

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;
von *O Wallach*.

[Fünfundvierzigste Abhandlung.]

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

Condensationsproducte von Benzaldehyd und einigen
Ketonen der Terpenreihe.

An anderer Stelle habe ich nachgewiesen¹⁾, dass gesättigte cyklische Ketone, sowohl mit fünf, als mit sechs und sieben Kohlenstoffatomen im Ringe, sich bei der Condensation mit Benzaldehyd genau so verhalten wie acyclische Ketone, das heisst, es tritt in *alkalischer* Lösung sehr leicht Condensation ein, wenn dem Carbonyl benachbart Methylen-Radicale stehen.

Es schien mir daher möglich zu sein, diese Reaction für Constitutionsbestimmungen in der Terpenreihe zu verwerthen. Schon die ersten Versuche in dieser Richtung führten aber zu unerwarteten Resultaten²⁾. Ich habe daher den Gegenstand in Gemeinschaft mit Herrn M. C. Burt³⁾ etwas weiter verfolgt und möchte über die bei diesen Versuchen gesammelten Erfahrungen kurz berichten.

I. Benzylidenmenthon.

Wie loc. cit. bereits mitgetheilt worden ist, kann man auffallender Weise das Menthon mit Hülfe alkalischer Condensationsmittel nur schwierig und langsam mit Benzaldehyd in Reaction bringen, dagegen sehr leicht und schnell bei Anwendung von trockenem Chlorwasserstoffgas. Man verfährt folgendermassen:

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1595, 2955.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1599, 1600.

³⁾ Inaug.-Dissert., Göttingen 1898.

Zu einem Gemisch von 40 g Menthon und 27,5 g Benzaldehyd wird in einem gegen Zutritt von Feuchtigkeit geschützten Gefässe unter guter Kühlung trockne Salzsäure eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit und wird schliesslich dunkelroth. Wenn keine Salzsäure mehr absorbiert wird, erstarrt die Masse sehr bald. Man lässt das Präparat nun zweckmässig noch etwa 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Der Kolbeninhalt wird dann meist so fest, dass es nöthig ist, zur Gewinnung der Substanz das Gefäss zu zertrümmern. Man reibt dann die Masse in einer Reibschale so lange mit Sodalösung durch, bis die rothe Farbe verschwunden und alle überschüssige Salzsäure entfernt ist. Nach dem Waschen mit Wasser trocknet man die Substanz auf Thonplatten und krystallisirt sie aus heissem Alkohol oder aus warmem Petroläther um.

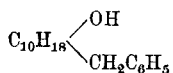
Der Schmelzpunkt des Productes liegt bei 140° , seine Zusammensetzung ist die eines *Hydrochlorbenzylidenmenthons* ($C_{10}H_{16}O : C_7H_5$).HCl.

Um aus dieser Verbindung die Salzsäure abzuspalten und zum Benzylidenmenthon zu kommen, wurde folgendermassen gearbeitet:

In eine Auflösung von 8 g Natrium in etwa $\frac{1}{2}$ Liter absolutem Alkohol wurden 50 g Benzylidenmenthonzchlorhydrat eingetragen und 20 Minuten auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, dann wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben, das zurückbleibende Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid (oder Pottasche) getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt.

Das *Benzylidenmenthon* geht bei 12 mm Druck zwischen $188-189^{\circ}$ als schwach gelblich gefärbtes Oel über.

Mit Salzsäure verbindet es sich wieder leicht zu dem bei 140° schmelzenden *Chlorid*, mit Bromwasserstoff (in Eisessiglösung) zu einem gut krystallisirten, bei $115-116^{\circ}$ unter Aufschäumen schmelzenden *Bromid*.

Benzylmenthol,

Um zu dieser Verbindung zu gelangen, kann man entweder vom Benzylidenmenthon, oder — und zwar bequemer — direct vom Benzylidenmenthonorhydrat ausgehen.

In ersterem Falle löst man 50 g Benzylidenmenthon in 800 ccm absolutem Alkohol und trägt das zur Einleitung der Reduction erforderliche überschüssige Natrium so schnell in die am Rückflusskühler befindliche Flüssigkeit ein, dass die Reaction, welche man schliesslich durch Erwärmen unterstützt, stets lebhaft bleibt. Die Reduction ist beendet, wenn die anfangs tiefroth gefärbte Flüssigkeit entfärbt ist.

Geht man vom Chlorhydrat aus, so wird ganz analog verfahren, nur muss die Menge des anzuwendenden Natriums entsprechend vermehrt werden.

Aus der Reactionsmasse wird der Alkohol durch Einleiten eines Dampfstromes entfernt, das rückständige Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung durch Pottasche getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Man erhält das Benzylmenthol in Form eines sehr dickflüssigen, bei 10 mm Druck zwischen 181—183° destillirenden Oeles.

Aus diesem Oele schieden sich nach mehrmonatlichem Stehen farblose Kryställchen aus, deren Menge sich vermehrte, als die zähflüssige Masse in dünner Schicht auf Glasplatten aufgetragen wurde. Schliesslich wurde das Product auf Thonplatten gebracht und dadurch eine Isolirung der Krystalle erreicht, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether (in dem sie, wie in den meisten Lösungsmitteln, sehr löslich waren) bei 111—112° schmolzen. Die Menge der erhaltenen Krystalle war nur gering und bei starkem Abkühlen erstarrte die von ihnen getrennte Flüssigkeit glasig und nicht krystallinisch. Oel und Krystalle haben aber dieselbe Zusammensetzung, so dass

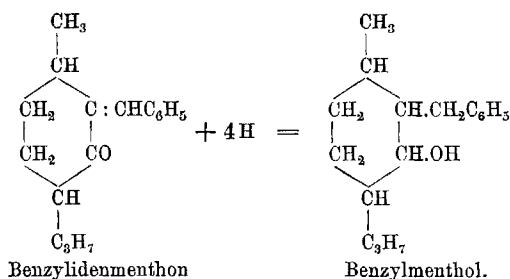
wohl zwei physikalisch-isomere Modificationen desselben Körpers vorliegen.

I. 0,2614 g Oel gaben 0,7939 CO₂ und 0,2468 H₂O.

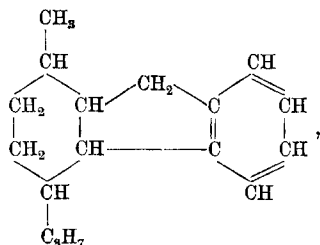
II. 0,1348 g Krystalle gaben 0,4093 CO₂ und 0,1283 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₇ H ₂₆ OH	I.	II.
C	82,92	82,83	82,81
H	10,57	10,49	10,64

Bei der Reduction des Benzylidenmenthons wird also die Aethylenbindung gesprengt und gleichzeitig das Carbonyl reducirt:



Durch wasserentziehende Mittel wurde das Benzylmenthol nicht in ein Benzylmenthen, sondern in einen gesättigten Kohlenwasserstoff C₁₇H₂₄ verwandelt, so dass also die Reaction wohl ähnlich verläuft, wie beim Uebergange von Benzylmethylhexanol in Methylhydrofluoren⁴⁾ und man würde es demnach hier mit einem Methylisopropylhexahydrofluoren,



zu thun haben.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurde folgendermassen verfahren:

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2962.

10 g Benzylmenthol wurden mit 20 g Phosphorpentoxyd im Metallbade 20 Minuten lang unter 10—12 mm Druck auf 140° im Destillirkolben erhitzt und die Temperatur dann auf 175° gesteigert. Die destillirende Flüssigkeit wurde über Natrium getrocknet und rectificirt. Der reine Kohlenwasserstoff ging unter 10 mm Druck bei 153—155° als farbloses Oel über.

I. 0,1506 g gaben 0,4953 CO₂ und 0,1300 H₂O.

II. 0,1875 g „ 0,6160 CO₂ „ 0,1944 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₄	Gefunden	
		I.	II.
C	89,47	89,70	89,60
H	10,53	10,33	10,37

Der Kohlenwasserstoff zeigte keine Neigung, Nitrosylchlorid zu addiren und entfärbte verdünnte Permanganatlösungen beim Schütteln in der Kälte nicht.

Benzylidenmenthonoxim, C₁₀H₁₆(NOH):CHC₆H₅.

Das Benzylidenmenthon wird unter den üblichen Bedingungen leicht in ein krystallisirtes Oxim übergeführt, das aus Alkohol oder Aether in wolligen Nadeln krystallisirt und bei 161° schmilzt.

Bei der Reduction in alkoholischer Lösung durch Natrium lässt sich aus dem Oxim eine Base gewinnen, die bei 10 mm Druck zwischen 200° und 205° übergeht und der Analyse gemäss ein Benzylidenmenthylamin vorstellt.

I. 0,1072 g gaben 0,3303 CO₂ und 0,1001 H₂O.

II. 0,1964 g „ 0,6056 CO₂ „ 0,1817 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₃ NH ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	83,95	84,03	84,10
H	10,29	10,37	10,28

Die Lösung der Aethylenbindung scheint also in diesem Falle schwerer zu erfolgen, als bei der Reduction des Benzylidenmenthons. Zu einem *Benzylmenthylamin* kann man übrigens auf einem anderen Wege gelangen.

Das erstbeschriebene Benzylmenthol giebt bei der Oxydation in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure *Benzylmenthon*. Dieses Keton wurde als dickflüssiges, bei 10 mm Druck zwischen 177° und 179° siedendes Oel erhalten.

0,1418 g gaben 0,4342 CO₂ und 0,1244 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₃₄ O	Gefunden
C	83,61	83,51
H	9,83	9,75

Das Benzylmenthonoxim ist, im Gegensatze zum Benzylidenmenthonoxim, ein Oel, das bei der Reduction in eine Base übergeführt wird, welche nichts anderes als Benzylmenthylamin sein kann.

Die eben erwähnten Verbindungen wurden vorläufig nicht näher studirt.

II. Tetrahydrocarvon und Benzaldehyd.

Man vermischte 20 g Tetrahydrocarvon mit 14 g Benzaldehyd und leitete in die gut abgekühlte und vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützte Flüssigkeit zwei bis drei Stunden trocknes Salzsäuregas ein. Das Product färbt sich schnell dunkel und verwandelt sich schliesslich in eine schwarze, syrupöse Masse. Diese wurde einen Tag an einem kühlen Orte sich selbst überlassen und dann mit trockner Soda durchgerieben. Das von der anhaftenden Salzsäure auf diese Weise befreite Product wurde auf einem Filter mit Lignoïn gewaschen, das unveränderte und harzige Substanz fortnimmt. Zurück bleibt ein fester Körper, der von Chloroform leicht aufgenommen wird. Zur weiteren Reinigung wurde das Chloroform abdestillirt und der Rückstand aus Essigäther umkrystallisirt. Die so erhaltene Verbindung erwies sich als *chlorfrei*, beziehungsweise hafteten ihr nur kleine Mengen Salzsäure als Verunreinigung an, die leicht durch kurzes Digeriren mit Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade ganz entfernt werden konnten.

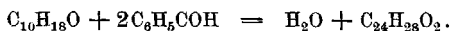
Das ganz reine Product lässt sich aus Essigäther in farblosen Krystallen erhalten und schmilzt so bei 175°. Es ist aber auch in diesem Lösungsmittel schwer löslich, in Alkohol und Ligroin fast unlöslich, leicht löslich nur in Chloroform.

I. 0,1626 g gaben 0,4780 CO₂ und 0,1096 H₂O.

II. 0,1343 g „ 0,4077 CO₂ „ 0,0933 H₂O.

	Berechnet für C ₂₄ H ₂₈ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	82,75	82,79	82,85
H	8,04	7,71	7,54

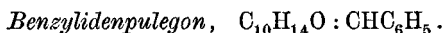
Das vorliegende Condensationsproduct hat sich also ganz unerwarteter Weise nach der folgenden Gleichung gebildet:



Der Reactionsverlauf ist aber keineswegs glatt. Es wurden nur etwa 10 pC. der theoretisch möglichen Ausbeute erhalten, auch wenn für die Condensation zwei Moleküle Benzaldehyd auf ein Molekül Tetrahydrocarvon zur Anwendung kamen.

Das Condensationsproduct ist nicht im Stande, Salzsäure zu addiren. Bei der Reduction scheint es zwei Atome Wasserstoff aufzunehmen.

III. Pulegon und Benzaldehyd.



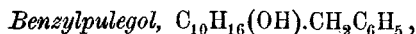
30 g Pulegon und 21 g Benzaldehyd wurden, in 10 g Alkohol gelöst, unter guter Kühlung mit Natriumäthylat versetzt. Nach zweitägigem Stehen wurde die röthlich gefärbte Masse mit Wasser vermischt, ausgeäthert und im Vacuum fractionirt. Die Hauptmenge konnte als eine bei 12 mm Druck zwischen 202° und 203° siedende dicke Flüssigkeit erhalten werden.

0,2190 g gaben 0,6788 CO₂ und 0,1627 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₀ O	Gefunden
C	84,98	84,53
H	8,35	8,27

Es liegt also hier ein normales Condensationsproduct zwischen gleichen Molekülen Pulegon und Benzaldehyd vor.

Bei der Reduction in äthylalkoholischer Lösung unter den mehrfach angegebenen Bedingungen wurde aus dem Benzylidenpulegon



erhalten. Die Verbindung bildet ein bei 10 mm Druck zwischen 192° und 195° siedendes dickflüssiges Oel.

I. 0,1106 g gaben 0,3386 CO₂ und 0,1047 H₂O.

II. 0,1607 g „ 0,4954 CO₂ „ 0,1473 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₄ O	Gefunden	
		I.	II.
C	83,60	83,94	83,89
H	9,83	10,51	10,19

Bei der Wasserentziehung mittelst Phosphorpentoxyd, unter den bei der Besprechung des Benzylmenthols mitgetheilten Bedingungen, lieferte das Benzylpulegol einen *Kohlenwasserstoff*, C₁₇H₂₂, vom Siedep. 162—164° bei 10 mm Druck.

I. 0,2603 g gaben 0,8606 CO₂ und 0,2324 H₂O.

II. 0,1351 g „ 0,2324 CO₂ „ 0,1202 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₂	Gefunden	
		I.	II.
C	90,26	90,16	90,15
H	9,73	9,92	9,89

IV. Dihydrocarvon und Benzaldehyd.

10 g Dihydrocarvon und 7 g Benzaldehyd wurden in 50 cem absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung und Umschütteln mit einer Auflösung von 1,5 g Natrium in 100 cem Alkohol versetzt. Nach achttägigem Stehen in gut verschlossenem Gefäße wurde das Product auf Eiswasser gegossen, das sich abscheidende Oel mit Aether aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und rectificirt. Im Destillate fand sich über 50 pC. unverändertes Ausgangsmaterial. Bei 10 mm Druck ging aber

nach mehrfachem Fractioniren zwischen 187° und 190° ein Oel über, das den Analysen nach als *Benzylidendihydrocarvon*, $C_{10}H_{14}O : CHC_6H_5$, angesprochen werden darf.

I. 0,2339 g gaben 0,7279 CO_2 und 0,1768 H_2O .

II. 0,1828 g „ 0,5694 CO_2 „ 0,1357 H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{20}O$	Gefunden	
		I.	II.
C	84,98	84,87	84,95
H	8,35	8,39	8,25

Bei der Reduction in alkoholischer Lösung mit Natrium wurde aus der Benzylidenverbindung ein Alkohol erhalten, der bei 10 mm Druck zwischen 182° und 183° siedete und der Analyse gemäss *Benzylldihydrocarvol*, $C_{10}H_{16}(OH).CH_2C_6H_5$, vorstellt.

0,1534 g gaben 0,4706 CO_2 und 0,1362 H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{24}O$	Gefunden
C	83,60	83,66
H	9,83	9,86

Aus diesem Alkohol entstand durch Wasserentziehung mit Phosphorpentoxyd (siehe oben) ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$ vom Siedep. $166\text{—}169^{\circ}$ bei 10 mm Druck.

0,1303 g gaben 0,4325 CO_2 und 0,1110 H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{22}$	Gefunden
C	90,26	90,52
H	9,73	9,46

Das Benzylidendihydrocarvon lässt sich leicht in ein *Oxim* verwandeln.

5 g wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und zu der warmen Lösung 5 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 5 g kochenden Wassers, gegeben. Sodann wurde in die heisse Flüssigkeit unter Umschwenken eine Auflösung von 5 g Aetznatron in 2,5 ccm Wasser eingetragen. Die erkaltete Flüssigkeit wurde 24 Stunden sich selbst überlassen und dann auf Eis gegossen.

Es schied sich ein sehr bald erstarrendes Oxim aus, das nach dem Trocknen auf Thonplatten mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisirt wurde.

Das Oxim bildet farblose Nadeln; Schmelzp. 145 — 146°.

I. 0,1462 g gaben 0,3968 CO₂ und 0,1110 H₂O.

II. 0,2706 g „ 0,7362 CO₂ „ 0,2071 H₂O.

III. 0,1328 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden		
C ₁₇ H ₂₀ NOH + H ₂ O		I.	II.	III.
C	74,72	74,02	74,20	—
H	8,42	8,42	8,51	—
N	5,13	—	—	5,52

Es liegt also hier ein Oximhydrat vor, dessen Entstehung ebenso wie die der entsprechenden vom Pulegon herleitbaren Verbindung so gedeutet werden muss, dass in dem Benzyliden-bihydrocarvon gleichzeitig Sauerstoff durch NOH ersetzt und eine Aethylenbindung durch Wasseraddition gelöst wird.

V. Carvenon und Benzaldehyd.

Beim Zusammenbringen von Carvenon, Benzaldehyd und Natriumäthylat erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse, die ein sehr loses Additionsproduct des Carvenons zu enthalten scheint. Auch nach wochenlangem Stehen scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus jenem Producte fast alles Carvenon unverändert wieder ab.

Ganz andere Resultate erhält man bei Anwendung von Salzsäuregas als Condensationsmittel.

Eine Mischung von 5 g Carvenon und 7 g Benzaldehyd wurde unter guter Eiskühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Die Flüssigkeit nimmt eine fast schwarze Farbe an. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen an kühlem Orte ist die Masse so fest, dass man zur Gewinnung des Productes das Gefäss zertrümmern muss. Man zerreibt die Substanz zur Entfernung der Salzsäure mit Soda, wäscht mit Wasser aus, trocknet auf Thon und krystallisirt schliesslich aus Essigäther aus.

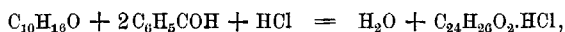
Man erhält so farblose Krystalle, die in Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich sind, sich beim Erhitzen oberhalb 175° braun färben und bei etwa 197° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,2691 g gaben 0,7427 CO₂ und 0,1712 H₂O.

0,1904 g „ 0,0778 AgCl.

	Berechnet für C ₂₄ H ₂₆ O ₂ .HCl	Gefunden
C	75,20	75,27
H	7,07	7,07
Cl	9,16	9,26

Der Reactionsverlauf hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:



das heisst, auch das Carvenon hat, wie das Tetrahydrocarvon, mit zwei Molekülen Benzaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser reagirt und gleichzeitig ist Salzsäure additionell aufgenommen worden.

Das Chlor in dieser Verbindung ist ziemlich fest gebunden und konnte durch Erwärmen mit verdünnten Natriumäthylatlösungen ohne weitergehende Zersetzung der Substanz nicht ganz abgespalten werden.

Dagegen wurde durch dreiviertelstündiges Erhitzen des Chlorids im Vacuum bis zum Schmelzen und darauf folgender Destillation ein Product erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol bei 170—171° schmolz und chlorfrei war.

0,2414 g gaben 0,7360 CO₂ und 0,1635 H₂O.

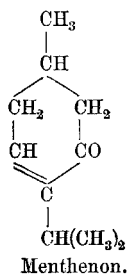
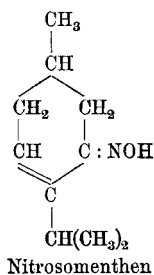
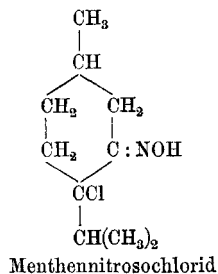
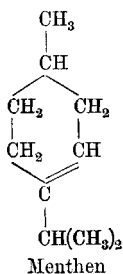
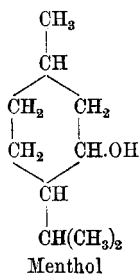
	Berechnet für C ₂₄ H ₂₆ O ₂	Gefunden
C	83,25	83,15
H	7,51	7,53

Aus dieser Verbindung durch Salzsäureaddition den Ausgangskörper wieder herzustellen, wollte aber nicht gelingen.

VI. Menthonon und Benzaldehyd⁵⁾.

Kremers hat zuerst gezeigt, dass aus Menthon, $C_{10}H_{18}$, ein Nitrosochlorid, $C_{10}H_{18}NOCl$, erhalten werden kann, welches durch Salzsäureentziehung in „Nitrosomenthon“, $C_{10}H_{16}NOH$, übergeht. Letzteres liefert beim Kochen mit Salzsäure ein mit Pulegon, Bihydrocarvon und Carvenon isomeres Keton $C_{10}H_{16}O$, welches ich mit dem Namen *Menthonon* bezeichnen möchte.

Für das Menthonon kommt nur eine Formel in Betracht, wenn man die Reactionsfolge seiner Bildung aus Menthol in üblicher Weise wie folgt auffasst:



Das zur Verwendung gelangende Menthonon zeigte folgende Eigenschaften⁶⁾:

Siedep. $95-97^\circ$ bei 12 mm Druck, $d = 0,919$, $n_D = 1,4733$ bei 20° , $M = 46,42$.

⁵⁾ Die Versuche mit Menthonon sind von Herrn H. Schulenberg ausgeführt worden.

⁶⁾ Kremers gibt an (Americ. chem. journ. **18**, 769): Siedep. 206° bis 208° , $d = 0,916$.

Zum Vergleiche stelle ich die physikalischen Eigenschaften einiger Ketone $C_{10}H_{16}O$ der Terpenreihe mit einer Aethylenbindung tabellarisch zusammen:

Verbindungen $C_{10}H_{16}O$	Siedepunkt	d	n_D	M
Bihydrocarvon	221—222°	0,927	1,4717	45,84
Carvenon	232—233°	0,927	1,4822	46,76
Isothujon	231—232°	0,927	1,4822	46,76
Carvotanacetone	228—229°	0,932	1,4793	46,27
Pulegon	221—222°	0,936	1,4846	46,51
Menthenon	206—208°	0,919	1,4733	46,42

Das Menthenon theilt also mit den meisten seiner Isomeren die abnorm hohe Molekularrefraction, die nur beim Bihydrocarvon normal [berechnet für $C_{10}H_{16}O$ | $M = 45,82$] gefunden wurde. Der niedrigere Siedepunkt und die geringere Dichte erklärt sich ausreichend aus seiner Zugehörigkeit zur Menthonreihe. Um so auffallender ist nun das ganz unerwartete Verhalten des Ketons zu Benzaldehyd:

10 g Menthenon und 7 g Benzaldehyd wurden in 25 cm absolutem Alkohol gelöst und unter Abkühlung und Umschütteln mit einer Auflösung von 2 g Natrium in 20 cm Alkohol versetzt. Die sich schnell dunkelroth färbende Flüssigkeit wurde in gut verschlossenem Gefässe einige Tage stehen gelassen. Nachdem der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden war, wurde ein Dampfstrom durch die Masse geblasen, der etwa die Hälfte des angewandten Menthenons unverändert mitführte. Der Destillationsrückstand wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine dunkel gefärbte, dickflüssige Masse zurück, die nach einiger Zeit erstarrte. Das mit etwas kaltem Alkohol gewaschene, abgepresste Product wurde mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in Form *hellgelber* feiner Nadeln erhalten; Schmelzp. 129—130°.

I. 0,1114 g gaben 0,3590 CO_2 und 0,0758 H_2O .

II. 0,1169 g „ 0,3760 CO_2 „ 0,0772 H_2O .

	Berechnet für $C_{24}H_{24}O$	Gefunden	
		I.	II.
C	87,78	87,89	87,72
H	7,33	7,56	7,38

Nach diesen Analysen ist es unzweifelhaft, dass in dem Producte nicht das erwartete Monobenzyliden-, sondern ein *Di-benzylidenmenthenon* vorliegt, welches nach der Gleichung



entstanden ist.

Wenn man Zinkstaub in die Eisessiglösung des Condensationsproductes einträgt, so entfärbt sich die gelbe Flüssigkeit. Nach Verlauf von einigen Stunden fällt auf Zusatz von Wasser eine weisse Verbindung aus, die nach mehrfachem Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser bei 72—75° schmolz.

0,0990 g gaben 0,3160 CO₂ und 0,0739 H₂O.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}O$	Gefunden
C	87,27	87,07
H	7,89	8,21

Unter den eingehaltenen Bedingungen ist also das Carbonyl des Ausgangsmaterials zur Alkoholgruppe reducirt worden.

VII. Condensation von Benzaldehyd mit Carvon und Eucarvon.

Ueber den Verlauf der Reaction ist schon früher⁷⁾ berichtet worden und hier nur noch einmal hervorzuheben, dass die Condensation leicht in alkalischer Flüssigkeit erfolgt, dass sie bei Anwendung von Carvon zu festen, aber schlecht charakterisirten Producten führt und dass das Eucarvon *zwei* verschiedene Producte liefert: das normale Benzylideneucarvon $C_{10}H_{12}O : CHC_6H_5$ und eine Verbindung, welche durch die Reaction von einem Molekül Eucarvon mit zwei Molekülen Benzaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser sich bildet.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1600 und diese Annalen **305**, 242, vierundvierzigste Abhandlung.

Stellt man ohne Rücksicht darauf, ob die betreffenden Körper durch Vermittelung von Salzsäure als condensirendem Agens durch Halogenverbindungen hindurch oder ob sie durch directe Condensation aus alkalischer Flüssigkeit erhalten wurden, die Formeln der Endproducte der Condensation von Benzaldehyd mit den verschiedenen vorstehend aufgeführten Ketonen zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

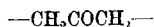
I. Menthon	$C_{10}H_{18}O + C_7H_6O - 1H_2O = C_{17}H_{23}O,$
II. Tetrahydrocarvon	$C_{10}H_{18}O + 2C_7H_6O - 1H_2O = C_{24}H_{28}O_2,$
III. Pulegon	$C_{10}H_{16}O + C_7H_6O - 1H_2O = C_{17}H_{20}O,$
IV. Dihydrocarvon	$C_{10}H_{16}O + C_7H_6O - 1H_2O = C_{17}H_{20}O,$
V. Carvenon	$C_{10}H_{16}O + 2C_7H_6O - 1H_2O = C_{24}H_{26}O_2,$
VI. Menthonon	$C_{10}H_{16}O + 2C_7H_6O - 2H_2O = C_{24}H_{24}O,$
VII. Eucarvon	$\left\{ \begin{array}{l} C_{10}H_{14}O + C_7H_6O - 1H_2O = C_{17}H_{18}O, \\ C_{10}H_{14}O + 2C_7H_6O - 1H_2O = C_{24}H_{24}O_2. \end{array} \right.$

Unter Berücksichtigung der Regeln, welche bisher für die Condensationsvorgänge zwischen Aldehyden und Ketonen als allgemein gültig angenommen wurden und bei Zugrundelegung der Constitutionsformeln, welche für die in Betracht kommenden Terpenone jetzt meist benutzt werden, muss man sagen, dass eine *normale* Condensation nur in drei Fällen beobachtet wurde: beim Menthon, Pulegon und Bihydrocarvon.

In diesen drei Ketonen steht im Kohlenstoffringe neben dem Carbonyl *ein* Methylen: entsprechend hat ein Molekül Aldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser in das Molekül eingegriffen.

Abweichend verhalten sich — in sehr bemerkenswerther Uebereinstimmung — Carvenon und Bihydrocarvenon (Tetrahydrocarvon). Beide condensiren sich mit zwei Molekülen Aldehyd unter Austritt von nur einem Molekül Wasser — eine Art der Condensation, wie sie sonst nur bei acyklischen Verbindungen beobachtet wurde. Diesem Verhalten schliesst sich das Eucarvon an, das zwei verschiedene Condensationsproducte zu geben vermag. (Vergl. die vorige Abhandlung.)

Die überraschendsten Resultate lieferte das Menthonon, dessen Condensationsbedingungen genau dieselben sein sollten, wie die des Menthons, das aber mit zwei Molekülen Aldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagirt und zwar unter Bildung eines Körpers, dessen physikalische Eigenschaften ganz mit denen übereinstimmen, welche den Verbindungen eigen zu sein pflegen, die aus Ketonen mit der Gruppierung



bei der Condensation mit zwei Molekülen Benzaldehyd resultiren.

Weitgehende Schlüsse wird man aus diesen noch wenig zahlreichen Beobachtungen nicht ziehen dürfen. In der vorigen Abhandlung ist bereits angedeutet, dass bei der Condensation ungesättigter Verbindungen mit Aldehyden vielleicht Zwischenproducte auftreten können, durch welche die Condensationsmöglichkeit vermehrt wird. Wenn man aber die beim Menthonon beobachtete Erscheinung erklären will, wird man schon jetzt vor die Alternative gestellt sein, entweder anzunehmen, dass die Constitution des Ketons eine ganz andere ist, als man bisher gefolgert hat, oder dass die Condensationsfähigkeit von Methylengruppen in cyklischen Ketonen nicht auf die dem Carbonyl direct benachbarten Gruppen beschränkt ist.

Die Herbeischaffung eines ausgedehnteren Beobachtungsmaterials, welches geeignet ist, diese Verhältnisse zu erklären, wird sehr erwünscht sein.

Einige Derivate des p-Aminophenols;

von *O. Hinsberg*.

(Eingelaufen am 25. Januar 1899.)

Die Entdeckung der antipyretischen Eigenschaften des Acetanilids durch Kahn und Hepp im Jahre 1886 gab der chemisch-physiologischen Forschung Veranlassung zur Herstellung und Prüfung einer Reihe von Derivaten dieses Körpers. Zu diesen