

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

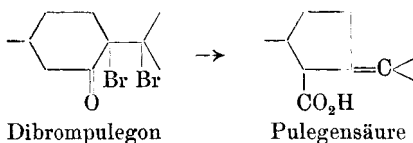
von *O. Wallach*.

[Abhandlung CXXIII.]

(Eingelaufen am 13. November 1916.)

Über das Verhalten zweifach gebromter hexacyclischer Ketone in Abhängigkeit von der Stellung der Bromatome.¹⁾

Als eine der interessantesten Umformungen in der Gruppe der alicyclischen Verbindungen, die den Übergang eines Ringsystems in ein anderes vermittelt, darf der oft besprochene leichte Übergang des Dibrompulegons



in Pulegensäure unter der Einwirkung von Alkali gelten, ein Vorgang, der nach seiner völligen Aufklärung uns ein Beispiel für zwei parallel sich abspielende Reaktionen bietet: Ringsprengung eines gebromten Ketons und erneute Ringschließung in anderem Sinne.²⁾

Diese recht glatt verlaufende Umformung ermangelte bisher nun der Analogien und doch sollte man, in An-

¹⁾ Die umfangreich angelegten systematischen Arbeiten, die den Inhalt dieser und der folgenden Abhandlungen bilden, erlitten vor vollkommener Durchführung bei Kriegsbeginn eine Unterbrechung. Sie wurden dann soweit wie tunlich druckfertig gemacht, aber in der Hoffnung zurückgehalten, daß meine Mitarbeiter bald in der Lage sein würden, die unter meiner Leitung begonnenen Untersuchungen wieder aufzunehmen und in geplanter Weise durchzuführen; da diese Erwartung sich nicht erfüllt hat, will ich die Veröffentlichung, trotz der noch unausgefüllten Lücken, die die Untersuchungen aufweisen, nicht länger aufschieben.

²⁾ Siehe Wallach, Terpene und Campher, Aufl. II, 366.

betracht der großen Reihe hexacyclischer Ketone, die uns jetzt für Untersuchungen zu Gebote stehen, annehmen, daß solche sich müßten auffinden lassen. Was über das Verhalten der mehrfach und namentlich der zweifach gebromten Cyclohexanone *bisher* sonst bekannt geworden ist, weist jedoch ausnahmslos auf einen ganz anderen Reaktionsverlauf als den angegebenen hin, nämlich darauf, das aus zweifach gebromten Ketonen unter Halogenwasserstoffaustritt *aromatische Verbindungen* entstehen. So sind eine ganze Reihe zweifach gebromter Cyclohexanone in *Phenole* übergeführt worden¹⁾, z. B. zweifach gebromte Menthanone in Thymol. Diese leicht verständliche Reaktion konnte neuerdings dahin variiert werden, daß man auf ihr eine Darstellungsmethode für *aromatische Kohlenwasserstoffe* aufbaute.²⁾ Geht man nämlich von einfach ungesättigten tertiären hydroaromatischen Alkoholen aus, addiert an diese Brom und kocht in Eisessiglösung, so spalten sich 2 Mol. Bromwasserstoff und Wasser ab und man erhält *Benzolkohlenwasserstoffe*. Z. B. liefert α -Terpineoldibromid p-Cymol, Sylvestroidibromid gibt m-Cymol usw.

Eine neue ausgedehnte systematische Untersuchung hat nun Klarheit darüber verschafft, daß der Verlauf der Reaktion zwischen zweifach gebromten Cyclohexanonen und Alkali teils von den Versuchsbedingungen abhängig ist (es ist durchaus nicht immer gleichgültig, ob alkoholische oder wäßrige Lösungen von Alkali zur Verwendung kommen) und daß er, bei Anwendung wäßriger Lösungen von Kali, deren Verwendung bei den Umsetzungen anderer halogenisierter Verbindungen schon so gute Dienste geleistet hat³⁾, ganz wesentlich durch die Stellung der Bromatome im Molekül bedingt wird. Man kann — ganz entsprechend dem Verlauf der Bildung von Pulegensäure

¹⁾ Siehe Wallach, Terpene und Campher, Aufl. II, 100.

²⁾ Siehe vorhergehende Abhandlung CXX und Göttinger Nachr. 1915, S. 6.

³⁾ Diese Annalen 350, 153 (1906) u. a. a. O.

aus Pulegon — die Sechsringketone in Fünfringverbindungen abwandeln, wenn man nur von Dibromketonen mit geeigneter Stellung der Bromatome ausgeht, die herzustellen sich wiederum als eine sehr einfache Aufgabe erwiesen hat. Auf diese Umformungen wird in der nächsten Abhandlung näher eingegangen werden.

Als erstes Ausgangsmaterial wurden, um die Vorgänge zu studieren, zwei leicht zugängliche Ketone gewählt, in denen man die Ersatzstelle der Wasserstoffatome durch Brom bequem variieren kann, nämlich das *Menthon* [Methyl-(1)-isopropyl-(4)-cyclohexanon-3] und das *Tetrahydrocarvon* [Carvomenthon = Methyl-(1)-isopropyl-(4)-cyclohexanon-2]. Dibromsubstitutionsprodukte dieser beiden Ketontypen kann man einerseits auf die Weise erhalten, daß man an die zugehörigen, bekannten, einfach ungesättigten Ketone Brom addiert, andererseits kann man zu besonderen Dibromderivaten gelangen, wenn man die gesättigten Ketone *direkt* bromiert. So kann man folgende *Dibrommenthone* gewinnen:

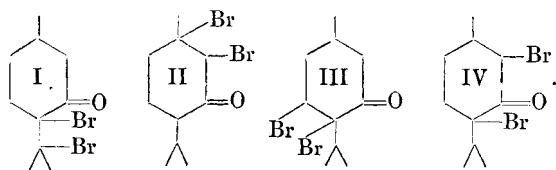
1. 4,8-Dibrommenthon (I) durch Addition von Brom zu Pulegon.

2. 1,2-Dibrommenthon (II) durch Addition von Brom zu Δ^1 -Menthenon-3.

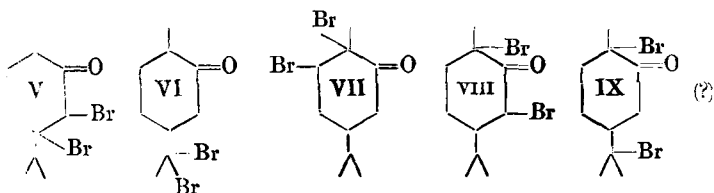
3. 4,5-Dibrommenthon (III) durch Addition von Brom zu Δ^4 -Menthenon-3.

4. 2,4-Dibrommenthon (IV) durch direktes Bromieren von Menthon. Daß man dabei dies Bromid erhält, ist im Verlauf der Untersuchung klar geworden (s. die folgende Abhandlung).

Man kennt also, vom Menthon abgeleitet, in Formelbildern ausgedrückt:



In der Carvomenthonreihe hat man zur Verfügung:



und zwar:

1. 3,4-Dibromcarvomenthon (V) durch Addition von Brom zu Carvenon,

2. 8,9-Dibromcarvomenthon (VI) durch Addition von Brom zu Dihydrocarvon.

3. 1,6-Dibromcarvomenthon (VII) durch Addition von Brom zu Carvotanaceton.

4. 1,3-Dibromcarvomenthon (VIII) durch direktes Bromieren von Carvomenthon. Auch die Konstitution dieses Bromids ergab sich während der Untersuchung.

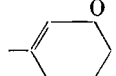
5. 1,8-Dibromcarvomenthon (?) (IX) durch Bromieren von Dihydrocarvon in Bromwasserstoff-Eisessig. Es ist aber auch möglich, daß in dieser Verbindung, in der ein Bromatom jedenfalls in Stellung 8 steht, das zweite Bromatom nicht die Stelle 1, sondern die Stelle 3 einnimmt.

Die aufgeführten isomeren Verbindungen, die zum Teil auch in ihren optisch differenten Modifikationen zur Untersuchung kamen, zeigen nun, je nach der Stellung der Bromatome, ein unterschiedenes Verhalten, wenn man sie mit *wäßrigem Alkali* digeriert.

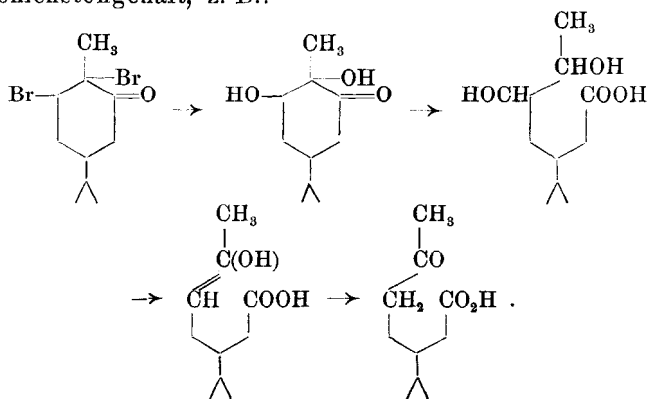
Was den beobachteten Verlauf der Reaktionen anbetrifft, so sollen folgende Hauptpunkte vorweg erörtert werden.

1. Ein ziemlich leichter Übergang zweifach gebromter Cyclohexanone in *Phenole* konnte unter dem Einfluß *wäßriger Kalilösungen* unter den gewählten Versuchsbedingungen in Fällen beobachtet werden, in denen die beiden Bromatome sich an eine dem Carbonyl benachbart stehende und *nicht durch einen Substituenten von jenem getrennte*

Äthylenbindung angelagert haben, wie es z. B. bei dem

Δ^1 -Methyl-(1)-cyclohexenon-3  und analogen Substanzen, wie den oben aufgeführten Verbindungen II (Bromanlagerungsprodukt aus Δ^1 -Menthenon-3) und V (aus Δ^3 -Menthenon-2 = Carvenon) zutrifft. Allerdings geht die Reaktion auch bei Verbindungen mit dieser Stellung der Bromatome keineswegs immer glatt im Sinne der Phenolbildung vor sich¹⁾, vielmehr wurde auch die Bildung verhältnismäßig beständiger *Monobromide* beobachtet.

2. Steht eine Äthylenbindung dem Carbonyl zwar benachbart, ist sie von diesem aber *durch einen Substituenten getrennt* (s. oben III, Dibromid aus Δ^4 -Menthenon-3 und VII, Carvotanacetondibromid), so findet bei der Behandlung mit Alkali sehr leicht *Ringsprengung* statt, unter Entstehung aliphatischer *Ketosäuren* mit gleichem Kohlenstoffgehalt, z. B.:



3. Stehen die Bromatome an Kern- und Seitenkette verteilt oder nur in der Seitenkette, so kann der Reaktionsverlauf ein verschiedener sein. Eine allgemeine

¹⁾ Es ist aber daran zu erinnern, daß die betreffenden Bromide ziemlich glatt Phenole liefern, wenn man sie mit Bromwasserstoff abspaltenden Agentien — wie Natriumacetat in Eisessiglösung oder organischen Basen — kocht.

Regel läßt sich für diese, so mannigfache Variationsmöglichkeiten bietenden Fälle nicht aufstellen. Es kann zum Austausch von Brom gegen Hydroxyl kommen, unter gleichzeitigem Austritt von 1 Mol. BrH (oder H_2O): dann entstehen ungesättigte *Ketole*, es können aber auch, wie das Beispiel des Pulegondibromids lehrt, komplizierte Vorgänge unter Ringveränderung sich abspielen.

4. Die interessantesten und, im Hinblick auf die eingangs angedeutete Hauptveranlassung für die Versuche, willkommensten Resultate wurden bei Dibromiden erhalten, in denen man eine Verteilung der Bromatome im Ring, *benachbart zum Carbonyl* anzunehmen hat. Aus diesen hexacyclischen Bromiden kann man — durch Zwischenprodukte hindurch — zu pentacyclischen Oxy-carbonsäuren gelangen.

Diese letzteren Vorgänge werden eingehender in der nächstfolgenden Abhandlung (CXXIV) Besprechung finden. In der nachstehenden sollen andere an einigen Beispielen bereits geprüfte Fälle erörtert werden. Gegenüber dem außerordentlich mannigfaltig sich für die Untersuchung bietenden Material ist das experimentell schon in Angriff genommene allerdings geringfügig. Die Zeitverhältnisse haben es unmöglich gemacht, den Arbeiten die beabsichtigte Ausdehnung zu geben und sie im einzelnen abzurunden. Trotzdem dürften die bisher gewonnenen Resultate schon verwertbar sein, wenn es sich darum handelt, in ungesättigten *hexacyclischen* Ketonen aus dem Verhalten ihrer Bromadditionsprodukte gegen Kali auf die Lage der Äthylenbindung bzw. die Stellung der Bromatome Schlüsse zu ziehen.

Neben die Frage, wie verschiedene Stellung der Bromatome in demselben, *hexacyclischen*, Ringsystem das Verhalten gegen Kali bestimmt, trat natürlich bald die weitere, wie andere halogenisierte Systeme sich unter entsprechenden Umständen verhalten.

Pentacyclische Ketone sind noch nicht zur Untersuchung gelangt, dagegen konnte im Tetrahydroeucarvon

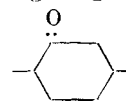
ein Siebenringssystem berücksichtigt werden. Von den dabei gewonnenen, ganz unerwarteten, aber noch nicht durchgearbeiteten Resultaten wird in Abhandlung CXXV die Rede sein. Die Untersuchung des einfachsten heptacyclischen Ketons, des Suberons, in entsprechender Richtung steht noch aus.

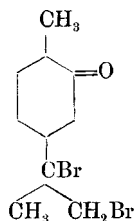
Nachdem festgestellt war, daß bei bestimmter Stellung zweier Bromatome zum Carbonyl in hexacyclischen Ketonen Neigung zur Ringöffnung unter erneuter Schließung zu einem Fünfringsystem vorhanden ist, lag es nah, zu prüfen, ob ein solcher Vorgang nicht auch bei *Mono-bromiden* mit geeigneter Stellung des Bromatoms sich würde auslösen lassen. Über einen in dieser Richtung angestellten Versuch wird in Abschnitt 6 berichtet. Systematisch konnte die Frage aber noch nicht in Angriff genommen werden.

1. Umsetzung der aus Dihydrocarvon erhältlichen Dibromide mit Kali.

(Mitbearbeitet von H. E. Woodman.)

Wie schon vor langer Zeit gezeigt wurde¹⁾, kann

man aus aktivem Dihydrocarvon  zwei ganz verschiedene Dibromide erhalten. Das eine entsteht durch direkte Addition von Brom an die Äthylenbindung und ist also *8,9-Dibrommenthanon-2*



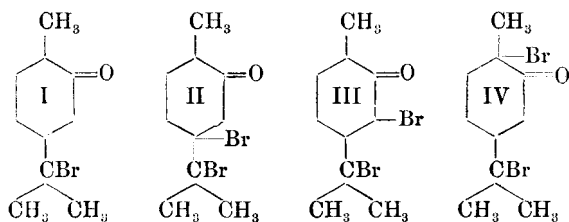
Diese Verbindung ist *flüssig*.

Löst man aber Dihydrocarvon in Eisessig-Bromwasserstoff und fügt dann zu der Lösung 1 Mol. Brom, so ent-

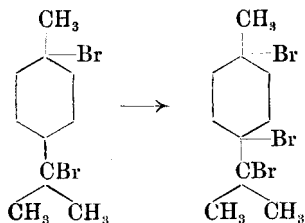
¹⁾ Diese Annalen 279, 389 (1894); 286, 127 (1895).

steht ein *krystallisiertes* Dibromid, das in der aktiven Modifikation bei 69–70°, in der racemisch inaktiven bei 96–97° schmilzt.

Die Konstitution dieser krystallisierten Dibromide ist noch nicht ganz sicher. Das allerdings darf nach aller Analogie angenommen werden, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen Dihydrocarvon Bromwasserstoff zunächst addiert und zwar in der Weise, daß das Brom an das C-Atom 8 tritt: Es bildet sich also Monobrom-(8)-menthanon-2 (I). Darauf wirkt dann Brom weiter substituierend ein. Dabei kommen 3 Fälle in Betracht. Das zweite Bromatom kann benachbart zum ersten an die Stelle 4 treten (II) oder benachbart zum Carbonyl an 3 (III) oder 1 (IV).

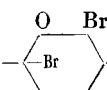


Anfangs habe ich die Formel II für die wahrscheinlichste gehalten, geleitet durch die Beobachtung, daß bei der weitergehenden Halogenisierung gebromter Kohlenwasserstoffe das Brom die benachbart zum schon vorhandenen Brom stehenden tertiär gebundenen Wasserstoffatome am leichtesten substituiert. So entsteht bekanntlich aus 1,8 Dibrommenthan (erhältlich durch Bromwasserstoffaddition an Limonen) beim Bromieren sehr glatt 1, 4, 8-Tribrommenthan:



Auf Grund der neueren Untersuchungen erscheint es aber wahrscheinlicher, daß der Einfluß des im Hydrobromdihydrocarvon enthaltenen Carbonyls den Eintritt des zweiten Bromatoms mehr beeinflußt als das schon eingetretene Bromatom. In diesem Fall würde dann aber das tertiäre Wasserstoffatom 1 wohl eher substituiert werden als 3 und die Formel IV gewinnt an Wahrscheinlichkeit gegenüber III. Die folgende, das Verhalten der Bromide gegen Kali studierende, leider noch nicht abgeschlossene Untersuchung sollte u. a. einen Beitrag zur Entscheidung der vorliegenden Konstitutionsfrage liefern.

Unter Hinweis auf die folgende Abhandlung sei hier schon bemerkt, daß ein *neues* krystallisiertes Dibrommenthanon-2, das in der aktiven Modifikation bei 80—81°, in der inaktiven bei 66—67° schmilzt, durch direktes Bromieren von Tetrahydrocarvon entsteht. Diese Ver-

bindung muß als 1,3-Dibrommenthanon-2  aufgefäßt werden und verhält sich gegen Kali völlig anders wie die aus Dihydrocarvon darstellbaren Isomeren (s. Abh. CXXIV).

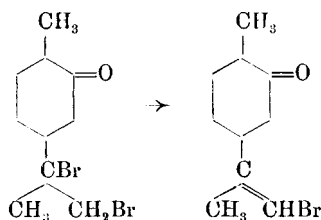
a) Verhalten des flüssigen Dihydrocarvondibromids (8,9-Dibrommenthanon-2) aus aktivem Dihydrocarvon gegen wäßriges Kali.

Aus 20 g Dihydrocarvon (aktiv) durch direkte Addition von Brom in Eisessiglösung dargestelltes Dibromid wurde nach gutem Auswaschen mit Wasser mit einer Auflösung von 23 g Kali in 1150 ccm Wasser 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die Flüssigkeit war nach dieser Zeit nur wenig gefärbt und ein schweres, noch bromhaltiges Öl befand sich unter der alkalischen Lauge, in der sich eine geringe Menge Carvacrol und etwas Carvenon vorfand. Die Entstehung dieser Verbindungen in Nebenreaktion ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in saurer Lösung Dihydrocarvon zum Übergang in

Carvenon neigt und daß Carvenondibromid (s. unten) mit Kali sehr leicht Carvacrol liefert.

Das als Hauptprodukt entstandene schwere Öl wurde mit Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und durch Vakuumdestillation zu reinigen gesucht. Dabei spaltete sich aber viel Bromwasserstoff unter Bildung von Carvacrol ab. Wurde das Rohprodukt mit Zink und Natronlauge behandelt, so erhielt man *Dihydrocarvon*, das durch Wasserdampf abgeblasen und durch Überführung in das Oxim (Schmelzp. 87—88°) und das Semicarbazon (Schmelzp. 188—190°) identifiziert wurde.

Dieser Versuch zeigt deutlich, daß jedenfalls ein Bromatom im angewandten Dibromid sehr fest gebunden ist und man darf wohl annehmen, daß die Reaktion sich wesentlich in folgendem Sinne abspielt:



*b) Verhalten des krystallisierten Dihydrocarvondibromids
(Schmelzp. 69—70°) gegen Kalilauge.*

Das in bekannter Weise durch Bromierung von l-Dihydrocarvon (aus d-Carvon) in Eisessig-Bromwasserstoff bereitete Präparat ist stark aktiv.

S = 1,0638; L (Äther) = 6,3030; $d_{20} = 0,7830$; $p = 14,44\%$;
t = 20°; l = 1; $\alpha = -21^{\circ}20'$;

$$[\alpha]_D = -188,65.$$

Aus 100 g aktivem Dihydrocarvon gewonnenes Dibromid wurde mit 5 Liter 2 prozentiger Kalilösung (etwa 3 Mol. entsprechend) 3 Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit war — im Gegensatz zu dem Versuch mit dem isomeren flüssigen Bromid — der größte Teil der Substanz in Lösung gegangen. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde durch

ein nasses Filter filtriert, eingeeengt, bis ein sich anfangs bemerklich machender Geruch nach Carvacrol verschwunden war und die wieder filtrierte Flüssigkeit dann nochmals mit Äther und schließlich mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl (Ausbeute etwa 50 Proz. vom angewandten Dihydrocarvon), das im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Es wurden zunächst zwei Fraktionen aufgefangen:

1. Bis 160°; 2. über 160° unter 16 mm. Die zweite Fraktion erwies sich als noch stark bromhaltig und wurde zurückgestellt. Die erste Fraktion stellte schon nach zweimaliger Rektifikation ihren Siedepunkt bei 140° unter 16 mm ein und war bromfrei.

I. 0,1600 g gaben 0,4184 CO₂ und 0,1390 H₂O.

II. 0,1384 g „ 0,3625 CO₂ „ 0,1197 H₂O.

| | Ber. für | | Gef. | |
|---|--|--|-------|-------|
| | C ₁₀ H ₁₆ O ₂ | | I | II |
| C | 71,40 | | 71,32 | 71,43 |
| H | 9,50 | | 9,65 | 9,61 |

Die Substanz hat also die Zusammensetzung C₁₀H₁₆O₂, sie ist *ungesättigt*, was sowohl durch ihr Verhalten gegen Permanganat als auch durch die physikalischen Eigenschaften angezeigt wird, die auf das Vorliegen eines einfach *ungesättigten Oxyketons* hinweisen. Es wurde gefunden:

$d_{20} = 1,0285$; $n_D = 1,4917$.

| | Ber. für | | Gef. |
|---|--------------------------------------|---|-------|
| | C ₁₀ H ₁₆ O.OH | C ₁₀ H ₁₄ (OH) ₂ | |
| M | 47,34 | 48,28 | 48,10 |

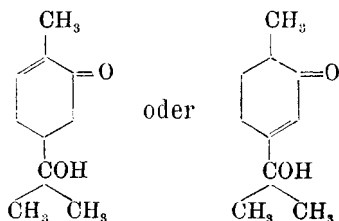
Die Verbindung gab ein *Semicarbazon*, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methyloalkohol bei 123—124° lag.

0,1844 g gaben 0,3964 CO₂ und 0,1432 H₂O.

| | Ber. für C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O ₂ | | Gef. |
|---|--|-------|------|
| | C | 58,70 | |
| H | 8,44 | 8,63 | |

Das Oxyketon ist mit wenig Wasser mischbar, *mit Wasserdampf nicht merklich flüchtig*, reduziert Silberlösungen.

Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, zersetzt es sich unter Bildung von Carvacrol. Bei längerem Aufbewahren beginnt es zu krystallisieren. Die Molekularrefraktion deutet darauf hin, daß die Verbindung eine zum Carbonyl benachbart stehende Doppelbindung enthält. Ob etwa eine der Verbindungen



vorliegt, wie solche aus den oben formulierten Dibromiden IV oder III entstehen könnten, das zu entscheiden muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

2. Verhalten von Carvenondibromid gegen 2 prozentiges Kali.

Aus 20 g Carvenon hergestelltes öliges Dibromid¹⁾ wurde mit 15 g Kali, gelöst in 730 ccm Wasser, 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Der größte Teil war in Lösung gegangen. Die filtrierte Lösung schied nach dem Ansäuern ein Öl aus, das ausgeäthert wurde. Siedepunkt unter 15 mm 120—125°. Ein geringer, in dem Produkt noch vorhandener Bromgehalt konnte durch Aufnehmen des Öls in Natronlauge und Erwärmen mit etwas Zink entfernt werden. Die nach entsprechender Behandlung wieder gewonnene Substanz erwies sich als *Carvacrol*, Siedepunkt 235°.

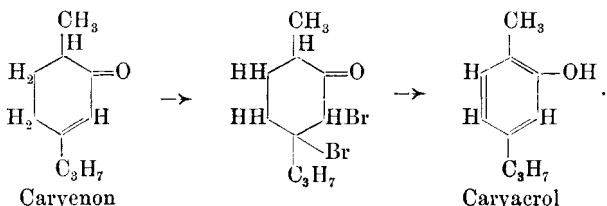
0,1334 g gaben 0,3920 CO₂ und 0,1138 H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₄ O | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 80,00 | 80,14 |
| H | 9,33 | 9,47 |

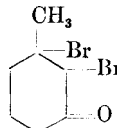
Die in diesem Fall sehr leicht und glatt sich voll-

¹⁾ Diese *Annalen* **286**, 128 (1895).

ziehende Bildung des Phenols aus Carvenon wird durch das Schema verdeutlicht:



3. Verhalten des 1,2-Dibrom-methyl-(1)-cyclohexanons-3 gegen Kali.

Das Bromid , das man aus dem nach

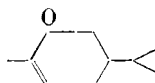
Knoevenagels Vorschrift¹⁾ dargestellten Δ^1 -Methyl(1)-cyclohexenon-3 erhalten kann und in dem die Bromverteilung im Molekül ähnlich wie beim Carvenondibromid ist, geht schon nach wenigen Stunden vollkommen in Lösung, wenn man es mit 2prozentiger Kalilauge schüttelt. Es entsteht dabei ein Phenol, das durch Überführung in sein bei 81—82° schmelzendes Tribromid als *m*-Kresol identifiziert wurde.

Dies Resultat der leichten Phenolbildung war zu erwarten, da Knoevenagel beobachtet hat, daß das angewandte Bromid schon für sich bei Zimmertemperatur Bromwasserstoff abspaltet, um in *m*-Kresol überzugehen.

4. Umsetzung von Carvotanacetondibromid [Dibrom(1,6)-menthanon-2] mit Kalilauge.

(Mitbearbeitet von *H. E. Woodman* und *W. Jessen*.)

Das zum Ausgangsmaterial dienende Carvotanaceton

(Δ^6 -Menthenon-2)  kann nach verschiedenen

¹⁾ Diese Annalen 281, 98 (1894)

Methoden gewonnen werden: aus Thujon¹⁾, aus Phellandren²⁾, aus Carvonmonobromhydrat³⁾, durch Reduktion von Carvoxim⁴⁾, oder, vielleicht am bequemsten, aus Monobromcarvomenthon⁵⁾ durch Bromwasserstoffabspaltung. Stets hat vor Benutzung zu den folgenden Versuchen, (zu denen bisher nur *aktives* Material zur Verwendung kam) eine Reinigung des Ketons durch das Semicarbazon hindurch zu erfolgen.

20 g d-Carvotanacetone werden in 100 ccm Eisessig gelöst, tropfenweise 6,9 ccm Brom in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit gegeben, das Produkt wird dann in Eiswasser gegossen, mit Soda gewaschen, abgehoben, mit einer Auflösung von 22 g Kali in 1100 ccm Wasser im Kupfergefäß 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und zuletzt noch 1—2 Stunden bei 100° geschüttelt. Das Bromid geht bei diesem Verfahren fast vollständig in Lösung, und Wasserdampf führt aus dem so dargestellten Produkt nur etwas unverändertes Carvotanacetone über. Die Hauptreaktionsmasse bleibt in dem alkalischen, rotbraun gefärbten Rückstand. Dieser wurde filtriert und mit Äther und mit Chloroform ausgeschüttelt. Diese Lösungsmittel nehmen nur geringe Mengen (etwas bromhaltiger) Substanz auf. Das Vorhandensein eines Ketoalkohols oder Ketoglykols konnte nicht nachgewiesen werden, auch dann nicht, wenn die Reaktion ohne jede Anwendung von Wärme durch mehrtägiges Schütteln zu Ende gebracht wurde.

Das Hauptprodukt der Umsetzung besteht aus einer Säure $C_{10}H_{18}O_3$, die infolge von Ringsprengung aus dem 1,6-Dibromid des cyclischen Ketons sich bildet und, wie aus den folgenden Formelbildern leicht verständlich wird, mit *δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure* identisch ist:

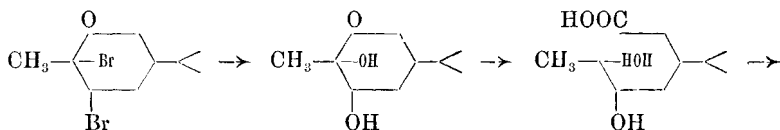
¹⁾ Diese Annalen **275**, 183 (1893); **279**, 385 (1894); **336**, 38 (1904).

²⁾ Diese Annalen **336**, 30 (1904).

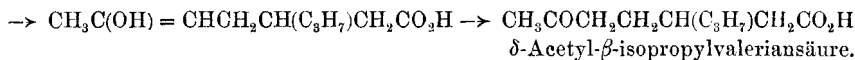
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1924 (1901).

⁴⁾ Diese Annalen **403**, 73 (1914).

⁵⁾ Siehe Abhandlung CXXIV.



Carvotanacetondibromid



Die Isolierung der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ erfolgt, indem man die alkalische Reaktionsflüssigkeit ansäuert, ausäthert, den Äther abdestilliert und den Rückstand entweder direkt an Semicarbazid bindet, oder vorher im guten Vakuum destilliert. Das Rohprodukt ging bei 3 mm zwischen 220—240° über.¹⁾

Das *Semicarbazon* entsteht leicht aus essigsaurer Lösung und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 158—159°.

0,1333 g gaben 0,2662 CO_2 und 0,1053 H_2O .

| | Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$ | Gef. |
|---|---|-------|
| C | 54,28 | 54,46 |
| H | 8,70 | 8,84 |

Die Ketosäure setzt sich auch leicht mit Hydroxylamin zu einer *Oximsäure* um, die beim Krystallisieren aus Methylalkohol unscharf bei 60—63° schmolz und bei weiterem Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin den Schmelzpunkt erhöhte (bis 87—89°).

0,1339 g gaben 0,2918 CO_2 und 0,1144 H_2O .

| | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2:\text{NOH}$ | Gef. |
|---|--|-------|
| C | 59,70 | 59,42 |
| H | 9,45 | 9,49 |

Die *freie* aktive Ketosäure wurde durch Erwärmen des bei 158° schmelzendem Semicarbazons mit Schwefelsäure (1 : 3) auf 40—50° gewonnen und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

¹⁾ Aus dem Destillat scheiden sich in kleiner Menge Krystallnadeln vom Schmelzp. 183—185° aus, die noch nicht untersucht sind.

Analyse des aus der reinen Säure dargestellten *Silbersalzes*:
0,1550 g gaben 0,0572 Ag.

| | | |
|----|------------------------------|-------|
| | Ber. für $C_{10}H_{17}O_3Ag$ | Gef. |
| Ag | 36,82 | 36,90 |

Die freie Ketosäure erstarrte beim Abkühlen in einer Kältemischung, schmilzt aber schon bei sehr niedriger Temperatur wieder. Bei der Oxydation mit Hypobromit gab sie eine unscharf bei 77—79° schmelzende *Isopropyladipinsäure*.

Sowohl die *aktive* als auch die *inaktive* δ -*Acetyl- β -isopropylvaleriansäure* ist nun schon bekannt und konnte zum Vergleich herangezogen werden.

Die *optisch aktive* Ketosäure hat vor einiger Zeit auf meine Veranlassung Herr Frederick Challenger¹⁾ durch Oxydation von aktivem Tetrahydrocarvon dargestellt. Er fand den Schmelzpunkt der Semicarbazonsäure bei 155—156°, der *Oximsäure* bei 63—63,5°. Beim Abbau mit Hypobromit entstand eine *aktive* β -*Isopropyladipinsäure* von nicht einheitlichem Schmelzpunkt, der sich bei fünfmaligem Umkrystallisieren der Säure auf 86—88° heraufbringen ließ. Dies Präparat war rechtsdrehend, dagegen wurde aus den Mutterlaugen niedriger (65—67°) schmelzende Säure gewonnen, die kaum mehr Aktivität zeigte. Bei der Oxydation der optisch aktiven Ketosäure findet also augenscheinlich partielle Racemisierung statt.

Daß die durch Oxydation von aktivem *Tetrahydrocarvon* einerseits und aus aktivem *Carvotanacetondibromid* andererseits gewonnenen Ketosäuren $C_{10}H_{18}O_3$ identisch sind, unterliegt nach dem Angeführten keinem Zweifel.

Es wurde die Gelegenheit benutzt, die aktiven und inaktiven Modifikationen der in Betracht kommenden Verbindungen zu vergleichen, um in Zukunft Identifizierungen zu erleichtern.

Die *inaktive* Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ ist zuerst von v. Baeyer²⁾ durch Oxydation von inaktivem Carvomenthon dargestellt, dann von Wallach und Fresenius

¹⁾ Inaugural-Diss. Göttingen 1912; 21, 38.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 31 (1896); 32, 3629 (1899).

und Köhler¹⁾ aus demselben Ausgangsmaterial und kürzlich von Wallach und Challenger²⁾ durch Reduktion der β -Thujaketosäure. Die freie inaktive Säure erstarrt leicht und schmilzt bei 39—40°. Ihre Semicarbazonsäure ist nicht einheitlich (angegebene Schmelzpunkte 137—138°, 140°, 151—152°), für die Oximsäure wurde 75—78° gefunden.

Die durch Abbau der Ketosäure gewinnbare β -Isopropyladipinsäure krystallisiert schlecht und schmilzt bei 75—76°.

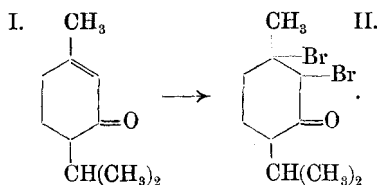
Übersichtlich zusammengestellt, ergeben sich demnach für die Schmelzpunkte der aktiven und inaktiven Modifikationen der besprochenen Verbindungen folgende Differenzen:

| | aktiv | inaktiv |
|---|---------------------------------|--------------------------|
| Freie Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ | sehr niedrig | 39—40° |
| Semicarbazonsäure $C_{10}H_{18}O_3 \cdot NHCONH_2$ | 158—159° | } 137—138° } 151—152° |
| Oximsäure $C_{10}H_{18}O_2NOH$ | 61—63° (87—89°) | |
| β -Isopropyladipinsäure $C_9H_{16}O_4$ | 77—79° (unscharf) oder höher | 75—76° |

5. Verhalten des 1,2-Dibrommenthons-3 gegen Kali.

(Mitbearbeitet von Adolf Hallstein.)

Durch die Addition von Brom zum Δ^1 -Menthenon-3 (I) muß man erwarten, zum 1,2-Dibrommenthanon (II) zu gelangen:



Zur Verwirklichung des Vorgangs wurden 10 g Δ^1 -Menthenon-3, das ich der Freundlichkeit der Firma

¹⁾ Diese Annalen 323, 330 (1902); 339, 112 (1905).

²⁾ Diese Annalen 381, 83 (1911).

Schimmel & Co. verdanke, in 40 ccm Eisessig gelöst und in die durch Eis gut gekühlte Flüssigkeit unter gutem Schütteln ziemlich schnell 12,6 g Brom (1 Mol.) eingetragen. Das Brom wird sofort aufgenommen. Wird nun die goldgelb gefärbte Lösung mit Eiswasser versetzt, so fällt das entstandene Bromid als gelbes, schweres Öl aus, das durch Schütteln mit Wasser und dann mit 80 ccm 2prozentiger Kalilauge von anhaftender Essigsäure befreit wird. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Operationen müssen aber schnell und ohne Unterbrechung durchgeführt werden, sonst entstehen dunkel gefärbte Produkte. Es ist daher auch ratsam, nicht mehr als 20 g Keton auf einmal zu bromieren.

Monobrommenthenon-3, $C_{10}H_{15}BrO$.

Wird das obenbeschriebene Dibromid mit so viel 2prozentiger Kalilauge geschüttelt als nötig ist, um alles Brom zu binden, so entsteht nach längerer Zeit (16—20 Stunden) ein *Monobromid*, das *bei richtig geleiteten Operationen* zum Teil erstarrt. Die Ausbeute an dem festen Produkt beträgt nach dem Abpressen auf Ton 33 bis 45 Proz. Bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser (unter Abkühlung) erhält man bei 42—43° schmelzende Krystalle. Im Vakuum destilliert das Produkt unter teilweiser Zersetzung. Mit Wasserdampf ist es schwer flüchtig.

| | | | | | | | |
|------|----------|-------|--------|-----------------|-----|--------|-------------------|
| I. | 0,2441 g | gaben | 0,4646 | CO ₂ | und | 0,1424 | H ₂ O. |
| II. | 0,2445 g | „ | 0,4646 | CO ₂ | „ | 0,1432 | H ₂ O. |
| III. | 0,1384 g | „ | 0,1152 | AgBr. | | | |
| IV. | 0,1289 g | „ | 0,1068 | AgBr. | | | |
| V. | 0,2197 g | „ | 0,1800 | AgBr. | | | |
| VI. | 0,2249 g | „ | 0,1855 | AgBr. | | | |

| | Ber. für | Gef. | | | | | |
|----|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | $C_{10}H_{15}BrO$ | I | II | III | IV | V | VI |
| C | 51,94 | 51,91 | 51,89 | — | — | — | — |
| H | 6,54 | 6,53 | 6,55 | — | — | — | — |
| Br | 34,59 | — | — | 35,42 | 35,85 | 34,86 | 35,10 |

Die verhältnismäßig geringe Ausbeute an dem Mono-

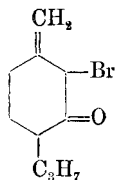
bromid zeigte, daß daneben noch andere Produkte entstanden sein müssen. In der alkalischen Lösung läßt sich in der Tat das Vorhandensein von *Thymol* nachweisen, dem auch gebromtes *Thymol* beigemischt zu sein scheint.

Die leichte *Überführbarkeit des einfach gebromten Ketons in Thymol* läßt sich nun besser durch folgende Versuche demonstrieren.

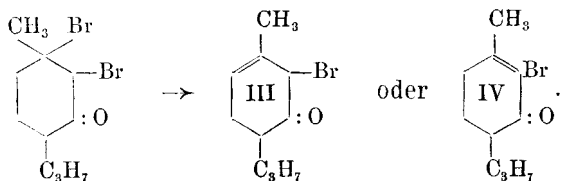
Beim Erwärmen des *Monobromids für sich* tritt stürmische Bromwasserstoffentwicklung auf. Das rückständige Produkt wurde mit überschüssiger Natronlauge digeriert, um in Alkali unlösliche flüchtige Verbindungen zu entfernen, Wasserdampf hindurch geleitet, der Rückstand angesäuert und wieder der Dampfdestillation unterworfen. Es ging ein Öl von starkem *Thymolgeruch* über, das beim Animpfen mit *Thymol* zu würfelförmigen Krystallen erstarrte. Schmelzp. $51,5^{\circ}$

Ebenso erhält man *Thymol*, wenn man das *Monobromketon* mit *Natriummethylat* erwärmt und das erhaltene Reaktionsprodukt entsprechend aufarbeitet. Schmelzpunkt des erhaltenen *Thymols* nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin $51-52^{\circ}$. Nach der Bildungsweise und dem eben besprochenen Verhalten sollte man annehmen, daß man es in dem Monobromid mit einem Δ^6 -Brom-2-menthenon-3 (III) oder Δ^1 -Brom-2-menthenon-3 (IV) zu tun hat¹⁾, wobei Form. IV wahrscheinlicher ist.

¹⁾ Auch die Formel einer Methenverbindung



wäre in Betracht zu ziehen, sie ist aber ebensowenig geeignet, die weiter unten besprochenen Erscheinungen zu erklären.



Auffallend ist aber, daß das Monobromid nur sehr schwer Brom aufnimmt, selbst in Eisessiglösung. Beim Bromieren in ätherisch-alkoholischer Lösung (5 g Bromketon, 50 ccm Äther, 1 ccm Alkohol) war erst nach 16 Stunden das Brom ganz verbraucht. Beim Verdunsten der Flüssigkeit wurden campherartig riechende Krystalle erhalten, die bei 76° schmolzen und die noch nicht näher untersucht sind, deren Analyse aber bewies, daß sie viel weniger Brom enthalten als einem Tribromid entsprechen würde, der ermittelte Bromgehalt stimmt viel besser auf ein Dibromid (Dibromthymol?)

I. 0,1094 g gaben 0,1288 AgBr.

II. 0,1230 g „ 0,1454 AgBr.

| | Ber. für | | Gef. | |
|----|---------------------|---------------------|-------|-------|
| | $C_{10}H_{15}OBr_3$ | $C_{10}H_{14}Br_2O$ | I | II |
| Br | 61,34 | 51,61 | 50,10 | 50,30 |

Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß das Monobromid keine Äthylenbindung, sondern eine Diagonalbindung enthält. Unter der Annahme, daß doch eine Äthylenbindung vorliegt, wurde, um deren Lage und damit auch die Stellung des Bromatoms zu ermitteln, das Monobromid der Behandlung mit Permanganat unterworfen, dabei ergaben sich aber unerwartete Resultate, die sich unter Annahme der obigen Formeln III oder IV nicht deuten lassen.

Sei es, daß die oben gegebene Formel III oder IV zutrifft, sollte man nämlich unter dem Einfluß des Oxydationsmittels die Entstehung einer Ketosäure oder Dicarbonsäure mit *geringerem* Kohlenstoffgehalt erwarten. Dem entsprach der Versuch nicht. 5 g des Monobromketons wurden mit 230 ccm 3 prozentiger Permanganatlösung (berechnet auf 3 Atome O) und 30 ccm Sodalösung versetzt

und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach etwa eintägiger Einwirkung war alles Permanganat verbraucht. Nun wurde vom ausgeschiedenen Manganschlamm abfiltriert, dieser einige Male mit kochendem Wasser ausgezogen, das Filtrat zur Trockene gedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. In den in Alkohol unlöslichen Salzen ließ sich das Vorhandensein von *Oxalsäure* nachweisen. Der alkoholische Extrakt bildete nach dem Eindampfen eine zähe Masse, die in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert wurde. Es fiel ein Gemenge flüchtiger Fettsäuren und einer festen Säure aus. Die ersteren wurden durch Wasserdampf abgeblasen. Die nicht flüchtige Säure wurde ausgeäthert, durch das Ammoniaksalz gereinigt und von gefärbten Stoffen durch Kochen in alkoholischer Lösung mit frisch geglühter Tierkohle möglichst befreit und schließlich nach dem Abpressen auf Ton aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die so gereinigte Säure schmolz bei 105—106°. Die Analyse der freien Säure und ihres Silbersalzes führen zu der Formel $C_{10}H_{14}O_3$ für die Säure.

| | | | | | | |
|-----|----------|-------|-------------------|-----|---------------|-------|
| I. | 0,1623 g | gaben | 0,3918 CO_2 | und | 0,1130 H_2O | |
| II. | 0,1652 g | „ | 0,3980 CO_2 | „ | 0,1133 H_2O | |
| | | | Ber. für | | Gef. | |
| | | | $C_{10}H_{14}O_3$ | | I | II |
| C | | | 65,89 | | 65,84 | 65,71 |
| H | | | 7,75 | | 7,79 | 7,68 |

Silbersalz:

| | | | | | | | |
|------|----------|-------|---------------|-----|---------------|-----|------------|
| I. | 0,1314 g | gaben | 0,1989 CO_2 | und | 0,0536 H_2O | und | 0,0491 Ag. |
| II. | 0,1212 g | „ | 0,1840 CO_2 | „ | 0,0485 H_2O | „ | 0,0452 Ag. |
| III. | 0,1111 g | „ | 0,1690 CO_2 | „ | 0,0478 H_2O | „ | 0,0417 Ag. |
| IV. | 0,1099 g | „ | 0,0411 Ag. | | | | |
| V. | 0,1138 g | „ | 0,0424 Ag. | | | | |

| | | | | | | | | |
|----|--|--|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | Ber. für | | | | Gef. | |
| | | | $C_{10}H_{13}O_3Ag$ | I | II | III | IV | V |
| C | | | 41,53 | 41,28 | 41,41 | 41,31 | — | — |
| H | | | 4,53 | 4,56 | 4,48 | 4,79 | — | — |
| Ag | | | 37,33 | 37,36 | 37,29 | 37,38 | 37,39 | 37,26 |

Die Säure erwies sich als *Ketosäure* infolge Bildung eines bei 225° schmelzenden *Semicarbazons*.

Die Analyse der zweimal aus heißem Methylalkohol umkrystallisierten Substanz ergab:

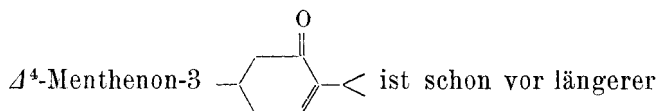
- I. 0,1608 g gaben 0,3245 CO₂ und 0,1070 H₂O.
 II. 0,1130 g „ 0,2290 CO₂ „ 0,0757 H₂O,
 III. 0,1314 g „ 20,6 ccm N bei 16° und 740 mm Druck.

| | Ber. für | Gef. | | |
|---|---|-------|-------|-------|
| | C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O ₃ | I | II | III |
| C | 55,19 | 55,21 | 55,27 | — |
| H | 7,17 | 7,47 | 7,50 | — |
| N | 17,57 | — | — | 17,78 |

Aus keiner der oben für das Monobromid als möglich angenommenen Formeln vermag man in einfacher Weise die Entstehung einer ungesättigten *Ketosäure* abzuleiten, wenn man Ringsprengung an Stelle der als vorhanden vorausgesetzten Äthylenbindung annimmt. Es muß sich also um andersartige Vorgänge handeln. Die zu deren Aufklärung unternommenen Arbeiten mußten infolge der inzwischen eingetretenen Verhältnisse abgebrochen werden. Die zwecks vorläufiger Orientierung in Angriff genommenen Versuche haben zwar zu neuen Umformungen, aber noch nicht zu einer Klärung des Reaktionsverlaufs geführt, so daß auf deren Wiedergabe zurzeit verzichtet werden soll.

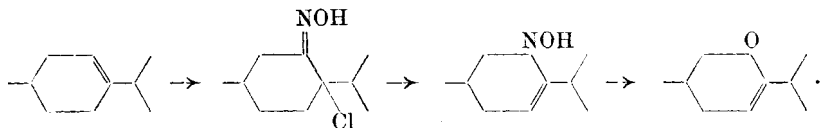
6. Verhalten des 4,5-Dibrommenthanons-3 gegen Kali.

(Mitbearbeitet von *Emma Grote*.)



Zeit von Wallach und Steindorff¹⁾ über das Nitroschlorid des Δ^3 -Menthens und zwar durch Hydrolyse des aus letzterem erhältlichen krystallisierten Δ^4 -Menthenonoxims bereitet worden:

¹⁾ Göttinger Nachr. 1903, 230; diese Annalen 362, 276 (1908).



Das auf diese Weise dargestellte *Menthenon* lieferte bei der Addition von Brom ein leicht zum Erstarren zu bringendes, bei 36° schmelzendes *Dibromid*.¹⁾

Wurde nun das krystallisierte Dibromid mit 2 prozentiger Kalilauge geschüttelt, so ließ sich die Entstehung einer *Ketosäure* von gleichem Kohlenstoffgehalt nachweisen. Die in üblicher Weise isolierte Säure wurde durch das *Semicarbazon* hindurch gereinigt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei schnellem Erhitzen bei 164—166°, bei langsamem bei 161—163° schmolz. Ein Teil der Säure wurde in das *Silbersalz* verwandelt.

0,1105 g gaben 0,1653 CO₂ und 0,0542 H₂O.

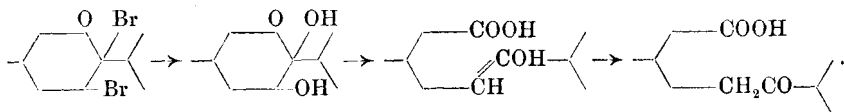
0,0875 g „ 0,0318 Ag.

0,0924 g „ 0,0396 Ag.

Ber. für C₁₀H₁₇O₃Ag

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₇ O ₃ Ag | Gef. | | |
|----|--|-------|-------|-------|
| C | 40,95 | 40,80 | — | — |
| H | 5,84 | 5,62 | — | — |
| Ag | 36,80 | — | 36,34 | 36,20 |

Daraus darf man auf folgenden Verlauf der Umwandlung schließen:



Die Gewinnung von Δ^4 -Menthenon-3 aus Menthenon ist ziemlich umständlich, zumal die Darstellung eines, ein krystallisiertes Nitrosochlorid in guter Ausbeute liefernden *Menthens* nur unter bestimmten Bedingungen gelingt. Auch die optischen Eigenschaften dieser Präparate sind nicht konstant.²⁾

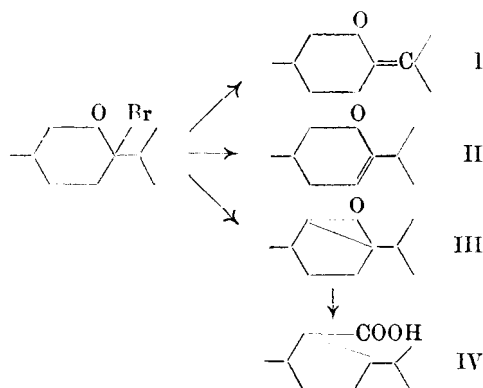
Es ist daher versucht worden, zu Δ^4 -Menthenon-3

¹⁾ Göttinger Nachr. 1903, 230; diese Annalen 362, 276 (1908).

²⁾ Diese Annalen 397, 212 (1913).

auf einfacherem Wege zu kommen und zwar auf Grundlage der Beobachtung, daß man beim Bromieren von Menthon zunächst zu einem Brom-4-menthon-3 gelangt, das durch Bromwasserstoffabspaltung in Δ^4 -Menthenon-3 übergeführt werden kann.¹⁾ Je nachdem man von *aktivem* oder *inaktivem* Menthon ausgeht, sollte man dann auch zu den physikalisch Isomeren des ungesättigten Ketons gelangen.

Brom(4)-menthon-3 kann (wenn man von der Möglichkeit des Auftretens von Diagonalbindungen absieht) nach 2 Richtungen Bromwasserstoff verlieren, nämlich unter Entstehung von *Pulegon* (I) oder Δ^4 -*Menthenon* (II):



Ist Neigung zur Entstehung einer Diagonalbindung und gleichzeitig von Hydrolyse vorhanden, so wird unter intermediärer Bildung von (III) das Auftreten einer gesättigten pentacyclischen Monocarbonsäure (IV) zu erwarten sein. Auf etwaige Auslösung der Reaktion in letzterem Sinne war die Aufmerksamkeit um so mehr zu richten, als sie nach den in der folgenden Abhandlung besprochenen (an Dibromketonen studierten) Vorgängen recht wahrscheinlich geworden war, außerdem kürzlich Favorsky²⁾ die Beobachtung der Entstehung von Pentancarbonsäure aus Monobromcyclohexanon gemacht hat.

¹⁾ Siehe diesbezüglich auch Abh. CXXIV.

²⁾ Zentralbl. 1915, I, 984.

Nichtsdestoweniger hat sich herausgestellt, daß unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen die Entstehung einer pentacyclischen Monocarbonsäure höchstens als ganz geringfügige Nebenreaktion eintritt. Es ist u. a. so verfahren, daß Monobrommenthon mit Kali bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und das Reaktionsprodukt, in dem Oxy(4)-menthon enthalten sein sollte, mit Kali auf 140° erhitzt wurde. Unter diesen Bedingungen, unter denen bei Anwendung von Dibrommenthon pentacyclische Verbindungen entstehen (s. Abh. CXXIV), konnte aber überhaupt nur eine sehr geringe Menge Säure herausgearbeitet werden, von der ein Teil sich als unzweifelhaft ungesättigt erwies, also wohl aus Fettsäure bestand, die bei Öffnung des Menthonrings infolge von Hydrolyse ja leicht wird auftreten können. Die Frage, ob wirklich gesättigte pentacyclische Carbonsäure entstanden war, bleibt noch offen.

Die Hauptrichtung der Reaktion bei Behandlung von Monobrommenthon mit Bromwasserstoff abspaltenden Mitteln verläuft scheinbar dahin, daß *Δ⁴-Menthenon-3* gebildet wird. Allerdings läßt die Ausbeute, bezogen auf die angewandte Menthonmenge, recht zu wünschen übrig. Das liegt zunächst daran, daß die Herstellung von einheitlichem *Monobrommenthon* nicht ganz einfach ist, da einmal entstandenes monohalogenisiertes Keton entsprechend dazu neigt, Brom aufzunehmen, wie Menthon selbst. Auch bei vorsichtiger Bromierung entsteht daher neben Monobrommenthon *stets Dibrommenthon*. Man ist daher auf die Vakuumdestillation angewiesen, um für das Studium der Umsetzungen einigermaßen brauchbares Monobrommenthon zu erhalten. Durch Entstehung von anderen Produkten wird aber eben die Ausbeute an dem gewünschten Menthenon sehr beeinträchtigt.

Auch die Qualität des auf diesem Wege dargestellten *Δ⁴-Menthenons* war nicht befriedigend. Denn weder wenn von aktivem, noch wenn von inaktivem Menthon für Herstellung des ungesättigten Ketons ausgegangen wurde,

geling es, in genügender Ausbeute daraus ein reines, krystallisiertes Bromadditionsprodukt zu erhalten, wie ein solches aus Δ^4 -Menthenon-3, das aus Menthen abgeleitet wurde, leicht entsteht (s. o.).

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von O. Wallach.

[Abhandlung CXXIV.]

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 13. November 1916.)

Über eine Methode zur Abwandlung der hexacyclischen Ketone in Cyclopentanone, gegründet auf die Überführung zweifach gebromter Cyclohexanone in pentacyclische α -Oxycarbonsäuren.¹⁾

In der vorigen Abhandlung ist schon daran hingewiesen worden, daß man *Dibromide* der *Cyclohexanone* mit bestimmter Stellung der Bromatome unschwer in *pentacyclische α -Oxysäuren* mit gleichem Kohlenstoffgehalt abwandeln kann und daß die für diese Reaktion geeigneten Dibromide im allgemeinen sehr leicht entstehen, wenn man die Cyclohexanone in Eisessiglösung mit 4 Atomen Brom versetzt.

Die Konstitution der auf diese Weise erhältlichen Bromide und die Annahmen, die über den weiteren Reaktionsverlauf gemacht werden können, sollen nachher

¹⁾ Eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Resultate dieser Arbeit ist in den Göttinger Nachrichten d. K. Ges. d. Wiss. 1916, S. 244 erschienen und auch in das Zentralbl. 1916, I, 365 übergegangen.