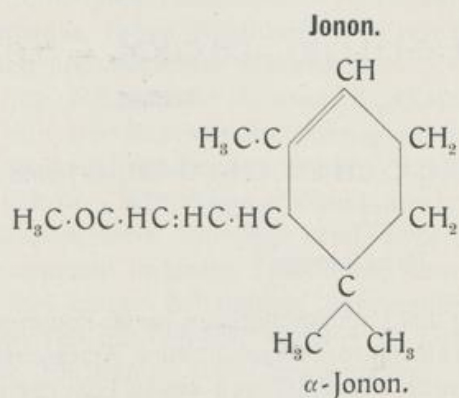
¹⁾ Semmler, Berl. Berichte 27 (1889), 895.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 286 (1895), 101; 323 (1902), 334; Berl. Berichte 28 (1895), 14958; 30 (1897), 26.

³⁾ Berl. Berichte 33 (1900), 275, 2454.

⁴⁾ Liebigs Annalen 323 (1902), 371.

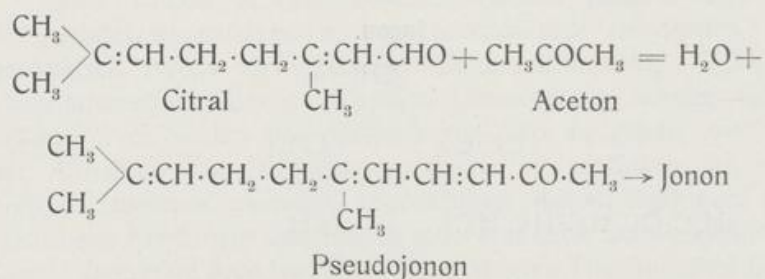
⁵⁾ Liebigs Annalen 275 (1893), 179; 286 (1895), 109.



Dieser in der Natur bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesene Veilchenriechstoff der Formel $C_{13}H_{20}O$ wurde zum ersten Mal im Jahre 1893 von Tiemann und Krüger¹⁾ synthetisch dargestellt. Seitdem ist zur Herstellung der „Veilchenketone“, d. i. des Jonons und seiner Homologen, eine große Zahl von Patenten erteilt worden.

Die Darstellung des Jonons beruht auf der Kondensation des olefinischen Aldehyds Citral mit Aceton, unter Verwendung alkalischer Reagentien, zum olefinischen Keton Pseudojonon der Formel $C_{13}H_{20}O$, das, unter der Einwirkung stark oder schwächer saurer Mittel, bei niederer oder höherer Temperatur zu dem ungesättigten, cyclischen, isomeren Keton, dem Jonon, umgewandelt wird.

¹⁾ Berl. Berichte 26 (1893), 2691.



Für die Invertierung des Pseudojonons zu Jonon kommen vor allem konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, ferner verdünnte Mineralsäuren sowie Lösungen von sauren Alkalisulfaten und Neutralsalze wie Natriumacetat und Magnesiumsulfat (im Autoklaven) in Betracht; und zwar soll die Einwirkung der ersteren bei niedriger Temperatur beschränkte Zeit erfolgen, während bei letzteren zur Jononbildung längeres Erwärmen erforderlich ist. Bei allen diesen Reaktionen wird ein Gemenge zweier Isomeren, des α - und β -Jonons, gebildet.

Werden an Stelle von Aceton dessen Homologe angewandt, so entstehen die entsprechenden Homologen des Pseudojonons, die in analoger Weise wie oben beschrieben in die Jononderivate übergeführt werden können.

Zu hydrierten Jononen oder Jononhomologen gelangt man durch Kondensation von Citronellal mit Aceton bzw. dessen Homologen und Isomerisierung der entstandenen Dihydropseudojonone mittels Säuren. Auch Acetylpseudo- und Acetyljonone sind dargestellt worden. Als wichtigster Repräsentant der Cyclocitralreihe hat das Jonon großes wissenschaftliches Interesse.

Pseudojonon. Obwohl das Keton bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumbisulfitleuge nicht reagiert, liefert es doch damit bei längerem Erwärmen unter Lösung eine Hydro-sulfonsäureverbindung¹⁾. Diese kann zur Darstellung des reinen Pseudojonons dienen, wenn sie durch öfteres Extrahieren mit Äther oder dergl. von Verunreinigungen (Verharzungsprodukten) befreit, und dann aus ihr durch Alkali bei gewöhnlicher oder niedriger Temperatur das Keton abgeschieden wird.

¹⁾ Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 842.

Gereinigtes Pseudojonon bildet ein hellgelbes, stark lichtbrechendes, etwas dickflüssiges Öl von wenig charakteristischem Geruch und folgenden Konstanten:

Sdp. 143 bis 145° (12 mm), $d_{20} 0,8980$, $n_D 1,53346$.

Von charakteristischen Derivaten des Pseudojonons ist das p-Bromphenylhydrazon zu nennen, das bei 102 bis 104° schmilzt.

Jonon. Wie schon erwähnt wurde, werden bei der Jononfabrikation stets Gemenge von zwei Isomeren gebildet, und zwar entsteht unter der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure oder bei langer Behandlung mit verdünnten Säuren¹⁾ ein zum großen Teil aus β -Jonon bestehendes Gemisch, während konzentrierte Phosphor- und Ameisensäure fast nur α -Jonon entstehen lassen. Gegen Bisulfitlauge verhält sich Jonon ganz ebenso wie Pseudojonon, wie denn auch die in Wasser leicht lösliche Hydrosulfonsäureverbindung sich sehr gut zur Reinigung von Jonon eignet.

Jonon ist, frisch destilliert, ein fast farbloses Öl von ausgesprochenem Cedernholzgeruch. Erst in sehr starker Verdünnung, z. B. in dünner Spirituslösung, nimmt man den Geruch der Veilchen wahr, der gleichzeitig etwas an den der Weinblüte erinnert. Bemerkenswert ist noch die Eigenschaft des Jonons, die Geruchsnerven zu betäuben.

Auch die durch die Hydrosulfonsäureverbindung gereinigten Jonone unterscheiden sich je nach den zur Isomerisation des Pseudojonons verwendeten Reagentien beträchtlich in ihrem Gehalt an α - und β -Jonon und weichen folglich auch in ihren physikalischen Konstanten merklich voneinander ab. So führt Tiemann²⁾ für reines, aus dem Gemisch der beiden Isomeren bestehendes Jonon folgende Konstanten an:

Sdp. 126 bis 128° (10 mm), $d_{20} 0,9351$, $n_D 1,507$,

während Schimmel & Co. an eigenen Fabrikaten beobachteten:

Sdp. 104 bis 109° (4 bis 5 mm), $d_{15} 0,9350$ bis $0,9403$, $d_{20} 0,9335$, $n_{D20} 1,50335$ bis $1,50510$, löslich in 2,5 bis 3,0 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Im Geruch von α - und β -Jonon bestehen nur geringe, aber immerhin für den Fachmann erkennbare Unterschiede; der von

¹⁾ Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 868, 870.

²⁾ Berl. Berichte 31 (1898), 851.

α -Jonon ist frischer und duftiger als der seines Isomeren, der dagegen etwas streng ist und mehr den Charakter des Veilchenblättergeruchs hat. Ersteres ist deshalb auch das bevorzugtere.

Für α -Jonon bestimmte Tiemann¹⁾ folgende Eigenschaften:

Sdp. 123 bis 124° (11 mm), d_{20}^0 0,932, n_D 1,4980.

Chuit²⁾ fand:

Sdp. 127,6° (12 mm), d_{15}^0 0,9338, $n_{D17,2}^0$ 1,50001.

Das p-Bromphenylhydrazon, welches sich zur Charakterisierung von α -Jonon am besten eignet, schmilzt bei 142 bis 143°; es wird in Eisessiglösung hergestellt und aus verdünntem Methylalkohol oder Ligroin umkristallisiert. Das Semicarbazon schmilzt bei 107 bis 108°, resp. 137 bis 138°, das Thiosemicarbazon bei 121°, das Oxim bei 89 bis 90°.

Die Konstanten des reinen β -Jonons sind nach Tiemann³⁾ folgende:

Sdp. 127 bis 128,5° (10 mm), d_{17}^0 0,946, n_{D17}^0 1,521;

nach Chuit⁴⁾:

Sdp. 134,6° (12 mm), d_{15}^0 0,9488, $n_{D17,5}^0$ 1,52008.

β -Jonon läßt sich am besten durch sein Semicarbazon⁵⁾ vom Smp. 148 bis 149° identifizieren. Sein p-Bromphenylhydrazon schmilzt bei 116 bis 118°, sein Thiosemicarbazon bei 158°, sein Hydrazon bei 104 bis 105°; das Oxim ist flüssig.

α -Jonon wird von konzentrierter Schwefelsäure zu β -Jonon invertiert; umgekehrt läßt sich β -Jonon, wenn auch schwerer, durch alkoholisches Kali in jenes überführen.

Die physikalischen Eigenschaften eines Jononpräparats lassen keinen näheren Schluß auf seine Reinheit zu. Um es auf seinen Gehalt an reinem Jonon zu prüfen, muß man die eventuell anwesenden, bei der Fabrikation entstehenden Nebenprodukte entfernen.

Zu dem Zwecke kocht man das betreffende Öl mit der dreifachen Gewichtsmenge Natriumbisulfitlauge, deren freie schweflige Säure durch verdünnte Sodalösung abgestumpft

¹⁾ Berl. Berichte 31 (1898), 876.

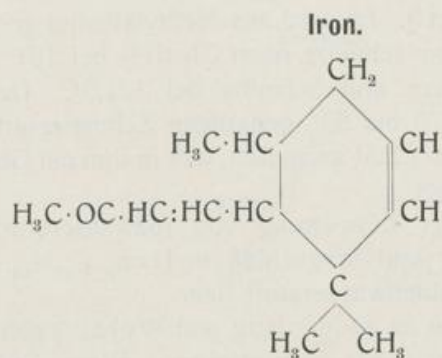
²⁾ Rev. gén. de Chim. 6 (1903), 432; Chem. Zentralbl. 1904, I. 280.

³⁾ Berl. Berichte 31 (1898), 871, 879.

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Über die Reinigung und Trennung der Jononsemicarbazone siehe Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 875, 1736.

worden ist, 10 bis 15 Stunden lang, je nachdem das Jonon leicht oder langsam mit Bisulfit reagiert, am Rückflußkühler. Der von Schmidt¹⁾ vorgeschriebene Alkoholzusatz ist nach Beobachtungen von Schimmel & Co. überflüssig. Zur Entfernung der nicht mit Bisulfitlauge reagierenden Anteile wird nach dem Verdünnen mit Wasser viermal mit Äther extrahiert. Liegt relativ reines Jonon vor, so tritt auf Wasserzusatz nur schwache Trübung, im gegenteiligen Falle Ölabscheidung ein. Falls die extrahierten Anteile noch nach Jonon riechen, ist eine nochmalige Behandlung nötig. Die Differenz zwischen dem angewandten und extrahierten Öle gibt den Gehalt an Jonon an. Die Konstanten des aus der Bisulfitlösung durch Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Lauge abgeschiedenen Jonons sowie sein Semicarbazon resp. p-Bromphenylhydrazon lassen einen annäherenden Schluß auf das gegenseitige Verhältnis von α - und β -Jonon zu.



Iron, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$, ist bisher nur im Irisöl, dem ätherischen Öl der Veilchenwurzel (*Iris florentina*, *I. pallida*, *I. germanica*), aufgefunden worden. Tiemann und Krüger²⁾ haben es zuerst aus der Veilchenwurzel isoliert und als ein cyclisches, mit Jonon isomeres Keton erkannt. Sie gewannen es durch Extraktion der gepulverten Iriswurzel mit organischen Lösungsmitteln und Wasserdampfdestillation des erhaltenen Extrakts. Seitdem flüssiges Irisöl im Handel zu haben ist, kann man Iron in einfacherer Weise hieraus durch fraktionierte Destillation gewinnen; es findet

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 189.

²⁾ Berl. Berichte 26 (1893), 2675.

sich in der bei 4 mm Druck zwischen 105 und 120° siedenden Fraktion. Zur Reinigung führt man es in das Oxim oder Phenylhydrazon über, woraus es sich bequem regenerieren läßt.

Iron ist ein farbloses Öl von eigenartigem, an Veilchenwurzel erinnerndem Geruch¹⁾, der aber erst in starker Verdünnung dem gewisser Veilchensorten gleicht. Tiemann und Krüger (loc. cit.) geben für das sorgfältig gereinigte Keton folgende Konstanten an:

Sdp. 144° (16 mm), $d_{20} 0,939$, α_D ca. + 40°, $n_{D20} 1,50113$.

Schimmel & Co. beobachteten an einem aus dem Natriumsalz der Phenylhydrazinsulfosäureverbindung²⁾ abgeschiedenen Präparat:

Sdp. 111 bis 112° (2 mm), $d_{15} 0,9391$, $\alpha_D + 33^\circ 31'$, $n_{D20} 1,50173$.

Zu seiner Charakterisierung eignet sich vortrefflich das p-Bromphenylhydrazon, das nach Beobachtungen von Schimmel & Co. bei 174 bis 175° schmilzt³⁾. Es wird aus Methylalkohol gereinigt. Das Ironthiosemicarbazon schmilzt nach Chuit⁴⁾ bei 181°. Das Oxim kristallisiert schwer und schmilzt bei 121,5°. Der von Schimmel & Co. bei 70 bis 80° gefundene Schmelzpunkt des amorphen Semicarbazons⁵⁾ läßt vermuten, daß in ihm ein Gemisch isomerer Derivate vorliegt.

Iron geht unter der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter Wasserabspaltung und Ringschluß in Iren, $C_{13}H_{18}$, einen dem Jonen isomeren Kohlenwasserstoff über.

Erst in neuester Zeit ist es Merling und Welde⁶⁾ gelungen, Iron auf synthetischem Wege darzustellen. Diese Synthese beruht auf der Darstellung des Δ^4 -Cyclocitrals, das, mit Aceton kondensiert, Iron gibt. Danach wird Isopropylidenacetessigester mit Natriumacetessigester zu Isophoroncarbonsäureester kondensiert. Der Ester dient zur Darstellung der δ -Chlorcyclo-

¹⁾ Tiemanns Beobachtung, daß Iron einen scharfen Geruch habe, trifft nicht zu.

²⁾ Über die Art der Ausführung vergl. das Jonongutachten von v. Baeyer, Berlin 1899, S. 22.

³⁾ Tiemann und Krüger geben als Schmelzpunkt 168 bis 170° an.

⁴⁾ Rev. gén. de Chim. 6 (1903), 433; Chem. Zentralbl. 1904, I. 281.

⁵⁾ Vgl. hierzu Berl. Berichte 28 (1895), 1755.

⁶⁾ Liebigs Annalen 366 (1909), 119.