

war alles Selen als Selenzink nachzuweisen; denn der Destillationsrückstand entwickelte mit Salzsäure massenhaft Selenwasserstoff.

Es lassen sich also die Selenazole auch nicht durch Reduction der Selencyanoketone erhalten; unsere Kenntnifs dieser Körperklasse beschränkt sich daher vorläufig auf Amidosenelenazole, Dioxyselenazol und Phenylselenazole mit ihren Derivaten.

Untersuchungen in der Campherreihe;

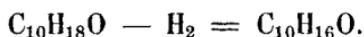
von *Ernst Beckmann*.

(E r s t e A b h a n d l u n g)*).

(Eingelaufen den 20. December 1888.)

I. Seitheriges Menthon.

Wird Borneol mit Oxydationsmitteln behandelt, so geht es bekanntlich zunächst unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in Campher über :



Fast allgemein erblickt man in dieser Umwandlung den Uebergang eines *secundären Alkohols* in das entsprechende Keton.

Nach Versuchen von M. Moriya**) sowie von Atkinson und Yoshida***) gelingt es, auch dem Menthol durch Oxydation zwei Atome Wasserstoff zu entziehen. Die resultirende Substanz hat den an Keton anklingenden Namen *Menthon* erhalten. Da Menthol sich von dem Borneol durch Mehrge-

*) Vergl. diesbezügliche vorläufige Mittheilungen : Chem. Ztg. 1887, 213 und 1265; Pharmaceut. Centralhalle 1887, 509.

**) Chem. Soc. J. 1881, Trans. 77. Jahresbericht f. Ch. u. s. f. f. 1881, 629.

***) Dasselbst 1882, Trans. 50. Jahresbericht f. Ch. u. s. f. f. 1882, 775.

halt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, muß auch das Menthon um 2 Atome Wasserstoff reicher sein als Campher, mithin die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ wie Borneol, Cineol, Terpeneol u. s. w. besitzen.

Ueber das Menthon liegen nur wenige zum Theil widersprechende Angaben vor, deren Revision und Ergänzung wünschenswerth schien und bereits zu interessanten Ergebnissen, insbesondere bezüglich der in der Campherreihe bestehenden Isomerieverhältnisse geführt hat. Die Berücksichtigung der optischen Eigenschaften lehrte in dem Menthon eine Substanz kennen, welche ihres Gleichen unter den bis jetzt bekannten Verbindungen nicht findet.

Moriya erhielt das Menthon, indem er Menthol mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure im geschlossenen Rohr 10 Stunden auf 120° erhitzte, als ein angenehm riechendes Oel, welches in der Kältemischung nicht erstarrte und sich als optisch inactiv auswies. Ein Product von denselben Eigenschaften wurde durch Erhitzen von Menthol mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung erhalten.

Als es aber Atkinson und Yoshida gelang, durch mehrmals wiederholte Behandlung mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure bei 135° schliesslich ein Menthon zu gewinnen, welches eine spezifische Rechtsdrehung von 21° aufwies, glaubten sie die Inactivität der früheren Präparate auf eine Verunreinigung mit unverändert gebliebenem, bekanntlich stark links drehendem Menthol zurückführen zu müssen.

Bei der Controle dieser, übrigens wenig ausführlichen Angaben ergab sich, dafs sowohl nach der einen als nach der anderen Methode Präparate von bisweilen sehr verschiedenem Drehungsvermögen erhalten werden und es sogar vorkommt, dafs bereits stark rechts drehendes Menthon durch weitere Oxydation wieder an Rechtsdrehung einbüßt. Wenn schon dadurch die Ansicht Atkinson's : eine im Vergleich

zu seinem Präparat geringere Rechtsdrehung sei durch einen Rückhalt von Menthol bedingt, als nicht immer zutreffend erwiesen war, liefs sich dieselbe in weiterem Umfange durch Behandlung der Oxydationsproducte mit Hydroxylamin widerlegen.

Stellte das Menthon ein Analogon des Camphers dar, wie es nach seiner Bildung und seinem gesammten Verhalten den Anschein hatte, so mußte bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein dem Campheroxim entsprechendes Menthonoxim entstehen. Dessen voraussichtliche Löslichkeit in Säuren oder Alkalien konnte zu einer sicheren Erkennung und Abtrennung beigemischten Menthols dienen, von welchem bereits E. Nägeli*) gezeigt hatte, dafs es durch Hydroxylamin ebensowenig wie Borneol verändert wird.

Von den erhaltenen Oxydationsproducten konnten nun nicht nur solche mit Rechtsdrehung, sondern auch solche, welche keine Drehung oder gar Linksdrehung zeigten, durch Behandlung mit Hydroxylamin vollkommen löslich in Säuren und Alkalien gemacht und mithin als mentholfrei erwiesen werden. Unterschiede in den Eigenschaften der resultirenden Oximidoverbindungen gaben weiterhin eine Handhabe zu der Ermittlung, dafs das verschiedene Drehungsvermögen der gewonnenen Oxydationsproducte auf dem gleichzeitigen Entstehen zweier einander entgegengesetzt drehenden Menthone in verschiedenen Mengenverhältnissen beruht. Die aus den obigen Producten resultirenden, zunächst öligen Oxime besitzen die gleiche der Formel $C_{10}H_{18}NOH$ entsprechende Zusammensetzung, werden aber beim Stehen mehr oder weniger krystallinisch, je nachdem das eine oder andere Derivat des Menthons mehr vorwaltet.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 499.

II. Links-Menthon,

Vergleichende Versuche haben dargethan, dafs das Drehungsvermögen des bei der Oxydation aus Menthol hervorgehenden Menthons von einem Ueberschufs an Oxydationsmittel wenig alterirt wird, wodurch die mögliche Vermuthung : es entstehe zunächst ein Gemenge von leichter und schwerer oxydirbarem Menthon, wegfällt.

Die verschiedene Drehkraft des resultirenden Menthons ist vielmehr im Wesentlichen bedingt durch eine invertirende Wirkung der bei der Oxydation anwesenden Säure : Schwefelsäure oder Essigsäure. Beschränkt man diese Wirkung derselben nach Möglichkeit, so gelingt es, ein vollkommen von Menthol freies Menthon zu gewinnen, welches erheblich nach links dreht und mit Hydroxylamin ein sofort erstarrendes und fast einheitliches krystallinisches Oxim liefert.

Im Gegensatz zu den früheren Angaben ist das Menthol eine äufserst leicht oxydirbare Substanz. Am meisten hat sich das folgende Oxydationsverfahren bewährt, nach welchem Menthol fast quantitativ in Linksmenthon übergeführt werden kann.

Zu einer Lösung von 60 g (1 Mol.) Kaliumdichromat und 50 g (2,5 Mol.) concentrirter Schwefelsäure in 300 g Wasser, welche auf etwa 30° gebracht *) ist, fügt man auf einmal 45 g krystallisirtes Menthol. Dieses färbt sich sofort oberflächlich tief schwarz in Folge der Bildung einer Chromverbindung **). Nun braucht man nur noch fleifsig zu schütteln, um den Oxydationsprocefs sich vollziehen zu lassen. Die Flüssigkeit nimmt eine tief dunkelbraune Färbung an, indem

*) Bei dieser Temperatur beginnt Salz auszukrystallisiren.

***) Borneol zeigt bei gleicher Behandlung eine Farbenveränderung nicht.

sie sich freiwillig mehr und mehr erwärmt. Unter vorübergehendem Erweichen geht das Menthol vollkommen in eine kleinkrystallinische schwarze Chromverbindung über. Von der Entstehung des öligen Menthons ist zunächst noch nichts zu bemerken. Erst wenn die Temperatur über 53° steigt, zerschüttelt sich plötzlich die schwarze Chromverbindung zu einer braunen Masse, die alsbald unter Abscheidung von Menthon zerfließt.

Bei den oben angegebenen Ingredienzmengen und gewöhnlicher Zimmerwärme steigt die Temperatur binnen etwa 30 Minuten freiwillig auf ungefähr 55° , um dann wieder zu sinken. Sollte diese Temperatur nicht ganz erreicht werden, nimmt man äußere Wärme zu Hülfe. Kommen größere Mengen Substanz zur Verwendung, so wird entsprechend abgekühlt*).

Auf der erkalteten, dunkelgefärbten, aber klaren Chrommischung bildet das Menthon eine durch Chromverbindungen bräunlich gefärbte ölige Schicht. Aus der ätherischen Lösung derselben lassen sich durch folgendes Schütteln mit Wasser und verdünnter Natronlauge die färbenden Beimischungen soweit entfernen, daß die Flüssigkeit fast farblos erscheint, indefs hat sich zur vollkommenen Reinigung eine folgende Destillation mit Wasserdampf als nothwendig herausgestellt. Am besten werden kleine Mengen (10 bis 20 g) rasch destillirt, um die Substanz nicht zu lange der Einwirkung von siedendem Wasser auszusetzen.

Zum Entwässern dient zweckmäßig hier wie in allen späteren ähnlichen Fällen geglühtes schwefelsaures Natrium.

Das resultirende Linksmenthon ist eine leicht bewegliche, in gewöhnlicher Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit

*) In der hiesigen Fabrik ätherischer Oele von Schimmel & Comp. hat sich diese Methode auch für die Darstellung im Großen bewährt.

von zartem Pfefferminzgeruch, welche abweichend vom Menthol bitter und nicht kühlend schmeckt. In Wasser löst sich der Körper wenig, in Alkohol, Aether, Benzin u. s. w. dagegen in jedem Verhältnifs. Sein Siedepunkt liegt bei 207° also nur wenig niedriger als derjenige des Menthols, 212° . Das spec. Gewicht beträgt bei 20° auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen 0,8960.

Besonders interessant erscheint sein Verhalten gegen das polarisirte Licht. Bei vorsichtiger Oxydation bleibt die Linksdrehung des verwendeten Menthols etwa zur Hälfte erhalten.

Reines natürliches Menthol vom Schmelzpunkt 43° dreht *):

1) in alkoh. Lösung 1 = 5 **): $\alpha = -8,01^{\circ}$; $d = 0,8115$;
 $[\alpha]_D = -49,35^{\circ}$.

2) in alkoh. Lösung 1 = 10 **): $\alpha = -4,07^{\circ}$; $d = 0,8845$;
 $[\alpha]_D = -50,59^{\circ}$.

Nach obigem Verfahren dargestellte Präparate von Menthon drehen wie folgt :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| $\alpha =$ | $-22,20^{\circ}$ | $-22,86^{\circ}$ | $-24,17^{\circ}$ | $-24,30^{\circ}$ | $-25,25^{\circ}$ | $-25,50^{\circ}$ |
| $[\alpha]_D =$ | $-24,78^{\circ}$ | $-25,51^{\circ}$ | $-26,98^{\circ}$ | $-27,12^{\circ}$ | $-28,18^{\circ}$ | $-28,46^{\circ}$. |

*) 1) Alle Beobachtungen des Drehungsvermögens α beziehen sich auf Natriumlicht, eine Flüssigkeitssäule von 100 mm und eine Temperatur von 20° . Die specifischen Gewichte d sind ebenfalls bei 20° bestimmt und auf Wasser von 20° bezogen worden.

2) Wegen des modificirenden Einflusses indifferenten Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen sind im Laufe dieser Untersuchung nur Lösungen gleicher Concentration bezüglich der Drehung mit einander verglichen worden.

3) Zur Lösung wurde ausschliesslich absoluter Alkohol gewöhnlich in 4 facher Gewichtsmenge verwendet.

4) Unter specifischem Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ ist bei gelöster Substanz immer nur das aus der betreffenden Beobachtung berechnete verstanden.

5) Die Beobachtungen wurden theils mit einem Wild'schen, theils mit Laurent'schem Apparat angestellt, welche die Ablesung von Minuten gestatteten.

**) 1 Th. Substanz in 5 bzw. 10 Th. Lösung.

Die Präparate 1 bis 5 erwiesen sich vollkommen frei von Menthol, Präparat 6 enthielt davon eine Spur. Für reines Linksmenthon dürfte also sehr annähernd das Drehungsvermögen $\alpha = -25,25^{\circ}$ und $[\alpha]_D = -28,18^{\circ}$ betragen.

I. 0,1906 g Substanz (V) gaben 0,2021 Wasser und 0,5450 Kohlensäure.

II. 0,1998 g Substanz (V) gaben 0,2106 Wasser und 0,5711 Kohlensäure.

| | Berechnet für $C_{10}H_{18}O$ | Gefunden | |
|---|----------------------------------|----------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 77,92 | 77,98 | 77,96 |
| H | 11,69 | 11,78 | 11,71 |
| O | 10,39 | — | — |

Die Raoult'sche Gefriermethode gestattet, das Moleculargewicht unter Bedingungen zu bestimmen, bei welchen Invertirungen nicht zu befürchten sind. Von den allein in Betracht kommenden nichtaciden Lösungsmitteln wurde Benzol gewählt. Die bei zweckmäßiger Verdünnung ausgeführten Bestimmungen bestätigen das Molecul $C_{10}H_{18}O$. Die nur geringe Veränderlichkeit der Werthe mit steigender Concentration spricht für die Ketonnatur des Menthons *).

Linksmenthon $[\alpha]_D = -28,18^{\circ}$ in Benzol (Gefrierpunkt $5,44^{\circ}$).

| Procentgehalt auf 100 | Erniedrigung | Moleculargewicht | |
|--------------------------|--------------|------------------|-------------|
| | | Gefunden | Normalwerth |
| 0,532 | 0,175 | 149 | 154 |
| 3,386 | 1,102 | 151 | — |
| 9,660 | 3,095 | 153 | — |

Specifisches Gewicht der letzteren Lösung = 0,8815 *).

Die moleculare Refraction weist darauf hin, dafs alle Kohlenstoffatome einwerthig gebunden sind und ein Carbonylsauerstoffatom vorhanden ist. Nachfolgende Brechungsindices

*) Vergleiche meine bezüglichlichen Untersuchungen Zeitschr. f. phys. Chemie **2**, 716.

verdanke ich der Güte meines Collegen Herrn Dr. Nernst. Dieselben sind mit einem Pulfrich'schen Instrument für Natrium- und Lithiumbeleuchtung ermittelt worden.

Linksmenthon.

| | n_{Li} | d | Temperatur |
|-----------------------------|----------|--------|------------|
| $[\alpha]_D = -28,18^\circ$ | 1,4490 | 0,8960 | 12° |
| | n_{Na} | | |
| | 1,4525. | | |

Moleculares Brechungsvermögen.

| | Berechnet für die mit der Lithiumlinie nahe zusammen- fallende Linie C*) | Gefunden nach $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ *) |
|----|--|--|
| Li | 45,86 | 46,10 |
| Na | — | 46,41. |

Eine Aethylenbindung würde die Refraction für die Linie C um 1,78 erhöhen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung findet stets beträchtliche Invertirung statt. Die erhaltenen Präparate zeigen meist Rechtsdrehung.

Um dem invertirenden Einfluss von Säuren möglichst aus dem Wege zu gehen, ist versucht worden, die oben angegebene Schwefelsäuremenge weiter zu verringern, sowie mit Chromsäure in wässriger Lösung zu oxydiren. Die hierbei entstehenden chromhaltigen Ausscheidungen hindern indess eine glatte Oxydation und die erzielten Producte erweisen sich gewöhnlich als mentholhaltig. Auf keine Weise gelingt es, ein mehr als etwa $25,5^\circ$ directe Linksdrehung zeigendes Präparat zu erzielen, in welchem nicht Menthol nachweisbar wäre.

Linksmenthon-Oxim,



Linksmenthon ist besonders dadurch als eine einheitliche Substanz charakterisirt, dafs es mit Hydroxylamin glatt in ein

*) Zeitschr. f. phys. Chemie **1**, 310.

festes Oxim von constanten Eigenschaften verwandelt werden kann.

Zur *Darstellung* desselben löst man 20 Th. (1 Mol.) Menthon in der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge 90procentigem Alkohol und fügt 12 Th. (1,3 Mol.) salzsaures Hydroxylamin mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumdicarbonat hinzu.

Die Umsetzung erfolgt sehr viel leichter als beim Campher; sie ist in der Kälte in weniger als einem Tage (beim Erhitzen sogar in wenigen Minuten) vollendet.

Das gebildete Oxim wird durch Zusatz von Wasser als ein Oel gefällt, welches, genügende Reinheit vorausgesetzt, alsbald krystallinisch erstarrt. Wässerigen Flüssigkeiten kann man das Oxim bequemer als durch Abfiltriren leicht vollkommen vermittelt Aether entziehen.

Aus den erwähnten Präparaten von Menthon mit einer Drehung $\alpha = -22,20$ bis $-25,25^\circ$ wurden Oxime erhalten, welche ohne weitere Reinigung bei 52 bis 55° schmolzen. Die letzten Verunreinigungen lassen sich durch Pressen zwischen Filtrirpapier oder Thonplatten und folgendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, Aether, Petroleumäther leicht beseitigen. Reine Substanz schmilzt bei 58° .

Durch den wenig niedrigeren Schmelzpunkt des Rohoxims wird bewiesen, dafs die angewandten Menthone fast frei von invertirtem Menthon sowie von Menthol waren. Einerseits werden wir nämlich später sehen, dafs mit einer Invertirung des Linksmenthons eine Verflüssigung seines Oxims Hand in Hand geht. Um sich anderseits zu überzeugen, wie stark der Schmelzpunkt des Linksmenthon-Oxims auch durch gegenwärtiges Menthol alterirt wird, braucht man nur beide Substanzen in gleichen Mengen zusammenzubringen; — binnen Kurzem zerfließt Alles zu einem Oel.

I. 0,3488 g Substanz gaben 25,65 cbem feuchten Stickstoff bei 17° und 755 mm Druck.

II. 0,2540 g Substanz gaben 19 cbem feuchten Stickstoff bei 23° und 758 mm Druck.

| | Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ NOH | Gefunden | |
|---|--|----------|-------|
| | | I. | II. |
| N | 8,28 | 8,48 | 8,41. |

Drehung.

Alkoholische Lösung 1 = 5.

| Präparat I | | Präparat II | |
|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| $\alpha = -$ | 6,90° (d = 0,8220) | $\alpha = -$ | 6,70° (d = 0,8220) |
| $[\alpha]_D = -$ | 41,97° | $[\alpha]_D = -$ | 40,75°. |

Alkoholische Lösung 1 = 10.

| | |
|------------------|--------------------|
| $\alpha = -$ | 3,40° (d = 0,7998) |
| $[\alpha]_D = -$ | 42,51°. |

Der Austausch des Carbonylsauerstoffs gegen Oximid NOH hat also eine Vermehrung der specifischen Linksdrehung (um etwa 15°) zur Folge.

Moleculargewicht. — Mit Hülfe der Gefriermethode läßt sich feststellen, dafs die Verbindung nicht nur das erwartete einfache Moleculargewicht*), sondern auch den allgemeinen Charakter eines Oximes besitzt.

In Eisessiglösung werden die normalen, mit Zunahme der Concentration gleichmäfsig ansteigenden Zahlen gewonnen.

Bei Anwendung eines indifferenten Lösungsmittels, Benzol, treten dieselben Dissociationserscheinungen auf, welche ich an anderen Oximen bereits ausführlich dargelegt habe**). Die Zahlen erreichen bei den anwendbaren Verdünnungen den normalen Werth nicht und deuten auf die Existenz von Doppelmoleculen in concentrirteren Lösungen.

*) Unter bestimmten äufseren Bedingungen.

***) Zeitschr. f. phys. Chemie **2**, 646 ff.

Linksmenthoxim $[\alpha]_D = -41,97$.

I. Eisessig (Gefrierpunkt = $16,60^\circ$).

| Procentgehalt auf 100 | Erniedrigung | Moleculargewicht | |
|--------------------------|--------------|------------------|-------------|
| | | Gefunden | Normalwerth |
| 0,467 | 0,110 | 166 | 169 |
| 1,033 | 0,240 | 168 | — |
| 1,948 | 0,440 | 173 | — |
| 3,739 | 0,830 | 176 | — |

Specifisches Gewicht = 1,0470.

II. Benzol (Gefrierpunkt = $5,43^\circ$).

| | | | |
|-------|-------|-----|-----|
| 0,579 | 0,113 | 251 | 169 |
| 1,462 | 0,270 | 265 | — |
| 3,039 | 0,530 | 281 | — |
| 5,855 | 0,990 | 290 | — |
| 7,162 | 1,200 | 292 | — |

Specifisches Gewicht = 0,8845.

Verhalten. — In verdünnten wässrigen Säuren löst sich das Oxim rasch auf, wenn man mit einem grossen Ueberschufs derselben schüttelt. Von 20 procentiger Schwefelsäure wird zweckmäfsig das fünfundzwanzigfache Gewicht verwendet. Trotz der grossen Menge anwesender Säure entzieht Aether der klar filtrirten Lösung reichlich unverändertes Oxim. Schon nach kurzer Zeit werden die sauren Lösungen durch Abscheidung von Menthon trübe. Halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade genügt, um die Zersetzung zu Ende zu führen. Von den Eigenschaften des so zurückgebildeten Menthons wird später die Rede sein.

Aus der frisch bereiteten sauren Lösung wird das Oxim durch Neutralisiren unverändert gefällt; reichlich überschüssige freie Alkalien bringen es wieder in Lösung. Auch diese stark alkalischen Flüssigkeiten geben klar filtrirt an Aether leicht unverändertes Oxim ab.

Salzsäureverbindung.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Linksmenthonoxim, so fällt alsbald ein weißes Krystallpulver aus. Ueberschüssige Salzsäure löst dasselbe leicht wieder; beim Eindunsten der ätherischen Lösung im Vacuum über Natronkalk wird aber die feste Substanz unverändert zurückerhalten. Diese stellt das einfach-salzsäure Salz dar.

| | | | | |
|-----|----------|-----------------------|----------|--------|
| I. | 0,1694 g | gaben | 0,1172 | AgCl. |
| II. | 0,1666 g | „ | 0,1152 | „ |
| | | Berechnet für | Gefunden | |
| | | $C_{10}H_{18}NOH.HCl$ | I. | II. |
| Cl | | 17,26 | 17,11 | 17,10. |

Wasser spaltet aus der Verbindung Salzsäure ab; in absolutem Alkohol ist sie aber unverändert löslich und wird daraus beim Eindunsten in tafelförmigen Krystallen zurückgewonnen.

0,1012 g aus Alkohol krystallisirte Substanz gaben 0,0704 AgCl.

| | | |
|----|-----------|----------|
| | Berechnet | Gefunden |
| Cl | 17,26 | 17,20. |

An der Luft verändern sich die Krystalle nicht merklich; beim Erhitzen auf 118 bis 119° schmelzen sie unter Bräunung.

Drehung.

Alkohol. Lös. 1 = 10; $\alpha = -5,00^\circ$ ($d = 0,8175$); $[\alpha]_D = -61,16^\circ$.

Durch Anlagerung von Salzsäure an das Linksmenthonoxim ist wiederum die Linksdrehung vermehrt worden.

Aus der salzsäuren Verbindung läßt sich das Oxim vermittelt Natronlauge mit unveränderten Eigenschaften wieder gewinnen.

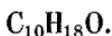
1) Schmp. 58°. 2) Dreh. in alkohol. Lös. 1 = 10: $\alpha = -3,33^\circ$;
 $[\alpha]_D = -41,64^\circ$.

Natrium-Verbindung.

Löst man das Oxim in Aether oder Petroleumäther und fügt festes Natriumalkoholat hinzu, so geht dieses in Folge

der Bildung einer Natriumverbindung sofort in Lösung. Augenscheinlich wird vom Molecul ein Atom Natrium aufgenommen. Die leichte Löslichkeit und Zersetzbarkeit der Natriumverbindung erschweren eine völlige Reinigung.

III. Rechtsmenthon,



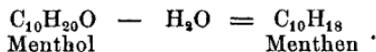
Die bereits mehrfach erwähnte Invertirung von Linksmenthon gelingt am vollkommensten mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure.

Beim Zusammenbringen beider Substanzen findet Erwärmung statt, welche leicht stärkere Bräunung oder gar Entwicklung von schwefliger Säure im Gefolge hat. Insbesondere bei größeren Mengen hat sich für die Invertirung das folgende Verfahren bewährt.

Eine Mischung von 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 1 Theil Wasser läßt man in einer Kältemischung gefrieren und fügt nun 2 Theile Menthon hinzu. Auch bei beträchtlichen Quantitäten kann der Zusatz unbedenklich auf einmal erfolgen. Durch leichtes Schütteln löst sich das Menthon in der langsam schmelzenden Säure zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit. Nach völliger Verflüssigung erhöht man die Temperatur vorsichtig auf etwa 30° und gießt sodann langsam auf eine reichliche Menge Eis. Sofort scheidet sich Rechtsmenthon als leichtes Oel ab. Ehe alles Eis verflüssigt ist, wird das Menthon der sauren Flüssigkeit durch Aether entzogen. Zur Beseitigung der letzten Reste Säure dient Sodalösung. Darauf folgt wie bei Linksmenthon rasches Destilliren mit Wasserdampf und Entwässern mit geglühtem Natriumsulfat.

Durch solche Behandlung mit Schwefelsäure wird das Menthon äußerlich kaum verändert: es resultirt ein leichtflüssiges farbloses Oel, welches in Geruch und Geschmack

von Linksmenthon kaum abweicht. Enthält allerdings das verwendete Linksmenthon wenn auch nur wenig Menthol, so werden Geruch und Geschmack in Folge der Bildung von Menthen modificirt.



Auch im specifischen Gewicht 0,9000 und dem Siedepunkt 208° zeigt das Product keine erheblichen Abweichungen von den bei Linksmenthon erhaltenen Werthen 0,8960 bzw. 207°.

Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial dreht aber die Substanz die Polarisationsene nach rechts und zwar annähernd ebenso stark, wie sie zuvor nach links drehte.

Bei verschiedenen Darstellungen wurden z. B. Präparate mit folgenden *Drehungen* erhalten :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\alpha =$ | +23,70° | +24,00° | +24,20° | +24,30° | +24,70° | +25,00° | +25,33° |
| $[\alpha]_D =$ | +26,33° | +26,67° | +26,89° | +27,00° | +27,44° | +27,78° | +28,14° |

(Linksmenthon drehte im Maximum : $\alpha = -25,25$; $[\alpha]_D = -28,46^\circ$).

Die procentische Zusammensetzung stimmt mit derjenigen des Linksmenthons überein.

- I. 0,2262 g Substanz (VI) gaben 0,2391 Wasser und 0,6445 Kohlensäure.
 II. 0,2273 g Substanz (VII) gaben 0,2405 Wasser und 0,6467 Kohlensäure.
 III. 0,2294 g Substanz (VII) gaben 0,2420 Wasser und 0,6554 Kohlensäure.

| | Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ | Gefunden | | |
|---|---|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 77,92 | 77,71 | 77,59 | 77,92 |
| H | 11,69 | 11,74 | 11,76 | 11,72 |
| O | 10,39 | — | — | — |

Moleculargewicht. — Vermittelst der Gefriermethode gelangt man hier zu denselben Resultaten wie bei Linksmenthon.

Rechtsmenthon $[\alpha]_D = +28,14^\circ$ in Benzol (Gefrierp. 5,435).

| Proc.-Gehalt auf 100 | Erniedrigung | Moleculargewicht | |
|-------------------------|--------------|------------------|-------------|
| | | Gefunden | Normalwerth |
| 0,687 | 0,225 | 150 | 154 |
| 2,043 | 0,665 | 151 | — |
| 6,324 | 2,035 | 152 | — |

Spec. Gew. der letzteren Lösung = 0,8814.

Auch die *Molecularrefraction* des Rechtsmenthons weicht von derjenigen des Linksmenthons nur innerhalb der Fehlergrenzen ab.

Rechtsmenthon.

| | | | |
|-----------------------------|----------|--------|-------|
| $[\alpha]_D = -28,14^\circ$ | n_{Li} | d | Temp. |
| | 1,4501 | 0,9000 | 12° |
| | n_{Na} | | |
| | 1,4536. | | |

Moleculares Brechungsvermögen.

| | Berechnet für C | Gefunden |
|----|-----------------|----------|
| Li | 45,86 | 45,99 |
| Na | — | 46,30. |

(Linksmenthon ergab für Li 46,10,
„ Na 46,41.)

Der Vorgang der Invertirung steht unter einem gewissen Einfluß von Zeit und Temperatur.

Als Linksmenthon unter Abkühlung durch Kältemischung in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung alsbald auf Eis gegossen wurde, drehte das erhaltene Product: $\alpha = -4,1^\circ$, $[\alpha]_D = -4,57^\circ$. Bei halbstündiger Berührung mit der Säure aufserhalb der Kältemischung erhöhte sich die Drehung α auf $+22,3^\circ$; $[\alpha]_D = +24,78^\circ$.

Versuche, die Rechtsdrehung über die obigen Werthe hinaus zu steigern, haben bislang zu negativen Resultaten geführt.

Dreimal auf einander folgende Behandlung von Linksmenthon $\alpha = -22,95^\circ$ führte zu einem Präparat mit der Drehung $\alpha = +24,00^\circ$; $[\alpha]_D = +26,67^\circ$. Als die Schwefel-

säure-Mischung desselben weiterhin eine Stunde auf 50 bis 60° erwärmt und nach dem Abkühlen wieder auf Eis gegossen wurde, verminderte sich die Drehung α auf + 22,95°; $[\alpha]_D = 25,50^\circ$. Zwanzig Minuten dauerndes Erwärmen auf 95°, welches starke Bräunung und Entwicklung von Schwefelsäureanhydrid veranlafste, verringerte die Drehung α auf + 21,2°; $[\alpha]_D = + 23,56^\circ$. Das Herabgehen der Werthe ist wohl durch Entstehung von Zersetzungsproducten veranlafst. Auch erhält man eher etwas schwächer rechtsdrehende Präparate, wenn concentrirte Schwefelsäure ohne den angegebenen Wasserzusatz zur Verwendung kommt.

| | Präp. I. | II. |
|----------------|----------|----------|
| $\alpha =$ | + 22,30° | + 21,30° |
| $[\alpha]_D =$ | + 24,78° | + 23,67° |

Da im Linksmenthon eine unzweifelhaft einheitliche, nahezu reine Substanz vorliegt und hieraus in glatter Reaction ein Rechtsmenthon entsteht, welches eine fast gleich grofse, anscheinend nicht weiter zu steigernde Drehkraft besitzt, so erscheint es sehr naheliegend, auch das Rechtsmenthon als einheitliche Substanz und ein optisch gleich intensives entgegengesetztes Isomeres des Linksmenthons zu betrachten.

Rechtsmenthon-Oxim,



Rechtsmenthon läfst sich in derselben Weise wie Linksmenthon und ebenso leicht ohne Erwärmen in sein Oxim überführen; seine Ketonnatur erscheint also unzweifelhaft. Im Gegensatz zu der früher beschriebenen Verbindung des Linksmenthons ist aber Rechtsmenthon-Oxim flüssig. In reinem Zustande stellt es ein farbloses dickflüssiges Oel dar, welches selbst nach jahrelangem Aufbewahren bis jetzt nicht fest geworden ist. Hineingebrachte Kryställchen von Linksmenthon-Oxim veranlassen keine Krystallisation, sondern gehen in

Lösung. Unter dem Einfluss von Kältemischung wird das Oxim zwar sehr zähflüssig, aber nicht krystallinisch.

- I. 0,1679 g Substanz gaben 12,63 cbem feuchten Stickstoff bei 19,8° und 760,5 mm Druck.
 II. 0,3115 g Substanz gaben 22,75 cbem feuchten Stickstoff bei 18° und 760,5 mm Druck.

| | Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ NOH | Gefunden | |
|---|--|----------|-------|
| | | I. | II. |
| N | 8,28 | 8,61 | 8,44. |

Drehung. — Auffallend wie in Bezug auf seine äusseren Eigenschaften verhält es sich auch gegenüber dem polarisirten Licht. An die Stelle der Rechtsdrehung des Menthons ist eine schwache Linksdrehung getreten.

- I. Menthon : $\alpha = +22,80^\circ$; $[\alpha]_D = +25,33^\circ$. Oxim daraus in alkohol. Lösung $l = 5$; ($d = 0,8250$); $\alpha = -1,10^\circ$; $[\alpha]_D = 6,67^\circ$.
 II. Menthon : $\alpha = +24,30^\circ$; $[\alpha]_D = +27,00$. Oxim daraus in alkohol. Lös. $l = 5$; $\alpha = -0,80^\circ$; $[\alpha]_D = -4,85^\circ$.

Wie bei Linksmenthon hat auch hier der Austausch von =O durch =NOH eine Verschiebung der Drehung nach links zur Folge. Die Aenderung der specif. Drehung beträgt etwa 30°, also doppelt so viel wie im ersteren Falle.

Moleculargewicht. — Nach der Gefriermethode erhält man in Eisessig mit Rechtsmenthonoxim dieselben Zahlen, wie mit dem Oxim des Linksmenthons. Auch die in Benzol gewonnenen Daten zeigen mit den correspondirenden Werthen annähernde Uebereinstimmung.

Rechtsmenthonoxim $[\alpha]_D = -4,85^\circ$.

- I. Eisessig (Gefrierpunkt = 16,60°).

| Procentgehalt auf 100 | Erniedrigung | Moleculargewicht |
|-----------------------|--------------|------------------|
| 0,453 | 0,107 | 165 |
| 1,940 | 0,440 | 172 |
| 3,853 | 0,850 | 177 |
| 6,670 | 1,420 | 183 |
| 9,855 | 2,040 | 188 |

Spec. Gew. = 1,0406.

II. Benzol (Gefrierp. = 5,44°).

| Procentgehalt auf 100 | Erniedrigung | Moleculargewicht |
|-----------------------|--------------|------------------|
| 0,372 | 0,080 | 228 |
| 1,062 | 0,200 | 260 |
| 2,218 | 0,390 | 279 |
| 5,124 | 0,840 | 299 |
| 8,752 | 1,390 | 309 |

Spec. Gew. = 0,8857.

Zur bequemeren Vergleichung der bei den Moleculargewichtsbestimmungen erhaltenen Werthe soll die nachfolgende Curventafel dienen, in welcher die Abscissen den Erniedrigungen, die Ordinaten den Moleculargewichten entsprechen.

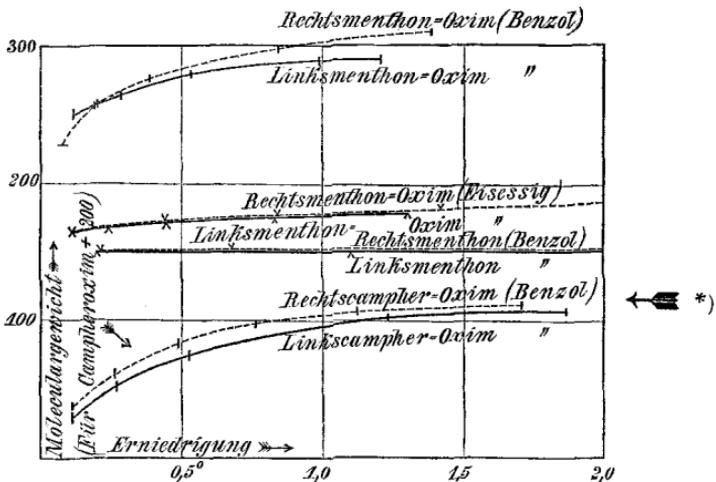


Fig. I. Curventafel zu den Moleculargewichtsbestimmungen.

Nur die Dissociationscurven der beiden Oxime in Benzol zeigen voneinander geringe Abweichungen, auf deren Erklärung aber erst später eingegangen werden kann.

Verhalten. — Gegenüber Lösungsmitteln zeigen Links- und Rechtsmenthon-Oxim ganz analoges Verhalten. Da man

*) Von den Campherderivaten wird weiter unten die Rede sein.

geneigt sein möchte, den flüssigen Zustand des in Rede stehenden Oxims auf die Anwesenheit fremder öligter Verunreinigungen zurückzuführen, verdient hervorgehoben zu werden, daß es in wässrigen Säuren und Alkalien klar löslich ist und aus diesen Lösungen unverändert in Aether übergeht. Beim Stehen und Erwärmen der sauren Lösungen spaltet sich in ganz derselben Weise wie bei der isomeren Substanz Menthon ab.

Salzsäure-Verbindung.

Trocknes Salzsäuregas scheidet in einer Lösung von Rechtsmenthonoxim ein Oel ab, welches durch weitere Salzsäure wieder in Lösung geht. Läßt man diese Lösung im Vacuum über Natronkalk stehen, so wird der hinterbleibende Rückstand allmählich fest. Die Entfernung der überschüssigen Salzsäure beschleunigt man zweckmäßig durch zeitweiliges Waschen mit trockenem Aether.

In dem schließlich staubtrockenen Präparat liegt wieder die einfach salzsaure Verbindung vor.

0,1925 g Substanz gaben 0,1325 AgCl.

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|-----------------------------|----------|
| | $C_{10}H_{18}NOH \cdot HCl$ | |
| Cl | 17,26 | 17,03. |

Beim Liegen an der Luft wird die Substanz, abweichend von ihrem Isomeren, bald ölig; sie schmilzt niedriger als dieses: unter vorherigem Erweichen bei 95 bis 100°.

Drehung der alkoholischen Lösung $l = 10$:

$$\alpha = - 2,00^{\circ}; (d = 0,8170);$$

$$[\alpha]_D = - 24,48^{\circ}.$$

Ebenso wie bei Linksmenthon-Oxim hat auch hier die Anlagerung von Salzsäure eine Vermehrung der Linksdrehung zur Folge.

| | | | |
|-------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| Linksmenthonoxim | $[\alpha]_D = - 42,51,$ | Rechtsmenthonoxim | $[\alpha]_D = - 4,85$ |
| Salzs. Verbindung | $„ = - 61,16,$ | Salzs. Verbindung | $„ = - 24,48$ |
| | Diff. 18,65 | | Diff. 19,63 |

Durch Behandlung der salzsauren Verbindung mit Natronlauge wird das Oxim fast völlig unverändert wiedergewonnen.

Drehung der alkohol. Lösung 1 = 10 :

$$\alpha = -0,50^{\circ}; (d = 0,800);$$

$$[\alpha]_D = -6,25^{\circ}.$$

Die geringe Aenderung der Drehung ist auf spurenhafte Zersetzung zurückzuführen, welche sich auch darin zeigt, daß durch verdünnte Säuren eine schwach opalisirende Lösung erhalten wird. Beim Stehen u. s. w. scheidet diese Lösung in normaler Weise Menthon ab.

Natriumverbindung.

Gegenüber Natriumalkoholat verhält sich das Rechtsmenthon-Oxim seinem Isomeren ganz analog.

Während das krystallinische Linksmenthon-Oxim alle Charaktere einer einheitlichen Substanz zur Schau trägt und damit auch die Einheitlichkeit des Linksmenthons darthut, muß zugegeben werden, daß das flüssige Rechtsmenthon-Oxim in seinen äußern Eigenschaften weniger Garantien für seine und seines Menthons Homogenität darbietet. Uebrigens erscheinen bei der Art der Invertirung tiefgreifende Veränderungen so gut wie ausgeschlossen und insbesondere aus der vollkommenen Löslichkeit der Oxime in wässrigen Säuren oder in Alkalien, wie aus der völlig trockenen Beschaffenheit des salzsauren Salzes erhellt die Abwesenheit von nicht oximbildenden Körpern. Hiernach sowie nach den Daten der analytischen und physikalischen Bestimmungen hätte man nur noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei der Invertirung mit Schwefelsäure Gemenge physikalischer Isomeren entstehen. Indessen die gleiche Drehungsintensität von Links- und Rechtsmenthon spricht nicht zu Gunsten einer solchen Annahme.

Daß im Gegensatz zum Linksmenthon das Rechtsmenthon vielleicht bei der unter gleichen Bedingungen in der Kälte

erfolgenden Ueberführung in sein Oxim beträchtliche Veränderungen erleide, steht nicht im Einklang mit den folgenden Beobachtungen, wonach Rechtsmenthon die beständigere Verbindung ist.

Auch änderte sich die Drehung des Rechtsmenthons nur wenig, als eine Lösung desselben in 90 proc. Alkohol längere Zeit mit Natriumdicarbonat und Chlorammonium in Berührung gelassen wurde.

IV. Theilweise Ueberführung der Menthone in einander, Menthon-Gemenge.

Durch Vermischen derselben Mengen gleich stark drehenden Links- und Rechtsmenthons kann die Drehung beider zum Verschwinden gebracht werden.

Linksmenthon $\alpha = -24,17^\circ$ und Rechtsmenthon $\alpha = +24,7^\circ$;
Mischung $\alpha = +0,2^\circ$; $[\alpha]_D = +0,22^\circ$ *).

*) Der größeren Einfachheit halber sind in diesem Abschnitt nur die direct beobachteten Drehungen α von 100 mm Flüssigkeitsschicht aufgeführt.

Zum Polarisiren diene ausschließlichsch reine Substanz, nachdem sich ergeben hatte, dafs eine Verdünnung mit Alkohol Werthe liefert, welche zu weit nach rechts liegen. Eine alkoholische Lösung 1 = 5 der obigen Mischung gleicher Antheile Links- und Rechtsmenthon ergab die Drehungen :

$$\alpha = +0,43^\circ; [\alpha]_D = +2,64^\circ.$$

(Ohne Verdünnung $\alpha = +0,20^\circ$; $[\alpha]_D = +0,22^\circ$.)

I. a) Unverdünnt :

Linksmenthon

Rechtsmenthon

$$\alpha = -24,17; [\alpha]_D = -26,98^\circ; \quad \alpha = +24,7; [\alpha]_D = +27,44^\circ.$$

b) Lösung 1 = 5 :

$$\alpha = -4,00; [\alpha]_D = -24,55^\circ; \quad \alpha = +4,93; [\alpha]_D = +30,25^\circ.$$

II. a) Unverdünnt :

$$\alpha = -20,62^\circ; [\alpha]_D = -23,01^\circ; \quad \alpha = +25,01; [\alpha]_D = +27,79^\circ.$$

b) Lösung 1 = 5 :

$$\alpha = -3,25^\circ; [\alpha]_D = -19,95^\circ; \quad \alpha = +5,03; [\alpha]_D = +30,86^\circ.$$

Das entstehende Product ist aber wohl keine Verbindung, sondern nur ein Gemenge. Behandelt man dasselbe mit Hydroxylamin, so resultirt ein Oel, aus welchem ganz normales Linksmenthon-Oxim auskrystallisirt.

Durch solche Behandlung mit Hydroxylamin haben sich alle erwähnten und folgenden Menthone mit mittlerer Drehung als Gemenge von Links- und Rechtsmenthon ausgewiesen. Je mehr ein Menthon links dreht, desto rascher und vollkommener erstarrt bei sonstiger Reinheit sein Oxim. Der fest gewordene Antheil zeigt aber stets alle Eigenschaften des beschriebenen Linksmenthon-Oxims.

Menthone von *mittlerer Drehung* gehen sowohl aus dem Links- wie auch dem Rechtsmenthon unter den verschiedenartigsten Einwirkungen hervor.

1) Verhalten gegen wässrige Schwefelsäure.

A. *Linksmenthon*. — Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Linksmenthon kann leicht ein Theil desselben in Rechtsmenthon übergeführt werden. Wieviel Rechtsmenthon sich bildet, hängt von der Concentration der Schwefelsäure, sowie von Zeit und Temperatur ab. Hervorzuheben ist, dafs keine Tendenz zur Bildung eines *inactiven* Productes besteht, vielmehr die Linksdrehung leicht über den Nullpunkt hinaus vermindert wird, das heifst in Rechtsdrehung übergeht.

5,4 g Linksmenthon mit 150 g H_2SO_4 ($d = 1,17$) gekocht :

| | |
|-----------|--------------------------|
| 1 Stunde | $\alpha = - 1,3^\circ$. |
| 5 Stunden | $\alpha = + 9,9^\circ$. |
| 11 „ | $\alpha = + 9,5^\circ$. |
| 14 „ | $\alpha = + 8,7^\circ$. |

Der bei längerem Kochen sich zeigende Rückgang der Drehung ist Folge einer geringen Zersetzung. Aus dem schließlichen Product wird ein noch theilweise festwerdendes Oxim erhalten.

Durch die Veränderlichkeit des Linksmenthons unter dem Einfluß von wässriger Schwefelsäure wurde die Anfangs

gehegte Hoffnung vereitelt, aus dem festen Linksmenthonoxim ein einheitliches Linksmenthon zu gewinnen. Das aus der sauren Lösung sich abscheidende Menthon (s. oben) ist stets mehr oder weniger invertirt. Hier macht sich der Einfluss der Säure um so leichter geltend, als sie mit nascirendem Menthon in innigste Berührung kommt. Bei *Wasserbadwärme* abgeschiedenes Menthon dreht immer nach rechts; in der *Kälte* scheidet sich langsam ein noch stark linksdrehendes Menthon ab, welchem aber etwas unverändertes Oxim beigemischt ist.

- a) Menthon aus einer Lösung von Linksmenthonoxim im 25fachen Gewicht Schwefelsäure ($d = 1,17$) durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade abgeschieden.

| | | |
|-------------------------|-------------------------|--|
| Präparat I. | Präparat II. | } Siedepunkt 205 bis 208°. Oxim halbfest. |
| $\alpha = + 4,95^\circ$ | $\alpha = + 4,70^\circ$ | |

Analyse von Präparat I.

0,2464 g Substanz gaben 0,2640 Wasser und 0,7020 Kohlensäure.

| | Berechnet für $C_{10}H_{18}O$ | Gefunden |
|---|----------------------------------|----------|
| C | 77,92 | 77,70 |
| H | 11,69 | 11,90. |

- b) Menthon aus einer Oximlösung im 12fachen Gewicht derselben Schwefelsäure während 12 Stunden in der Kälte abgeschieden. $\alpha = - 13,75^\circ$.

B. Rechtsmenthon. — Behandelt man Rechtsmenthon, welches wie angegeben durch *concentrirte* Schwefelsäure erhalten wird, mit *verdünnter* Schwefelsäure, so verwandelt sich je nach den Bedingungen ein geringerer oder gröfserer Theil der Substanz wieder in das linksdrehende Isomere. Das entstehende gemischte Menthon zeigt unter allen Umständen noch Rechtsdrehung. Natürlich; denn die Invertirung mufs — von Zersetzungen abgesehen — da eine Grenze finden, wo nach den vorhergehenden Versuchen die Säure beginnt, weiter entstehendes Linksmenthon wieder in Rechtsmenthon überzuführen, das heifst wo die Bildung von Links- und Rechtsmenthon sich das Gleichgewicht halten. Man wird hiernach aus Rechtsmenthon unter Beobachtung derselben

äufseren Bedingungen schliesslich ein gemischtes Menthon von annähernd derselben Drehung erhalten, wie bei Anwendung von Linksmenthon. Auch gemischte Menthone von beliebiger Drehung werden zu demselben Endresultat führen.

4 g Rechtsmenthon ($\alpha = + 24,2^{\circ}$) mit 100 g Schwefelsäure ($d = 1,17$) 5 Stunden gekocht. Drehung des Productes $\alpha = + 8,2^{\circ}$.

Das unterschiedliche Verhalten der Menthone gegenüber *concentrirter* und *verdünnter* Schwefelsäure macht es nothwendig, bei der Darstellung des Rechtsmenthons die Zersetzung der Menthon-Schwefelsäurelösung vermittelt Wasser unter Vermeidung von Temperaturerhöhung — durch Ausgiefsen auf Eis — zu bewerkstelligen. Die entstehende verdünnte Schwefelsäure ist mit nascirendem Rechtsmenthon zunächst in allseitiger Berührung und veranlasst deshalb um so leichter eine Verminderung der Rechtsdrehung.

Ebenso wenig wie aus Linksmenthonoxim kann natürlich auch aus Rechtsmenthonoxim einheitliches Menthon durch Säure abgespalten werden.

Rechtsmenthonoxim (aus Menthon von der Drehung $\alpha = + 22,80$) mit dem 12 fachen Gewicht Schwefelsäure ($d = 1,17$) eine halbe Stunde erhitzt. Drehung des reinen Products $\alpha = + 8,03^{\circ}$
Rückgang der Drehung $= 14,77^{\circ}$.

2) Verhalten gegen Salzsäure.

Leitet man in Links- oder Rechtsmenthon trocknes Salzsäuregas, so findet geringe Erwärmung und Gelbfärbung statt. Durch Ausgiefsen auf Eis und weitere Behandlung wie nach Anwendung von concentrirter Schwefelsäure resultiren ohne Rücksicht auf die Drehung des Ausgangsmateriales Menthongemenge mit annähernd gleicher verhältnissmäfsig geringer Rechtsdrehung.

A. *Linksmenthon* ($\alpha = - 25,25^{\circ}$) gab nach halbstündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur eine Substanz von der Drehung $\alpha = + 4,30^{\circ}$.

B. *Rechtsmenthon* ($\alpha = + 25,33^\circ$) ebenso behandelt, führte zu einem Product von der Drehung $\alpha = + 6,67^\circ$.

Gegen wässrige Salzsäure verhalten sich die Menthone analog wie gegen verdünnte Schwefelsäure.

3) Verhalten gegen Essigsäure.

Die Angabe von Moriya (a. a. O.), dafs durch Oxydation von Menthol mit Chromsäure in Eisessiglösung das Menthon (ebenso wie bei Anwendung von Schwefelsäure-Chrommischung) *inactiv* erhalten werde, ist ebenfalls auf eine stattgehabte Invertirung zurückzuführen. Essigsäure kann um so schneller wirken, als sie ein gutes Lösungsmittel für Menthon ist.

Beim Erhitzen von Menthon mit Eisessig auf höhere Temperatur entstehen geringe Mengen die Lösung bräunender Zersetzungsproducte. Deren Bildung wird durch etwas Wasser beschränkt, durch Essigsäureanhydrid vermehrt. Aus der essigsäuren Lösung läfst sich das Menthon ohne weitere Veränderung gewinnen, wenn man auf doppelkohlensaures Natron, welches mit etwas Wasser angerührt ist, ausgiefst und nach Entfernung der Salzlösung im Wasserdampfstrome destillirt.

A. *Linksmenthon*.

- a) 5 g Menthon ($\alpha = - 24,50^\circ$) mit 8 g *Eisessig* und 2 g *Wasser* 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Product farblos, $\alpha = + 6,8^\circ$.
- b) 6 g desselben Menthons mit 9 g *Eisessig* und 3 g *Wasser* 6 Stunden auf 180° erhitzt. Product farblos, $\alpha = + 16,3^\circ$.
- c) 6 g desselben Menthons mit 9 g *Eisessig* und 3 g *Essigsäureanhydrid* 6 Stunden auf 180° erhitzt. Lösung braun. Product gelb, $\alpha = + 15,53^\circ$.

B. *Rechtsmenthon*.

- 6 g Menthon ($\alpha = + 24,2^\circ$) mit 6 g *Eisessig* und 3 g *Wasser* 6 Stunden auf 180° erhitzt. Lösung gelb. Product farblos, $\alpha = + 15,13^\circ$.

4) Verhalten gegen Basen.

Auch Basen wirken auf beide Menthone invertirend. Rechtsmenthon wird dabei in ein Product verwandelt, welches immer noch geringe Rechtsdrehung aufweist, während aus Linksmenthon ziemlich leicht ein im entgegengesetzten Sinne drehendes Gemenge hervorgeht.

Wässrige Lösungen der Alkalien*) wirken wegen der geringen Berührung ziemlich träge und erst bei höherer Temperatur ausgiebiger ein.

Mit Hülfe alkoholischer Kali- oder Natronlauge kann dagegen die Invertirung überraschend leicht, schon bei Temperaturen unter dem Nullpunkt, in kurzer Zeit bis zum Gleichgewicht geführt werden, so daß ein relativ schwach rechtsdrehendes Product resultirt, gleichviel ob man von Rechts- oder Linksmenthon ausgeht. Höhere Temperatur scheint eine vermehrte Rechtsdrehung im Gefolge zu haben.

I. Wässrige Kalilauge.

A. *Linksmenthon*.

- a) 6 g Menthon ($\alpha = -23,1^\circ$) mit 30 g KOH und 120 g H_2O 5 Stunden gekocht. $\alpha = +4,5^\circ$.
- b) Dasselbe mit 40 g KOH und 120 g H_2O 10 Stunden gekocht. $\alpha = +10,1^\circ$.
- c) Ebenso 15 Stunden behandelt. $\alpha = +10,0^\circ$.

B. *Rechtsmenthon*.

- 6 g Menthon ($\alpha = +24,2^\circ$) mit 40 g KOH und 120 g H_2O 5 Stunden gekocht. $\alpha = +9,9^\circ$.
- Nach weiterem einstündigen Kochen $\alpha = +9,8^\circ$.

II. Alkoholische Kalilauge.

(Durch Verreiben von je 30 g KOH mit 45 g 90procentigem Alkohol und folgendes Decantiren hergestellt.)

Rechtsmenthon ($\alpha = +23,7^\circ$).

- a) Hitze : 6 g Menthon mit der Lauge bis auf 80° erwärmt, sodann durch Ausgießen auf Eis wieder abgeschieden.

*) Koklensäure Alkalien wirken bei Weitem schwächer.

Nach dem Aufnehmen mit Aether im Wasserdampfstrom destillirt.

$$\alpha = + 8,97^{\circ}.$$

- b) Gewöhnliche Temperatur (+ 20°) : 6 g Menthon blieb mit der Lauge 6 Stunden in Berührung. Sonst ebenso behandelt.

$$\alpha = + 7,7^{\circ}.$$

- c) Kältemischung (− 10 bis + 5°) : Lauge gesteht in Kältemischung zum Brei. 6 g Menthon blieben damit 1 Stunde in Berührung. Sonst ebenso behandelt.

$$\alpha = + 5,3^{\circ}.$$

III. Lösung von Natrium in Alkohol.

(Je 50 g absoluter Alkohol in der Kälte mit so viel Natrium zusammengebracht, als sich in einer Stunde löste, = 3,4 g.)

- A. *Linksmenthon* ($\alpha = - 23,10^{\circ}$).

Kältemischung : 6 g Menthon mit der Lauge bei − 5° eine Stunde in Berührung. Wie oben weiter behandelt.

$$\alpha = + 5,20^{\circ}.$$

- B. *Rechtsmenthon* ($\alpha = + 23,70^{\circ}$).

Ebenso behandelt $\alpha = + 5,93^{\circ}$.

5) Verhalten gegen Wasser.

Da nach den mitgetheilten Versuchen Säuren und Basen invertirend wirken, fragt es sich, in wie weit dieselben durch das Wasser ersetzt werden können, welches so oft die Rolle beider übernimmt.

Im Vergleich zu den Säuren und Basen kommt dem reinen Wasser jedenfalls nur geringe invertirende Kraft zu. Kleinere Mengen (10 bis 20 g) Links- oder Rechtsmenthon können mit Wasserdämpfen destillirt werden, ohne dafs sich die Drehung um mehr als einige zehntel Grade verringert. Bei gröfseren Mengen kann der Rückgang der Drehung sich allerdings bis zu Graden steigern.

6 g Menthon ($\alpha = - 12,9^{\circ}$) mit 150 g Wasser am Rückflufskühler gekocht.

Nach 5 Stunden $\alpha = - 11,97^{\circ}$.

„ 11 „ $\alpha = - 9,97^{\circ}$.

Diese Invertirung läßt sich aber beschleunigen, wenn man im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt.

A. *Linksmenthon*.

- a) 10 g Menthon ($\alpha = -24,3^{\circ}$) und 30 g Wasser 8 Stunden auf 150° erhitzt.

Drehung des Productes : $\alpha = +1,03^{\circ}$.

Der allseitigeren Berührung halber wird der Erfolg noch gröfser, wenn man statt des Wassers ein wasserhaltiges Lösungsmittel, wie wasserhaltigen Alkohol verwendet.

- b) 5 g desselben Menthons mit dem doppelten Volumen 90procentigen Alkohol in einem gleichen Rohr 8 Stunden auf 150° erhitzt.

Drehung des Productes : $\alpha = +12,53^{\circ}$.

Bei näherer Prüfung stellt sich aber heraus, dafs die also erzielten beträchtlicheren Invertirungen nur zum allergeringsten Theile die Folgen einer directen Wirkung des Wassers sind. Die Resultate variiren nämlich aufserordentlich stark mit der Zusammensetzung der verwendeten Glasröhren und man erhält unter sonst gleichen Bedingungen um so bedeutendere Wirkungen, je basischer die Glassorte ist.

- c) Gleichzeitig mit der zum letzten Versuche dienenden Röhre aus sehr *basischem*, leicht schmelzbarem Glase wurde in demselben Schiefsofenrohre eine Röhre aus *saurem*, schwer schmelzbarem Glase erhitzt, welche mit denselben Substanzen beschickt war.

Drehung des Productes : $\alpha = -20,1^{\circ}$.

18 Stunden weiter erhitzt : $\alpha = -16,7^{\circ}$.

B. *Rechtsmenthon* ($\alpha = +24,2^{\circ}$).

- a) In *leicht schmelzbarem* Rohr wie oben mit wasserhaltigem Alkohol erhitzt : $\alpha = +15,5^{\circ}$.

- b) Daneben in *schwer schmelzbarem* ebenso behandelt : $\alpha = +24,00^{\circ}$.

Nach 18stündigem weiteren Erhitzen : $\alpha = +23,3^{\circ}$.

6) *Verhalten beim Erhitzen für sich*.

Nicht zu große Mengen Links- wie Rechtsmenthon (Schmelzpunkt 207 bis 208°) können bei gewöhnlichem Luft-

druck für sich destillirt werden, ohne dafs die Drehung eine erhebliche Aenderung erfährt.

A. *Linksmenthon*.

a) Vor der Destillation $\alpha = -22,05^\circ$.

b) Nach „ „ $\alpha = -21,5^\circ$.

B. *Rechtsmenthon*.

a) Vor der Destillation $\alpha = +23,8^\circ$.

b) Nach „ „ $\alpha = +23,1^\circ$.

Bei andauerndem Erhitzen in Glasröhren findet schon weit unterhalb des Siedepunktes starke Invertirung statt. Dieselbe wird aber wieder zum grofsen Theil durch Einwirkung der basischen Bestandtheile der Glaswände auf die Substanz veranlafst.

A. *Linksmenthon* ($\alpha = -24,3$).

a) In *basischem* Glase 10 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt :
 $\alpha = +1,1^\circ$.

b) In *saurem* Glase 12 Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt :
 $\alpha = -9,17^\circ$.

B. *Rechtsmenthon* ($\alpha = +24,2^\circ$).

a) In *basischem* Glase 6 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt :
 $\alpha = +17,2^\circ$.

b) In *saurem* Glase 12 Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt :
 $\alpha = +18,77^\circ$; nach 18stündigem weiterem Erhitzen
 $\alpha = +17,00^\circ$.

Verdünt man das Menthon mit einer gegen Glas indifferenten Substanz, Petroleumäther, so zeigt sich ein verminderter Einfluss des Glases.

Mit dem doppelten Volumen Petroleumäther verdünnt.

A. *Linksmenthon* ($\alpha = -24,3^\circ$).

a) In *basischem* Glase 10 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt :
 $\alpha = -16,6^\circ$ (ohne Petroleumäther $\alpha = +1,1^\circ$).

b) In *saurem* Glase 12 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt :
 $\alpha = -20,5^\circ$ (ohne Petroleumäther $\alpha = -9,17^\circ$).

B. *Rechtsmenthon* ($\alpha = +24,2^\circ$).

In *saurem* Glase 12 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt : $\alpha = +22,7^\circ$ (ohne Petroleumäther $\alpha = +17,00^\circ$).

7) Veränderungen beim blofsen Aufbewahren.

Geringe Aenderungen in der Drehung erleiden die Menthone schon bei längerem Aufbewahren. Auch hier weist eine vorwiegende Abnahme der Linksdrehung auf gröfsere Stabilität des Linksmenthons hin.

Nach 1 bezw. $\frac{1}{2}$ jährigem Aufbewahren ergaben sich folgende Aenderungen.

A. *Linksmenthon.*

| | Vorher : | Nachher : |
|-------------|------------|-------------|
| 1) α | = - 24,30° | = - 19,67° |
| 2) α | = - 24,18° | = - 17,67°. |

B. *Rechtsmenthon.*

| | Vorher : | Nachher : |
|--------------|------------|-------------|
| 1a) α | = + 25,00° | = + 24,68° |
| 2a) α | = + 24,00° | = + 23,25°. |

Alle bei obigen Einwirkungen von *Säuren, Basen, Wasser, Wärme* und *Zeit* erhaltenen, als *Menthongemenge* bezeichneten Substanzen konnten durch Behandlung mit Hydroxylamin glatt in Oximidverbindungen übergeführt werden. Zeigte das Menthon Linksdrehung oder auch eine für $\alpha = + 6$ bis 10° nicht übersteigende Rechtsdrehung, so schied sich aus der anfangs öligen Oximidverbindung später festes Linksmenthonoxim ab.

Dafs bei den Invertirungen im Wesentlichen reine Menthongemische resultirten, geht noch daraus hervor, dafs die Producte normal siedeten und bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure stets normal drehendes und flüssiges Oxim lieferndes Rechtsmenthon gaben.

Die hier beschriebenen Invertirungen verlaufen also viel glatter als die z. B. bei Terpenen beobachteten, mit denen die Bildung von Polymeren und complicirte chemische Veränderungen verbunden sind.

V. Vergleich mit den entsprechenden Campherverbindungen.

Für die nähere Charakterisirung und Aufklärung der so außerordentlich leicht und glatt verlaufenden Invertirungen der Menthone erscheint es von besonderem Interesse, daß der 2 Atome Wasserstoff weniger enthaltende Campher sowohl in seiner rechts- wie auch der linksdrehenden Form sich im geraden Gegensatze zu den Menthonen durch große Unveränderlichkeit seines Drehungsvermögens auszeichnet.

Auch in den Oximidoderivaten zeigen die Campher wesentlich andere Eigenschaften als die Menthone.

1) *Rechtscampher*, $C_{10}H_{16}O$.

Auffallend ist schon, daß der im Handel vorkommende Japancampher nur unerhebliche Schwankungen im Drehungsvermögen zeigt. Die übliche Reinigung durch Sublimiren mit Kalk beeinflusst offenbar die Drehung nicht; man erhält Präparate von derselben Drehung bei der Reinigung von Rohcampher durch Umkrystallisiren.

Der zu den folgenden Versuchen verwendete Campher ist aus einem Rohpräparat, welches ich der hiesigen Großfirma Schimmel & Comp. verdanke, durch Krystallisiren aus Alkohol erhalten worden.

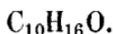
Alkoholische Lösung 1 = 5 : $\alpha = + 7,3^{\circ}$ ($d = 0,8255$).

$$[\alpha]_D = + 44,22^{\circ}.$$

Das Drehungsvermögen des Rechtscamphers bleibt vollkommen unverändert, wenn man auf denselben in analoger Weise wie bei den Menthonen Hitze, Wasser, alkoholische Alkalilauge, Essigsäure oder concentrirte Schwefelsäure wirken läßt.

- a) Der Campher ging constant bei 204° über. Drehung der alkoholischen Lösung 1 = 5 des Destillates : α unverändert = $+ 7,3^{\circ}$.

- b) 2,5 g Campher mit 5 g Wasser in schwer schmelzbarem Rohr 6 Stunden auf 230 bis 250° erhitzt. Product mit Wasserdampf destillirt. Drehung unverändert.
- c) 2,5 g Campher mit einer Lösung von 3 g Natrium in 30 g Alkohol von 90 pC. eine Stunde gekocht. Mit Wasserdampf destillirt. Drehung unverändert.
- d) 2,5 Campher mit 5 g Eisessig 6 Stunden auf 230 bis 250° erhitzt. Mit Wasserdampf destillirt. Drehung der alkoholischen Lösung $1 = 5 : \alpha = 7,4^\circ$.
- e) 10 g Campher in 50 g concentrirter Schwefelsäure gelöst; gelbe Flüssigkeit nach längerer Zeit auf Eis gegossen. Mit Wasserdampf destillirt. Drehung unverändert.

2) *Linkscampher*,

Bei dem mir nur in geringer Menge zur Verfügung stehenden Linkscampher beschränkte ich mich auf den Versuch einer Invertirung mit concentrirter Schwefelsäure als dem auf Linksmenthon am energischsten wirkenden Agens. Die Indifferenz war wiederum eine vollständige.

Zur Gewinnung des Linkscamphers diente Linksborneol, welches aus Baldrianöl abgeschieden war und mir von der hiesigen Firma Schimmel & Comp. gütigst überlassen wurde. Dasselbe stimmte mit natürlichem Rechtsborneol bezüglich des Schmelzpunktes und der Drehung fast ganz überein.

| Rechtsborneol (Natürlicher Borneocampher) | Linksborneol (Baldriancampher) |
|---|--|
| Schmelzpunkt = 203° | Schmelzpunkt = 204°. |
| Alkoh. Lös. $1 = 5 : d = + 6,20^\circ$ ($d = 0,8280$) | $\alpha = - 6,25^\circ$ ($d = 0,828$). |
| $[\alpha]_D = + 37,44^\circ$ | $[\alpha]_D = - 37,74^\circ$. |

Die Ueberführung des Linksborneols in Linkscampher geschah durch Oxydation mit concentrirter Salpetersäure ($d = 1,4$). Nach dem Destilliren mit Wasserdampf und Umkrystallisiren zeigte derselbe mit gewöhnlichem Campher im Schmelzpunkt und der Drehungsintensität Uebereinstimmung.

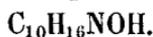
| | Rechtscampher | Linkscampher |
|-----------------------|------------------------------|-------------------|
| Schmelzpunkt | 175° | 175° |
| Alkoh. Lös. $1 = 5 :$ | $\alpha = + 7,30^\circ$ | $- 7,30^\circ$ |
| | $[\alpha]_D = + 44,22^\circ$ | $- 44,22^\circ$. |

2 g Linkscampher in bekannter Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Product : Schmelzpunkt = 175° .

Drehung in alkoholischer Lösung $1 = 5 : \alpha = - 7,25^{\circ}$.

$$[\alpha]_D = - 43,91^{\circ}.$$

3) *Rechtscampher-Oxim* *),



Rechtscampher kann in ganz derselben Weise, wie sie früher bei den Menthonen angegeben wurde, in die Oximido-Verbindung verwandelt werden. Nur findet hier die Umsetzung viel träger statt, erfordert längeres Erwärmen und wird zweckmäfsig durch gröfseren Ueberschufs von Hydroxylamin beschleunigt. Die Reaction ist beendet, wenn das Reactions-product sich in verdünnter Schwefelsäure vollkommen löst.

Durch Umkrystallisiren aus heifsem Ligroin erhält man das Oxim in glänzenden harten, dicken, zu Warzen vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 115° .

Sein optisches Verhalten zeigt eine gewisse Uebereinstimmung mit demjenigen des Rechtsmenthon-Oxims. Wie dieses besitzt auch Rechtscampher-Oxim im Gegensatz zum Ausgangsmaterial Linksdrehung. Während aber bei Rechtsmenthon-Oxim die Linksdrehung nur sehr schwach hervortritt (siehe oben), ist Rechtscampher-Oxim eine sehr stark linksdrehende Substanz.

Alkoholische Lösung $1 = 5 : \alpha = - 7,08^{\circ}$ ($d = 0,835$).

$$[\alpha]_D = - 42,40^{\circ}.$$

Alkoholische Lösung $1 = 12 : \alpha = - 2,80^{\circ}$ ($d = 0,812$).

$$[\alpha]_D = - 41,38^{\circ}.$$

Salzsaure Verbindung **) $C_{10}H_{16}NOH \cdot HCl$. — Leitet man Salzsäure in eine ätherische Lösung von Campher-Oxim,

*) Zuerst von Nägeli dargestellt. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 497.

) Vgl. deren Darstellung von Nägeli, daselbst **16, 2981.

so fällt die einfach salzsaure Verbindung als weißes Pulver aus. Dieselbe wird durch einen Ueberschuß von Salzsäure, abweichend von den salzsauren Menthonoximen nicht merklich gelöst. Mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet, schmilzt die Substanz unter Gasentwicklung bei 162° .

In optischer Hinsicht hat die Anlagerung von Salzsäure, wie bei Rechtsmenthon-Oxim, eine Steigerung der vorhandenen Linksdrehung zur Folge.

$$\text{Alkoholische Lösung } 1 = 12^*) : \alpha = - 3,00^{\circ} \text{ (d} = 0,8185\text{).}$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = - 43,98^{\circ}.$$

4) *Linkscampher-Oxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOH}$.

Unter denselben Bedingungen wie Rechtscampher tauscht auch der Linkscampher sein Sauerstoffatom gegen die Oximido-
gruppe aus. Die so gewonnene Substanz stimmt in ihren äußeren Eigenschaften vollkommen mit dem beschriebenen Isomeren überein und schmilzt wie dieses bei 115° .

Die Einführung der Oximidogruppe für Sauerstoff, welche bei Linksmenthon den Drehungssinn nicht ändert, sondern nur die Linksdrehung verstärkt, hat bei Linkscampher wie bei seinem Isomeren einen Wechsel der Drehungsrichtung zur Folge. Linkscampher-Oxim dreht nach rechts und zwar genau ebenso intensiv, wie Rechtscampher-Oxim links.

$$\text{Alkoholische Lösung } 1 = 5 : \alpha = + 7,10^{\circ} \text{ (d} = 0,835\text{).}$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 42,51^{\circ}.$$

$$\text{Alkoholische Lösung } 1 = 12 : \alpha = + 2,80^{\circ} \text{ (d} = 0,812\text{).}$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 41,38^{\circ}.$$

Salzsaure Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOH} \cdot \text{HCl}$. — Gegen Salzsäure verhält sich das Linkscampher-Oxim genau wie sein Isomeres. Die salzsaure Verbindung stimmt mit der vom Rechtscampher sich ableitenden Substanz bezüglich des Schmelz-

*) Die Substanz ist in Alkohol nicht sehr leicht löslich.

punktes und der Drehungsintensität überein. Durch die Anlagerung von Salzsäure wird stets die vorhandene Drehung verstärkt.

Alkoholische Lösung 1 = 12 : $\alpha = + 2,9$ ($d = 0,8185$).

$$[\alpha]_D = + 42,52^\circ.$$

Moleculargewichte. — Nach der Gefriermethode ergeben sich für die beiden Campher und deren Oxime Zahlen, welche das gebräuchliche Moleculargewicht bestätigen, sowie der Ketone bzw. Oximnatur der Verbindungen Rechnung tragen. Die Versuchszahlen sind bereits an anderer Stelle *) mitgetheilt und besprochen worden.

Eisessig liefert für die Campher und deren Oxime normale, mit zunehmender Concentration gleichmäfsig ansteigende Werthe.

In Benzollösung zeigen nur die Carbonylverbindungen ein analoges Verhalten, während sich bei den Oximen in den resultirenden Werthen wiederum eine mit der Verdünnung fortschreitende Dissociation von Doppelmoleculen in Einzelmolecule ausspricht.

Aus den oben in Fig. 1, Seite 339 abgebildeten Dissociationscurven wird ersichtlich, dafs bei Rechts- und Linkscampher-Oxim die Dissociation genau denselben Verlauf nimmt, während — wie bereits erwähnt — Rechts- und Linksmenthon-Oxim in dieser Hinsicht Abweichungen darbieten.

Krystallographische Untersuchung der Campheroxime.

Das Oxim des Rechtscamphers ist bisher aus alkoholischer Lösung in Nadeln erhalten worden. In besonders vollkommen ausgebildeten Formen resultiren die beiden Oxime aus Petroleumäther oder Ligroin. Nach den folgenden Untersuchungen, welche von Herrn Dr. Muthmann im mineralogischen Institut

*) Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 646 ff.

des Herrn Prof. Dr. P. Groth in München gütigst ausgeführt worden sind, spricht sich das entgegengesetzte optische Verhalten der Oxime, ganz wie bei den activen Weinsäuren, auch in der Krystallform aus.

Krystalle aus einem Gemisch von Ligroin und Aether.

Krystallsystem : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,0252 : 1 : 0,6073. \quad \beta = 80^{\circ}18'.$$

Beobachtete Formen : $a = (100) \infty P \infty$; $m = (110) \infty P$; $r = (101) - P \infty$; $\rho = (\bar{1}01) + P \infty$; $q = (011) P \infty$. Von den Hemidomen herrscht das positive vor; die q Flächen sind selten auf beiden Seiten gleich ausgebildet, die Regel ist, dafs bei dem (linksdrehenden) Rechtscampheroxim diese Form auf der linken Seite des Krystalls vorwiegend auftritt und rechts zuweilen ganz fehlt (Fig. 1), während umgekehrt bei dem rechts drehenden Körper das Klinodoma auf der rechten Seite vorherrscht (Fig. 2).

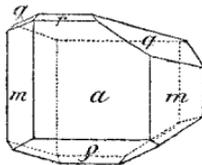


Fig. I.

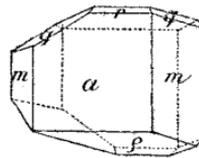


Fig. II.

Die Krystalle sind also, wie die der activen Weinsäure, hemimorph und stehen die verschiedenen drehenden bei sonst gleichen Eigenschaften im Verhältnifs der Enantiomorphie zu einander.

Die Prismenflächen waren meist geknickt und gaben weniger gute Bilder, als das Orthopinakoid und die Domen.

| | Gemessen | Berechnet |
|-------------------------------------|------------------|-----------------|
| $a : m = (100) : (110)$ | $*45^{\circ}18'$ | — |
| $a : r = (100) : (101)$ | $*52^{\circ}20'$ | — |
| $a : \rho = (100) : (\bar{1}01)$ | $*66^{\circ}44'$ | — |
| $m : r = (110) : (101)$ | $64^{\circ}38'$ | $64^{\circ}33'$ |
| $m : q = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$ | $73^{\circ}40'$ | $73^{\circ}52'$ |
| $q : r = (011) : (101)$ | $40^{\circ}38'$ | $40^{\circ}44'$ |

| | Gemessen | Berechnet |
|----------------------------------|----------|-----------|
| $q : \rho = (011) : (\bar{1}01)$ | 44°5' | 43°58' |
| $q : q = (011) : (0\bar{1}1)$ | 61°49' | 61°49' |
| $a : q = (100) : (011)$ | 81°42' | 81°41'. |

Farblos, durchsichtig. Die optische Axenebene ist der Symmetrieebene parallel. Durch das Orthopinakoid tritt unter einem Winkel von circa 8 bis 10° eine Bisectrix aus; die eine der beiden optischen Axen sieht man im Polarisationsinstrument ganz am Rand des Gesichtsfeldes, während die andere außerhalb desselben austritt.

VI. Verhalten von Menthol und Menthonoxim gegen Invertierungsmittel.

Sehr bemerkenswerth erscheint, dafs gleich dem Campher auch Menthol und Menthonoxim, deren Beziehungen zum Menthon nicht zweifelhaft sind, die leichte Invertirbarkeit des letzteren *nicht* zeigen.

1) *Menthol.*

Durch Behandlung mit *concentrirter* Schwefelsäure geht Menthol unter Wasserabspaltung leicht in das flüssige rechtsdrehende *Menthen* über :



Von diesem Kohlenwasserstoff entstehen Spuren auch durch *verdünnte* Schwefelsäure bei Siedhitze, woraus sich neben einer Veränderung des Geruches eine geringe Abnahme der Linksdrehung erklärt.

10 g Menthol mit 200 g Schwefelsäure ($d = 1,17$) 15 Stunden gekocht.

Alkohol. Lös. 1 = 5 : $\alpha = -7,23^{\circ}$ (statt $8,01^{\circ}$).

Nach längerem Pressen zwischen Filtrirpapier :

Alkohol. Lös. 1 = 5 : $\alpha = 8,00^{\circ}$ (statt $8,01^{\circ}$).

Behandlung mit Kalihydrat bei Siedhitze verändert Menthol nicht.

10 g Menthol mit einer Lösung von 40 g Kalihydrat in 120 g Wasser 15 Stunden gekocht.

Alkohol. Lös. $1 = 5 : \alpha = 8,07^\circ$ (statt $8,01^\circ$).

2) *Menthonoxime.*

Bereits weiter oben ist mitgetheilt worden, dafs die Menthonoxime aus ihrer Lösung in verdünnten Säuren und Alkalien mit unveränderten Eigenschaften in Aether übergehen. Ebenso gewinnt man die Oxime aus Eisessiglösungen beim Abdunsten mit den früheren Eigenschaften zurück.

Herr Dr. Mehrländer*) hat gefunden, dafs Linksmenthon-Oxim bei 30° selbst durch concentrirte Schwefelsäure nicht verändert wird.

Beim Versuche, Linksmenthon-Oxim in siedender alkoholischer Lösung durch Natrium zu reducirern, resultirte ebenfalls unveränderte Substanz.

Ehe ich zu Versuchen übergehe, das eigenthümliche und unterschiedliche Verhalten der besprochenen Körper zu begründen, mögen behufs bequemerer Uebersicht noch einmal die specifischen Drehungen aufgeführt werden, welche mit Hülfe der reinen Substanzen, bezw. der concentrirteren Lösungen erhalten worden sind.

Die nachstehende Tabelle giebt in Cursivschrift auch die sogenannten molecularen Drehungen, welche aus den specifischen durch Multiplication mit $\frac{1}{100}$ Moleculargewicht hervorgehen.

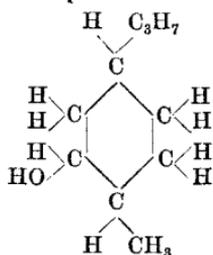
*) Dessen Inangural-Dissertation : „Beiträge zur Kenntnifs des Menthols, Leipzig 1887“ wird in einer späteren Abhandlung nähere Berücksichtigung finden.

| | | Oxim | Salzsaures Oxim |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1) Links-Menthol | — 49,35 — 76,99 | — | — |
| 2) Links-Menthon | — 28,18 — 43,40 | — 41,97 — 70,93 | — 61,16 — 125,7 |
| 3) Rechts-Menthon | + 28,14 + 43,34 | — 4,85 — 8,20 | — 24,48 — 50,31 |
| 4) Links-Borneol | — 37,74 — 58,12 | — | — |
| 5) Rechts-Borneol | + 37,44 + 57,66 | — | — |
| 6) Links-Campher | — 44,22 — 67,21 | + 42,51 + 70,99 | + 42,52 + 86,53 |
| 7) Rechts-Campher | + 44,22 + 67,21 | — 42,40 — 70,81 | — 43,98 — 89,50 |

Theoretisches.

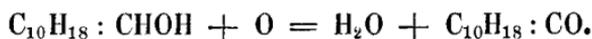
Von den mitgetheilten Beobachtungen erscheinen insbesondere die leicht erfolgenden Umwandlungen der Menthone ineinander bemerkenswerth. Da dieselben sehr glatt und bereits bei niedrigen Temperaturen durch folgeweises Behandeln mit Säuren oder Basen und Wasser stattfinden können, darf man wohl annehmen, dafs sie durch einfache Anlagerung und folgende Wiederabspaltung von Säure und Base zu Stande kommen. Die Umwandlungen gehören mithin in das früher räthselhafte Gebiet von Erscheinungen, welche Berzelius mit dem Namen der „Katalytischen“ belegt hat.

Einem näheren Eingehen auf die Vorgänge mögen einige Bemerkungen über die Constitution von Menthol und Menthon vorausgeschickt werden. Mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit darf man das Menthol entsprechend der Formel :



als ein Hexahydrobenzol betrachten, welches in Parastellung Propyl und Methyl, dem letzteren benachbart aber Hydroxyl als Substituenten enthält*).

Als Alkohol ist Menthol schon früh durch die Fähigkeit Alkoholate, sowie Ester zu bilden, erkannt worden**), neuerdings hat Leuckart***) mit Hülfe von Phenylcyanat das Phenyl-Urethan dargestellt. Weitere Eigenschaften deuten darauf, dafs ein secundärer Alkohol vorliegt. Menschutkin†) hat die Geschwindigkeit der Veresterung damit in Uebereinstimmung gefunden. Oxydationsmittel entziehen leicht zwei Atome Wasserstoff und führen zu physikalisch isomeren Menthonen, Körpern vom Charakter eines Ketons :



Das Vorhandensein der Carbonylgruppe wird durch die leichte Ueberführbarkeit in Oximidoderivate unzweifelhaft. Dafs in diesen Aldoxime vorliegen, ist kaum anzunehmen und wird auch durch die Existenzfähigkeit einer Acetylverbindung ††) unwahrscheinlich.

Für die Annahme des Benzolkerns und von CH_3 und C_3H_7 in Parastellung spricht die Ueberführbarkeit des Menthols in Paramethylpropylbenzol oder Cymol. Bei Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln (H_2SO_4 ; ZnCl_2 ; P_2O_5) verliert Menthol ein Molecul Wasser und geht in den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ oder Menthen †††) über. Brom verwandelt denselben in ein

*) Diese Auffassung ist bereits in der vorhin erwähnten Schrift von Mehrländer vertreten, auch hat sich Brühl (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 457) für dieselbe Formel entschieden.

) Oppenheim, diese Annalen **120, 351.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 114.

†) Ann. de Chim. et de Phys. [V] **23**, 14.

††) Mehrländer a. a. O.

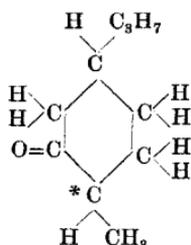
†††) Walter, diese Annalen **32**, 288. Oppenheim; Moriya; Atkinson u. Yoshida a. a. O.

Tetrabromid $C_{10}H_{18}Br_4$ *), welches in der Hitze unter Abspaltung von 4 HBr normales Cymol liefert **).

Die Sättigungsverhältnisse unterstützen die Annahme von geschlossenen Ringen im Menthen, Menthon und Menthol. Menthen addirt nur 1 Mol. HCl ***) und entsprechend deuten die Werthe der Molecularrefraction auf nur eine Doppelbindung; im Menthon und Menthol lassen die Bestimmungen des Brechungsvermögens nur einfache Verbindungen vermuthen †).

Die Nachbarstellung der secundären Alkoholgruppe bezw. des Carbonyls ist bei Borneol und Campher erwiesen; die folgenden sowie später zu veröfentlichende Betrachtungen und Versuche lassen dieselbe auch für Menthol und Menthon als die einzig zulässige erscheinen.

In dem Menthon



ist ein im Sinne von Le Bel und van t'Hoff sogenanntes asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden, nämlich das mit * bezeichnete. Die damit verbundenen vier verschiedenen Atome bezw. Atomgruppen kann man sich in die Ecken eines umschriebenen irregulären Tetraeders ††) gelagert denken, z. B. wie folgt :

*) Nach Brühl a. a. O. wahrscheinlich $C_{10}H_{18}Br_2 \cdot Br_2$. Vergleiche auch ein Product $C_{10}H_{17}BrO \cdot Br_2$ bei Mehrländer a. a. O.

**) Beckett und Wright, Journ. Chem. Soc. 1876, 1.

***) Arth, Comptes rendus (1883) **97**, 323.

†) Vgl. Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 457.

††) In diesen Darstellungen ist die Irregularität oder Asymmetrie eines Kohlenstoffatoms immer nur durch Beifügung eines Sternchens markirt worden.

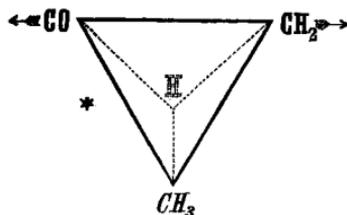


Fig. II.

Dieses System wird eine gewisse optische Drehung, z. B. nach links, bedingen. Tauschen aber z. B. CO und H ihre Plätze oder findet überhaupt ein derartiger einfacher Platzwechsel statt, so verkehrt sich das Tetraëder sofort in das Gegentetraëder. Ein Umschlagen der vorausgesetzten Linksdrehung in eine gleich intensive Rechtsdrehung wird die Folge sein.

Auf Grund der bahnbrechenden Arbeiten von Wislicenus über räumliche Anordnung der Atome*) lassen sich nun derartige Vorgänge für Menthon mit einer Anlagerung und folgenden Wiederabspaltung von Säuren und Basen in den einfachsten genetischen Zusammenhang bringen. Im Interesse leichter Verständlichkeit möge mir gestattet sein, nicht nur das als asymmetrisch bezeichnete, sondern nach Bedürfnis auch die übrigen Kohlenstoffatome tetraëdrisch darzustellen. Die folgende Raumformel für Linksmenthon wird durch die beigefügten Symbole ohne weiteres verständlich.

*) Abhandl. d. Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. **14**, 1 (1887).

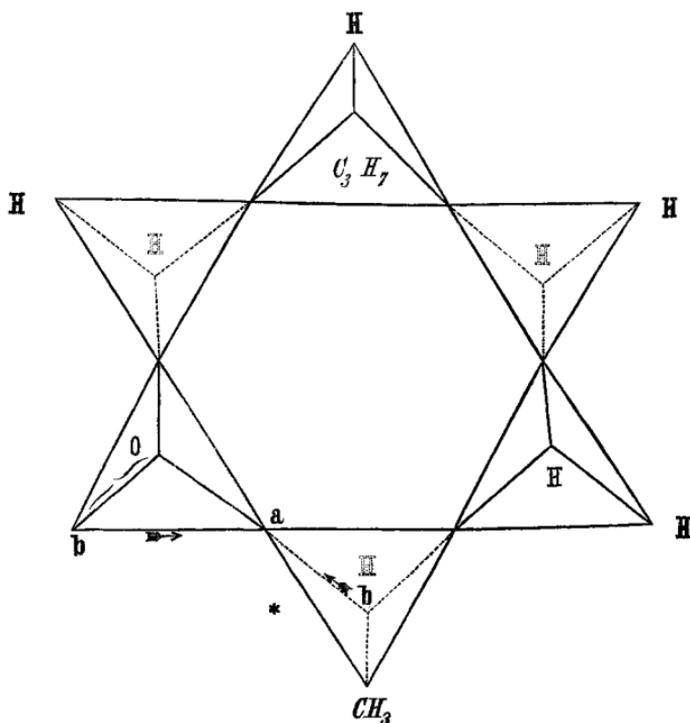


Fig. III. Linksmenthon.

Bei der Darstellung des Sechsrings ist für zwei Tetraëder in Parastellung, so für das irregulär anzunehmende und das ihm gegenüber stehende, davon abgesehen worden, daß ihre Mittelpunkte mit denen der übrigen in eine Ebene fallen. In dieser Weise gelingt es, Spannungen in den Verbindungsaxen der Tetraëder zu vermeiden. Allerdings muß dafür eine, später weiter zu berücksichtigende Drehung um die Verbindungsaxen zugestanden werden *).

*) Fügt man an ein tetraëdrisches Kohlenstoffatom weitere Systeme wie Figur IV andeutet in der Weise, daß die Bindungen in der Richtung vom Mittelpunkte nach den Ecken d. h. in den Affinitätsrichtungen erfolgen, die Bindestellen sich zum Ringe ordnen und die Tetraëderschwerpunkte in einer Ebene liegen, so treten bereits bei der fünfgliedrigen Kette die Endtetraëder fast in

Die Atomgruppierung



läßt die vorübergehende Existenz der tautomeren Form

Berührung (siehe Wislicenus a. a. O. S. 71). Ein sechstes Tetraëder in gleicher Weise einzufügen, ist nur möglich, wenn man

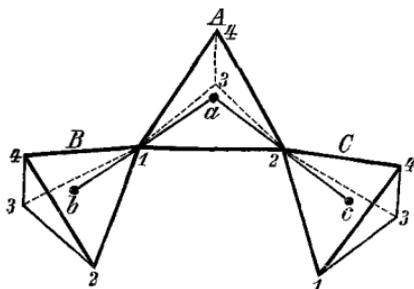


Fig. IV.

durch gewaltsame Erweiterung des Ringes die wirkenden Affinitäten von ihrer normalen Richtung ablenkt. Wird aber ein theilweises Heraustreten der Tetraëderschwerpunkte aus der gemeinsamen Ebene zugestanden, so lassen sich wie folgt Sechsringe ohne die bei obigem Verfahren auftretenden Spannungen gewinnen.

Mit einer Drehung des Schwerpunktes a in Fig. IV und seines Tetraëders nach vorn und abwärts wird bei Erhaltung gerader Bindungsaxen a b und a c eine Bewegung von b und c nach rück- und aufwärts stattfinden. Nimmt man nun an, daß dabei die Systeme B und C gegenüber A um die Axen b—1, c—2 drehbar und die Kanten 1—2, 2—1 in ihrer Ebene zu verharren streben, so ist der Uebergang in einen halben Sechsring, Figur V,

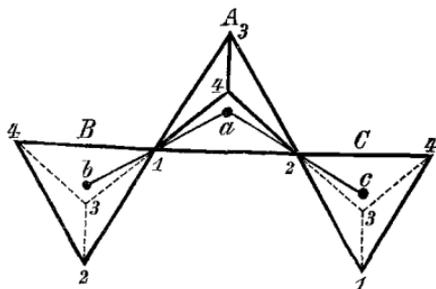
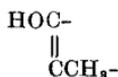
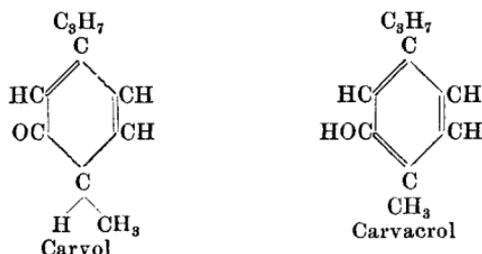


Fig. V.



als wahrscheinlich annehmen. Gegenwart von Säuren und Basen, also Körpern, welche mit Hydroxyl zu reagiren vermögen, wird das Entstehen nur fördern.

Bei einem dem Menthon correspondirenden Derivat des Dihydrobenzols, dem Carvol, sehen wir in der That die Hydroxylform unter Einwirkung von Säuren und Basen entstehen; dieselbe ist hier neben der Ketonform beständig und als Carvacrol bekannt.



Nachfolgend ist die Hydroxylform des Menthons räumlich versinnlicht.

leicht verständlich. Die beigefügten Zahlen werden keinen Zweifel über die Lageänderung der Tetraederecken lassen.

Je nachdem in der andern Hälfte des Sechsrings bei dem in Parastellung zu A befindlichen Tetraëder der Schwerpunkt nach der Rückseite oder Vorderseite verlegt wird, entstehen Gebilde, wie sie in Fig. III bezw. später in VII wiedergegeben sind.

Bei der obigen Annahme einer Drehung von B und C gegenüber A ist die chemische Anziehung, welche zwischen den Ecken der Nachbartetraëder stattfindet, nicht berücksichtigt worden. Dieselbe wird dem vollständigen Ausgleich der Spannung bald mehr bald weniger entgegenwirken und zur Einstellung einer Gleichgewichtslage führen.

Bei den Menthonen dürfte übrigens eine Lageänderung durch solche chemische Einflüsse nicht übermächtig erschwert sein.

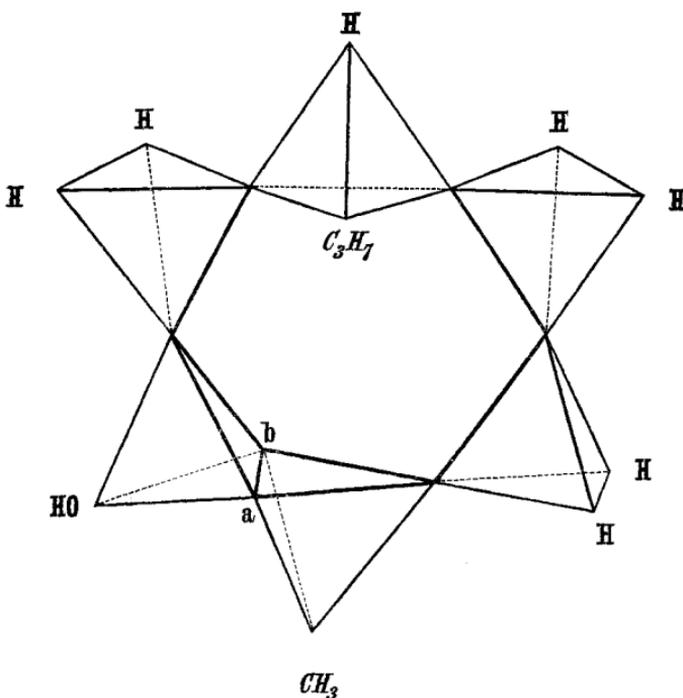


Fig. VI. Hypothetische Zwischenform.

Die Doppelbindung $a=b$ entsteht durch Zusammenschließen der in Fig. III mit a , b und \Rightarrow bezeichneten Tetraëderkanten in b . Wird nun die Doppelbindung durch Anlagern eines invertirenden Agens, z. B. $\text{HO-SO}_3\text{H}$ oder HO-K an der Stelle b , also dort wo sie sich geschlossen hatte, wieder gelöst, indem entsprechend den Affinitäten die Gruppe $\text{SO}_3\text{H-}$ bzw. K- an das mit Methyl verbundene, die Gruppe HO- an das mit HO- , oder vielmehr $(\text{SO}_3\text{H})\text{O-}$ bzw. KO- , behaftete Kohlenstoffatom tritt, so führt die nachfolgende Behandlung mit Wasser wieder zur ursprünglichen Substanz. Als Ersatz der Gruppe $\text{SO}_3\text{H-}$ bzw. K- am asymmetrischen Kohlenstoff kommt H- wieder an die frühere Stelle, während anderseits die Gruppe O=C regeneriert wird.

Findet aber die Anlagerung des Agens bei a statt, so gelangt, während sonst alles wie vorhin verläuft, $\text{SO}_3\text{H-}$ bzw.

K- und als Ersatz später H- an die entgegengesetzte Ecke (a) des irregulären Tetraeders. Damit ist der beabsichtigte Platzwechsel — hier von H- gegen $O=\overset{\uparrow}{C}$ - — vollzogen und das Tetraëder in das Gegentetraëder verwandelt.

Ist die Ausgangssubstanz wie vorausgesetzt Linksmenthon, so muß die neue Substanz ein Menthon mit gleich intensiver Rechtsdrehung sein.

Bei der räumlichen Darstellung der optisch isomeren Verbindung sind wiederum Spannungen in den Verbindungsaxen durch entsprechende Drehungen um diese Axen ersetzt worden.

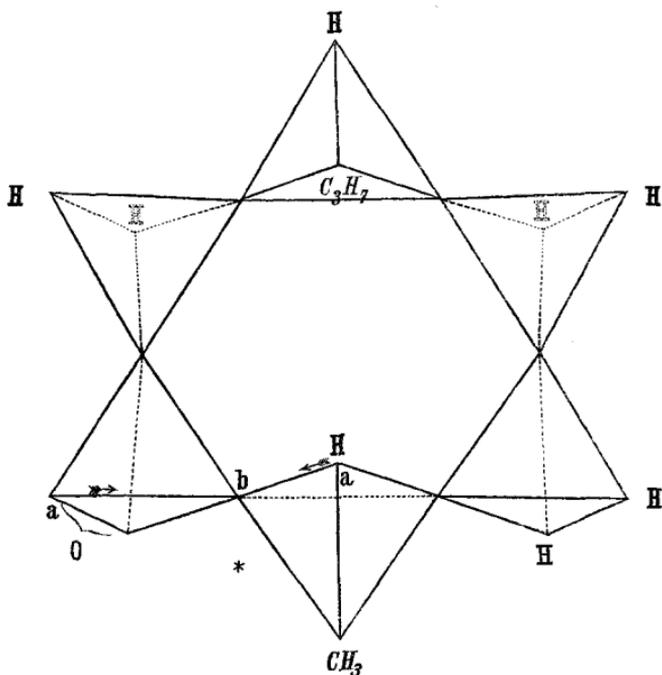


Fig. VII. Rechtsmenthon

Der Rückverwandlung dieser Substanz in Linksmenthon steht bei der Natur des Vorganges nichts im Wege. Nach der Rückbildung der für beide Verbindungen identischen tautomeren Hydroxylform braucht nur die Anlagerung des Agens

und die Lösung der Doppelbindung wieder an der entgegengesetzten Tetraederecke (b) zu erfolgen.

Offenbar würden gleiche Mengen rechts- und linksdrehender, mithin durch Compensation inactive Körper entstehen, wenn die beiden Anlagerungsstellen unter vollkommen gleichen Einflüssen ständen. Die folgende Formel, in welcher auch die Seitenketten räumlich dargestellt sind, macht aber wahrscheinlich, dafs dem nicht so ist.

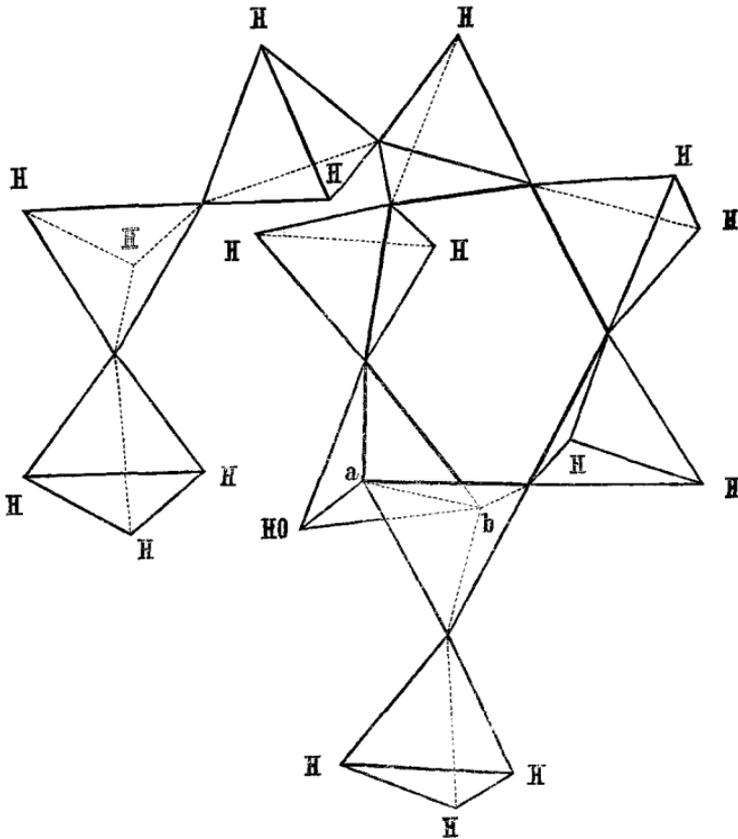


Fig. VIII. Hypothetische Zwischenform mit räumlich dargestellten Seitenketten.

Während die Methylgruppe nach beiden Seiten der Doppelbindung, $a=b$, gleich wirkt, werden die Bindestellen

a und b von der Parastellung her offenbar verschieden beeinflusst. Nach der Seite von b ist ein Wasserstoffatom, nach derjenigen von a eine Propylgruppe gelagert. Dabei ist zu bedenken, daß letztere mit ihrem Endkohlenstoffatom in unmittelbare Nähe der Bindestelle a treten kann, deren Oeffnung zum Rechtsmenthon führt. Die stark negative concentrirte Schwefelsäure dürfte bestrebt sein, sich in möglichster Nähe der Propylgruppe anzulagern, wodurch selbst bei niedrigen Temperaturen ein anscheinend einheitliches rechtsdrehendes Product entsteht. Behandelt man, ebenfalls in der Kälte, mit alkoholischer Alkalilauge, so tritt der anziehende Einfluss der Propylgruppe sehr zurück und das Resultat ist ein starker Rückgang der Rechtsdrehung. Ein Gleiches zeigt sich bei Anwendung von schwachen oder verdünnten Säuren.

Daß die Producte der Invertirung unter allen Umständen, wenn auch oft nur in geringem Mafse, schließlic Rechtsdrehung aufweisen, deutet auf eine größere Beständigkeit der rechtsdrehenden Verbindung. Dieselbe spricht sich in den obigen Formeln aus, wenn man sich erinnert*), daß die Ecken zweier einwerthig verbundenen Tetraëder in Folge gegenseitiger chemischer Anziehungen das Bestreben haben, sich möglichst zu nähern und somit vertical übereinander zu stellen. Dieses Bestreben ist**) in der Formel des Linksmenthons in keinem Falle, in derjenigen des Rechtsmenthons zweimal befriedigt.

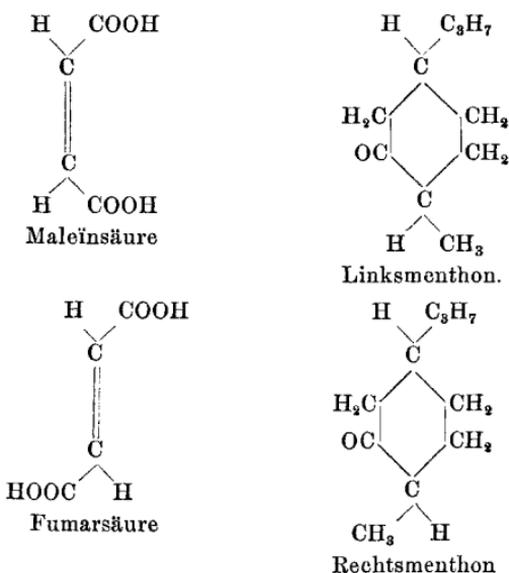
Auch die vielleicht auffallend erscheinende Thatsache, daß das Oxim des Linksmenthons fest, dasjenige von Rechtsmenthon flüssig ist, wird durch die Raumformeln verständlich. Nach den Darlegungen von Baeyer's***) darf man die ringförmige Bindung als erweiterte Doppelbindung betrachten.

*) Vgl. Anmerk. S. 364 ff.

**) Ohne daß Spannungen in den Affinitätsaxen aufzutreten brauchen.

***) Ann. Chem. **245**, 131.

Dann müssen Links- und Rechtsmenthon aufser in optischer Beziehung noch wie Malein- und Fumarsäure isomer sein *)



und können nach den Angaben von Baeyer's insbesondere bezüglich des Krystallisationsvermögens grosse Verschiedenheiten aufweisen.

Während allerdings die vom Hexahydrobenzol sich ableitenden Säuren, welche von Baeyer untersuchte, in der plansymmetrischen, maleinoiden oder Cis-Form schwerer krystallisiren als in der axialsymmetrischen, fumaroiden oder Trans-Form, findet bei den Oximen das Umgekehrte statt.

Auch die geringen Abweichungen, welche die Oxime im Verlaufe der oben abgebildeten Dissociationscurven sowie die Menthone in Bezug auf Siedepunkt und specifisches Gewicht zeigen, können nicht auffallen, wenn die Molecule des Links- und Rechtsmenthons keine Spiegelbilder von einander sind**).

*) Vgl. Fig. IV und VII.

***) Die Dissociationscurven erscheinen hiernach als ein Hilfsmittel zur Charakterisirung von Körpern bis zu den feinsten Details der Structur.

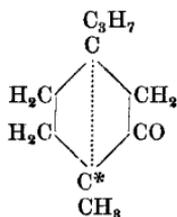
Die nach dem Vorgang von Wislicenus und von Baeyer an Malein- und Fumarsäure dargelegte Isomerie, deren Wesen nach von Baeyer in dem Vorhandensein zweier „relativ asymmetrischer“ Kohlenstoffatome besteht, ist nicht durch optische Activität charakterisirt, so lange zwischen den betreffenden Kohlenstoffatomen die Doppelbindung erhalten bleibt. Die Uebereinstimmung der Drehungsintensität von Links- und Rechtsmenthon legt die Vermuthung nahe, dafs auch nach Erweiterung der Doppelbindung zum Ringe sich diese Isomerie im optischen Drehungsvermögen wenig bemerkbar macht.

Sehr wesentliche Stützen für die mitgetheilten Erklärungsversuche geben die Thatsachen, dafs Menthol, Menthonoxim und Campher nicht invertirbar sind.

Die obigen Deutungen der Inversionen basiren auf der Annahme einer Carbonylgruppe und eines labilen Wasserstoffatoms am benachbarten asymmetrischen Kohlenstoff.

Im Menthol bzw. Menthonoxim ist die Gruppe =CO durch =CHOH bzw. =CNOH ersetzt; damit hört aber die Labilität des Wasserstoffs und die leichte Veränderlichkeit auf.

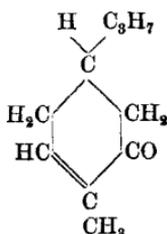
Von den Campherformeln entspricht die von Bredt*) aufgestellte :



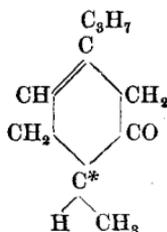
allen bekannten Thatsachen am besten. Danach ist der Campher ein dem Menthon vollkommen entsprechendes Derivat des *Tetrahydrobenzols*. Der Benzolring und die Parastellung von CH_3 und C_3H_7 sind auch durch Verwandlung

*) Vgl. auch Wallach 230, 269.

in Cymol sichergestellt; die Nachbarstellung von CO und CH₃ ergibt sich aus der Ueberführbarkeit in Carvacrol (siehe oben) und Orthokresol. In der bekannten Kekulé'schen Campherformel



ist kein nach den üblichen Anschauungen asymmetrisches Kohlenstoffatom vorgesehen und somit der optischen Activität nicht Rechnung getragen. Schreibt man die Formel in die folgende um :



so steht derselben immer noch entgegen, dafs sowohl das chemische Verhalten als auch die Molecularrefraction des Camphers auf die Abwesenheit von Doppelbindungen schliessen lassen *).

Bei einem nach Bredt formulirten Campher wird eine analoge Invertirung wie bei Menthon deshalb nicht möglich

*) Vgl. Brühl a. a. O. — Bisher ist Campher in Alkohol- und Benzollösung auf sein Lichtbrechungsvermögen untersucht worden. Herr Dr. W. Nernst hat die Freundlichkeit gehabt, eine ergänzende Bestimmung in Chloroform auszuführen. Durch dieselbe wurde obige Annahme bestätigt.

Zur Untersuchung kam eine Lösung von 20 g Rechts-campher in 30 g Chloroform.

sein, weil am asymmetrischen (mit Methyl verbundenen) Kohlenstoff das labile Wasserstoffatom fehlt *).

Wenn schon diese Passivität gegenüber Invertierungsmitteln zeigt, daß Rechts- und Linkscampher keine den Menthonen analoge Verbindungen sind, so werden die gegenseitigen Beziehungen noch weiter aufgeklärt durch die Eigenschaften der Oximidverbindungen. Im Rechts- und Linkscampher müssen die Carbonylgruppen eine vollkommen symmetrische Lage haben, da *nicht nur die isomeren Campher selbst, sondern auch deren Oxime* im Schmelzpunkt und der Drehungsintensität vollkommen übereinstimmen. Der in Bezug auf *Rechtscampher linksdrehende* Einfluß der Oximido-Gruppe geht beim *Linkscampher* in einen gleichen *rechtsdrehenden* über. Unter Anderem stimmt auch der oben erwähnte gleiche Verlauf der Dissociationscurven zu der Annahme, daß Rechts- und Linkscampher nur nach der Art von Spiegelbildern von einander abweichen, und zu alledem liefern die obigen Krystallfiguren der Oxime treffliche Illustrationen.

Diesen Verhältnissen entsprechen folgende geometrisch gedachte Formeln, welche durch einen Platzwechsel von =CO gegen =CH₂ in Orthostellung zum asymmetrischen Kohlenstoff unterschieden sind.

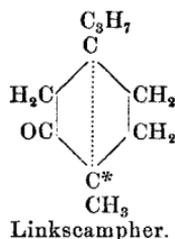
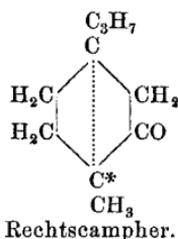
Die Brechungsindices n wurden für die rothe Lithiumlinie mit einem gewöhnlichen kleinen Spectrometer bestimmt.

| | n | d | Temp. |
|------------|--------|--------|-------|
| Chloroform | 1,4449 | 1,488 | 16,2° |
| Lösung | 1,4599 | 1,2283 | 17,0' |

Molecular-Brechungsvermögen des Camphers.

| Gefunden | Berechnet für die Linie C : |
|---|-----------------------------|
| nach $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{p}{d}$ | C ₁₀ ' = 24,80 |
| 43,94 | H ₁₈ ' = 16,64 |
| | O'' = 2,34 |
| | <hr/> 43,78 |

*) Die obige modificirte Kekulé'sche Formel würde ein solches enthalten.



Durch Anlagerung von Salzsäure an die Oxime wird die Symmetrie nicht gestört und die Drehung im vorhandenen Sinne verstärkt.

Bei dem Uebergang von Links- in Rechtsmenthon bleibt die =COgruppe an *derselben* Seite des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. In Uebereinstimmung damit macht die Oximido- gruppe sowohl in Bezug auf Rechts- wie auch Linksmenthon einen linksdrehenden Einfluss geltend. Salzsäure verstärkt auch hier einfach die Wirkung der Oximidogruppe gleichsam wie eine hinzugefügte Belastung *).

Die obigen Erklärungsversuche stehen und fallen mit den ihnen zu Grunde gelegten Formeln für Menthon und Campher. Insbesondere fordern dieselben, dafs im Menthon an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom die Carbonylgruppe und ein labiles Wasserstoffatom gelagert sind, im Campher dagegen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zwar die Carbonylgruppe, nicht aber ein labiles Wasserstoffatom in directer Verbindung steht.

Ueber die Rückverwandlung der beschriebenen Ketonkörper in Alkohole, sowie die Producte einer weitergehenden Oxydation wird in späteren Mittheilungen berichtet werden.

Die vorstehende Untersuchung ist zum Theil im ersten, zum Theil im zweiten chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

Leipzig, im November 1888.

*) Dafs beim Auflösen beider Menthone in Alkohol die Drehungsebene in gleichem Sinne nach rechts verschoben wird (s. S. 327 Anm.), ist mit dem Gesagten in Uebereinstimmung und auf eine Beeinflussung der Carbonylgruppe durch den Alkohol zurückzuführen.