

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach*.

[Abhandlung CXI.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 1. Juli 1912).

I. Über Carvenolid und Pulegenolid.

Vor einiger Zeit ist über Versuche berichtet worden¹⁾, die sich auf die Reduktion des *Carvenolids*, $C_{10}H_{14}O_2$, und des isomeren *Pulegenolids* bezogen. Der Schmelzpunkt des aus *inaktivem* Carvenolid gewonnenen *Dihydrocarvenolids*, $C_{10}H_{16}O_2$, wurde zu 36—38°, der des *Dihydropulegenolids* zu 50° gefunden. Die Fortsetzung der Arbeit hat nun zu dem damals noch nicht erreichten Resultat geführt, die Beziehungen zwischen diesen Verbindungen zu klären. Es ist das dadurch ermöglicht, daß jetzt nicht nur die inaktive, sondern auch die *aktive* Modifikation des Carvenolids in den Kreis der Untersuchung gezogen werden konnte.

Aktives Carvenolid aus d-Carvon ist, wie ich früher gezeigt habe²⁾, linksdrehend, also als *D-l-Carvenolid* zu bezeichnen. Es schmilzt bei 42°. Die Reduktion dieses aktiven Carvenolids erfolgt in methylalkoholischer Lösung nach Paal sehr schnell. Das Reduktionsprodukt wird durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Das aus D-l-Carvenolid gewonnene

D-l-Dihydrocarvenolid, $C_{10}H_{16}O_2$,

hat folgende Eigenschaften.

¹⁾ Diese Annalen 381, 69ff. (1911).

²⁾ Diese Annalen 305, 250 (1899).

Schmelzp. 50—51°, linksdrehend.

S = 1,9468; L (Methylalkohol) = 6,982; p = 21,80; t = 18°.

d = 0,8385; l = 1 dm; $\alpha = -10^{\circ} 30'$.

$[\alpha]_D = -57,57$.

Ein Vergleich dieser Verbindung mit dem ebenso schmelzenden *Dihydropulegenolid*, das neulich beschrieben wurde¹⁾, hat nun die *vollständige Identität* beider Verbindungen außer Zweifel gesetzt. Beim Vermischen erleiden die Krystalle beider Substanzen keine Schmelzpunktsdepression. Die optische Aktivität hat dieselbe Richtung und dieselbe Intensität. Für *Dihydropulegenolid* ergab sich bei einer Bestimmung:

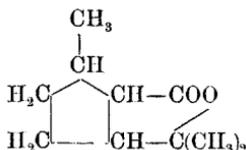
S = 2,0017; L (Methylalkohol) = 6,9481; p = 22,366; t = 19°;

d = 0,8390; l = 1 dm; $\alpha = -10^{\circ} 40'$.

$[\alpha]_D = -56,85$.

Auch die aus beiden Lactonen herstellbaren kristallisierten *Oxysäuren*, C₁₀H₁₈O₃, (siehe unten) erwiesen sich als identisch.

Für beide Verbindungen wird man die Formel:



nunmehr annehmen dürfen. Bewiesen ist jedenfalls, daß *Carvenolid* und *Pulegenolid ungesättigte Verbindungen vorstellen, die sich nur durch die Lage der Äthylenbindung im Molekül unterscheiden*. Da nun im *Pulegenolid*, bzw. in der Muttersubstanz, der *Pulegensäure*, das Vorhandensein eines Fünfrings sichergestellt ist, so folgt ferner, daß *auch im Carvenolid eine pentacyclische Verbindung vorliegt, daß also beim Übergang von Carvontribromid in Carvenolid tatsächlich die Ringverschiebung Platz greift, die ich neulich schon hypothetisch formuliert hatte.*²⁾

¹⁾ Diese Annalen 381, 72 (1911).

²⁾ Diese Annalen 381, 71 (1911).

Die gemachten Beobachtungen geben auch sonst zu einigen Bemerkungen Veranlassung.

Bei den ersten, a. a. O. mitgeteilten Versuchen wurde, wie gesagt, vom *inaktiven* Carvenolid ausgegangen, weil angenommen war, daß *Pulegenolid* *inaktiv* sei. In der Tat dreht diese Verbindung so schwach, daß in den seinerzeit benutzten verdünnten Lösungen die Ablenkung übersehen werden konnte. Nach der Reduktion des Präparats kommt nun die Aktivität stark zur Geltung. Das ist ein Ausnahmefall, der registriert zu werden verdient, denn nach nunmehr schon recht zahlreich vorliegenden Beobachtungen pflegt bei der Reduktion einer *ungesättigten aktiven* Verbindung zu einer *gesättigten* ein *Abfall* der optischen Aktivität einzutreten. Beim *Carvenolid* trifft das auch zu, denn die *ungesättigte* Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ zeigt $[\alpha]_D = -138^\circ$, das *gesättigte* Dihydrocarvenolid, $C_{10}H_{16}O_2$, $[\alpha]_D = -57^\circ$. Beim *Pulegenolid* steigt dagegen die Aktivität beim Übergang der *ungesättigten* Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ zu der *gesättigten* $C_{10}H_{16}O_2$ erheblich an.

Was immer noch der Aufklärung bedarf, ist die Beziehung, die zwischen dem bei 50° schmelzenden Dihydropulegenolid $C_{10}H_{16}O_2$ und dem bei etwa 30° schmelzenden, bei der Hydratation der Pulegensäure entstehenden Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ obwaltet, deren Identität man hätte erwarten sollen.¹⁾

Nun hat sich herausgestellt, daß das niedrig schmelzende Lacton aus Pulegensäure *optisch inaktiv* ist, bei seiner Entstehung also Racemisierung eintritt.²⁾ Das Lacton der Pulegensäure kann demnach allerdings nicht mit dem aktiven, bei 50° schmelzenden Dihydropulegenolid (= Dihydrocarvenolid), sollte aber mit dem inaktiven, bei

¹⁾ Vgl. diese Annalen 381, 71—74 (1911).

²⁾ Racemisierung scheint innerhalb dieser Körpergruppe überhaupt leicht einzutreten. Es wurde z. B. beobachtet, daß bei den entsprechenden Umformungen des d-Carvons neben aktivem (bei 40° schmelzendem) auch inaktives Carvenolid vom Schmelzpt. 71° sich bildet.

etwa 36° schmelzenden i-Dihydrocarvenolid identisch sein, mit dem es auch große Ähnlichkeit besitzt. Nichtsdestoweniger müssen die Verbindungen vorläufig als verschieden angesprochen werden, da sie sich beim Erhitzen mit Kali verschieden verhalten. Die beständige Oxysäure, die aus dem i-Dihydrocarvenolid sich erhalten läßt, konnte nämlich bisher aus dem Pulegensäurelacton nicht gewonnen werden.

Beiläufig sei mit Rücksicht auf eine früher registrierte Beobachtung¹⁾ noch folgendes bemerkt. Sowohl bei der Reduktion von aktivem Carvenolid wie von Pulegenolid wurde, neben den bei 50° schmelzenden gesättigten Verbindungen, das Auftreten schon bei Handwärme schmelzender Substanzen beobachtet, die große Ähnlichkeit mit dem niedrigschmelzenden Pulegensäurelacton zeigten. Da diese Produkte aber gegen Permanganat nicht lange beständig sind und sich daraus immer wieder noch höher schmelzende Anteile abscheiden ließen, so ist es wahrscheinlich, daß hier doch nur das bei 50° schmelzende gesättigte Lacton vorlag, dessen Schmelzpunkt durch Spuren ungesättigter Substanz erniedrigt wurde.

Nachdem auf die Konstitution des Carvenolids und Dihydrocarvenolids Licht gefallen war, hatte es Interesse, auch die zu diesen Lactonen zugehörigen *Oxysäuren* etwas eingehender zu studieren.

Carvenolsäure, $C_{10}H_{15}(OH)O_2$.

Diese Säure ist schon früher²⁾ in der aktiven und in der inaktiven Modifikation aus Carvenolid durch Kochen mit Alkali erhalten worden.

Bei der Darstellung der *inaktiven* Säure, die nach häufigem Umkrystallisieren bei 135—136° schmilzt, in etwas größerem Maßstabe wurde die Beobachtung gemacht, daß als Nebenprodukt eine *isomere*, nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 104—105° schmelzende

¹⁾ Diese Annalen 381, 73 (1911).

²⁾ Diese Annalen 305, 253 (1899).

Säure auftritt, die von der höher schmelzenden (α) als β -*i*-Carvenolsäure unterschieden werden soll. Die β -Säure ist löslicher und scheidet sich aus den Mutterlaugen der α -Säure in schönen weißen Nadeln aus.

0,2034 g gaben 0,4850 CO₂ und 0,1584 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₃	Gef.
C	65,15	65,03
H	8,81	8,65

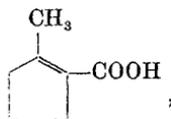
Die α - und die β -Carvenolsäure können entweder stereoisomer sein, oder sich durch die Lage der Äthylenbindung unterscheiden.

Schon vor längerer Zeit ist gefunden worden, daß, wenn man Carvenolsäure vorsichtig mit Kali verschmilzt, die Carvenolsäure zu einer Säure mit 7 Kohlenstoffatomen abgebaut wird, die mit Wasserdampf flüchtig ist und schon im Kühlrohr erstarrt. Die aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisierte Säure schmilzt bei 130°.

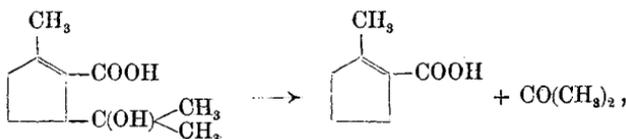
0,2470 g gaben 0,6005 CO₂ und 0,1682 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₂	Gef.
C	66,63	66,34
H	7,98	7,63

Man hat es hier wahrscheinlich mit einer Δ^1 -Methylpentencarbonsäure,

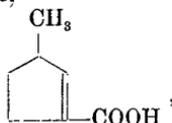


zu tun, die sich aus Carvenolsäure unter Abspregung von Aceton leicht bilden kann,



wobei dahingestellt bleibt, ob die Carvenolsäure die Äthylenbindung schon in der 1,2-Stellung trägt oder ob sie erst in der Alkalischemelze an diese dem Carboxyl benachbarte Stelle verschoben wird.

Die isomere Säure,



ist bekannt.¹⁾ Sie schmilzt bei 42°.

Bei langsamer trockner Destillation der Carvenolsäure entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{14}O_2$ und daneben unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung ein Kohlenwasserstoff, der nicht konstant zwischen 142—147° siedete. Die Säure schmolz bei 89°.

0,1655 g gaben 0,4370 CO_2 und 0,1254 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$	Gef.
C	72,27	72,01
H	8,45	8,48

Pulegenolsäure.

Daß auch beim Kochen von Pulegenolid mit Alkali eine Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$, die Pulegenolsäure, erhalten werden kann, die beim Abscheiden nicht wieder in Lacton zurückgeht, ist früher schon mitgeteilt.²⁾ Der früher zu 95° angegebene Schmelzpunkt ist jetzt etwas höher, nämlich 99—100°, gefunden. Statt aus fertigem Pulegenolid kann man natürlich dieselbe Säure auch bequemer erhalten, wenn man das gebromte Lacton aus Pulegensäure (aus dem man Pulegenolid darstellt) längere Zeit mit Natriummethylat kocht und dann unter guter Kühlung (die für Abscheidung der Oxysäure immer nötig ist) ansäuert. Die spezifische Drehung der Pulegenolsäure wurde in 21 prozentiger methylalkoholischer Lösung zu $-18,44^\circ$ gefunden.

Dihydrocarvenolsäure, $C_{10}H_{18}O_3$,

wurde aus i-, d- und l-Dihydrocarvenolid durch mehrtägliches Verseifen mit Kalilauge in bekannter Weise gewonnen.

¹⁾ Diese Annalen **317**, 77 (1901).

²⁾ Diese Annalen **300**, 263 (1898); **327**, 130 (1903).

Die *i*-Dihydrocarvenolsäure schmilzt bei 87—88°.

0,1666 g gaben 0,3932 CO₂ und 0,1452 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₃	Gef.
C	64,46	64,39
H	8,74	9,75

Die *aktive* Säure aus D-1-Dihydrocarvenolid schmolz ebenfalls bei 87—88°.

0,2024 g gaben 0,4775 CO₂ und 0,1754 H₂O, entsprechend 64,36 Proz. C und 9,69 Proz. H.

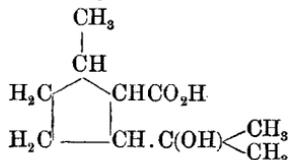
Die Säure ist schwach *rechtsdrehend*.

S = 2,0019; L (Äther) = 14,2761; p = 12,298; t = 17°;
d = 0,7555; l = 2 dm; α = + 1° 45'.

$$[\alpha]_D = + 9,43.$$

Dieselbe d-Säure erhält man natürlich, wenn man reduziertes Pulegenolid (= D-1-Dihydrocarvenolid) mit Kali verseift. Wird Dihydrocarvenolsäure der langsamen trocknen Destillation unterworfen, so entsteht ein Kohlenwasserstoff und eine Säure.

Wenn man der Dihydrocarvenolsäure die Formel



zuschreiben darf, so ist es klar, daß der Kohlenwasserstoff zu dem *Pulegen*, die Säure zur *Pulegensäure* in nächster Beziehung stehen muß, wenn die Verbindungen nicht überhaupt identisch sind.

Der aus *inaktiver* Säure erhaltene Kohlenwasserstoff siedete um 135°.

0,2150 g gaben 0,6802 CO₂ und 0,2472 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₆	Gef.
C	87,01	86,41
H	12,99	12,86

Der Kohlenwasserstoff gab leicht ein aus Ligroin in schönen Nadeln krystallisierendes Nitroschlorid, das bei 104—105° schmolz. Das *Nitropiperidid* daraus schmolz bei 110—111°.

Die Säure war flüssig und ähnelt der Pulegensäure.
Analyse des Silbersalzes:

0,3040 g gaben 0,1187 Ag.		
	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3Ag$	Gef.
Ag	39,24	39,04

Eine Säure von der Zusammensetzung der Pulegensäure entstand auch, als d-Dihydrocarvenolsäure mit 3 Tln. Ätzkali im Nickeltiegel bei etwa 130° verschmolzen wurde. Die so erhaltene Säure scheint mit Pulegensäure nicht identisch zu sein. Das aus der Säure (durch Umsetzung des Chlorids mit Ammoniak) erhaltene Amid (Schmelzp. 115° gefunden) war *linksdrehend*, während *Pulegensäureamid* (Schmelzp. 121°) *rechtsdrehend* ist (gefunden $[\alpha]_D = +29,05$ in 21,26 prozentiger methylalkoholischer Lösung). Auch wurde bei der Oxydation der Säure mit Permanganat nicht das charakteristische bei $129-130^{\circ}$ schmelzende Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ gebildet, das man unter denselben Bedingungen leicht aus Pulegensäure erhält. Dies *Oxylacton* aus Pulegensäure ist, wie ergänzend hier mitgeteilt werden soll, *linksdrehend*.

S = 1,8943; L (Methylalkohol) = 8,9584; d = 0,8365; p = 17,45;
t = 20° ; l = 1 dm; $\alpha_D = -1^{\circ}30'$.

$$[\alpha]_D = -10,27.$$

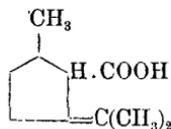
An dieser Stelle mag eine Übersicht über die Eigenschaften der vorstehend besprochenen Verbindungen eingeschaltet werden.

	Verbindungen aus			
	<i>d</i> -Carvon	<i>l</i> -Carvon	<i>i</i> -Carvon	<i>Pulegon</i>
$C_{10}H_{14}O_2$ Carvenolid				$C_{10}H_{14}O_2$ Pulegenolid
Schmelzp.	41—42°	41—42°	71—72°	44—45°
$[\alpha]_D$	— 138	+ 143	—	nahezu $\pm 0^{\circ}$
$C_{10}H_{16}O_3$ Dihydrocarvenolid				$C_{10}H_{16}O_3$ Dihydropulegenolid
Schmelzp.	51—52°	51—52°	36—38°	51—52°
$[\alpha]_D$	— 57,57	+ 57,42	—	— 56,85

	Verbindungen aus			
	<i>d</i> -Carvon	<i>l</i> -Carvon	<i>i</i> -Carvon	<i>Pulegon</i>
$C_{10}H_{16}O_3$ Carvenolsäure				$C_{10}H_{16}O_3$ Pulegenolsäure
Schmelzpt.	183°	183°	{ α 135–136° β 104–105	105°
$[\alpha]_D$	+ 178,7	—	—	— 18,44
$C_{10}H_{18}O_3$ Dihydrocarvenol- säure				$C_{10}H_{18}O_3$ Dihydropulegenol- säure
Schmelzpt.	87°	87°	87°	87°
$[\alpha]_D$	+ 9,4	— 6,5	—	+ 6,7

Dihydropulegensäure.

Es ist bereits kurz angegeben worden¹⁾, daß *Pulegen-säureamid*, $C_9H_{15}CONH_2$, sich reduzieren läßt, die Reduktion verläuft aber sehr langsam, während die freie Säure der Reduktion noch größere Schwierigkeiten entgegensetzt. Das erklärt sich vollkommen, wenn die Pulegensäure die von mir angenommene Konstitution



besitzt, denn die in dieser Verbindung enthaltene semi-cyclische Bindung scheint gegen Wasserstoffaufnahme sich besonders indifferent zu verhalten, wie am Beispiel der β -Fencholensäure schon gezeigt wurde²⁾ und was beiläufig auch für die β -Campholensäure (im Gegensatz zur α -Säure) gilt.

Das als Ausgangsmaterial dienende *Pulegensäureamid* war *rechtsdrehend*.

S = 1,89; L (Methylalkohol) = 7,001; d = 0,8365; t = 18°;
p = 21,257; $\alpha_D = + 5^{\circ} 10'$.

$[\alpha]_D = + 29,05$.

¹⁾ Diese Annalen 381, 74 (1911).

²⁾ Diese Annalen 379, 213 (1911); 381, 78 (1911).

Die Reduktion dieses Amids, die von Hrn. Erwin Meyer durchgeführt wurde, ist folgendermaßen geleitet worden.

10 g Amid wurden in 100 ccm Methylalkohol gelöst und so viel Wasser hinzugefügt, daß gerade Trübung eintrat. Diese Lösung wurde zu einer mit Wasserstoff gesättigten Lösung von 0,1 g colloidalem Palladium in 10 ccm Wasser gesetzt und unter Wasserstoffzufuhr tagelang geschüttelt, bis die Absorption beendet war. Dann wurde das Palladium durch Zugabe von etwas Kochsalz oder Schwefelsäure ausgeflockt, filtriert, der Alkohol abgeblasen und das zurückbleibende Amid durch UmkrySTALLISIEREN gereinigt.

Das bei 150° schmelzende *gesättigte* Amid, $C_9H_{17}CO-NH_2$, ist nur schwach rechtsdrehend.

$S = 1,3817$; L (Methylalkohol) = 6,8537; $d = 0,819$; $t = 20^{\circ}$;
 $p = 16,78$; $\alpha_D = + 0^{\circ} 40'$.

$[\alpha]_D = + 4,847$.

Beim Erwärmen des Amids im Einschmelzrohr mit konz. Salzsäure auf $145-150^{\circ}$ findet Hydrolyse statt. Die dabei entstehende *Dihydropulegensäure* ist flüssig.

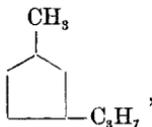
Reduktion des Pulegens, C_9H_{16} , zu Dihydropulegen, C_9H_{18} .

(Mitbearbeitet von *Erwin Meyer*.)

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß *Pulegen* sich nach dem Paalschen Verfahren nicht in ausreichender Weise reduzieren läßt, daß das Verfahren von Skita sich aber zu dem Zwecke als brauchbar erweist.

10 ccm des Kohlenwasserstoffs wurden, in 5 prozentiger Essigsäure emulgiert, zu 5 ccm einer 1 prozentigen Palladiumchlorürlösung, die mit 2 ccm 1 prozentiger Gummiarabicumlösung versetzt war, hinzugegeben und in einer Wasserstoffatmosphäre 3 Tage geschüttelt. Dann wurde der Kohlenwasserstoff durch Dampfdestillation abgeblasen, die ungesättigten Anteile durch Schütteln mit Permanganat entfernt, nochmals durch Dampfdestillation gereinigt und das gewonnene gesättigte Produkt

über Natrium destilliert. Für das so gewonnene *Dihydropulegen* [Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentan],



wurde gefunden:

Siedep. 142—144°; $d_{22} = 0,7730$; $n_D = 1,4236$.

	Ber. für C_9H_{18}	Gef.
M	41,43	41,56

0,1495 g gaben 0,4700 CO_2 und 0,1960 H_2O .

	Ber. für C_9H_{18}	Gef.
C	85,62	85,74
H	14,38	14,67

II. Über Askaridol.¹⁾

Das ätherische Öl aus *Chenopodium ambrosioides* L. var. *anthelminticum* ist in Schimmels wissenschaftlichem Laboratorium in Miltitz von Dr. O. Hüthig einer Untersuchung unterworfen worden, die zu den folgenden sehr interessanten Feststellungen geführt hat.²⁾ Das Öl enthält (neben Cymol) eine mit dem Namen *Askaridol* belegte Substanz von merkwürdigen Eigenschaften. Das Askaridol besitzt einen unangenehmen Geruch, siedet unter 4—5 mm zwischen 80—84°, $d_{15} = 1,0079$, $n_D = 1,4743$ bei 20°.

Auf Grund der Analyse kommt dem Askaridol die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ zu. Die Verbindung ist ungesättigt und zersetzt sich beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck bei einer Temperatur von 130—150° mit explosionsartiger Heftigkeit, wobei die Temperatur plötzlich auf etwa 250° steigt. Manchmal tritt dabei Entzündung ein. Die Zersetzung erfolgt unter Entbindung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs (Äthan oder Propan). Bei vorsichtigem Zusammenbringen mit konz. Ameisen-

¹⁾ Aus den Nachrichten der Königl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen 1912, S. 422.

²⁾ Berichte von Schimmel & Co. 1908, April. S. 108.

säure liefert das Askaridol Cymol, bei der Reduktion mit Essigsäure und Zink neben Cymol ein Keton (Carvenon?). Ferner wurde beobachtet, daß das Askaridol sich bei den geschilderten Umsetzungen zunächst zu isomerisieren scheint und zwar zu einer optisch inaktiven Verbindung vom Siedep. 98,3—99,5 unter 4—5 mm, $d_{15} = 1,0266$, $n_D = 1,46545$ bei 20°.

Der Freundlichkeit der Firma Schimmel verdanke ich einige hundert Gramm *Askaridol*, die zu den nachfolgenden Versuchen benutzt wurden.

Um die Kohlenstoffkonfiguration im Molekül feststellen zu können, mußte, bei der großen Empfindlichkeit des Präparats, die Anwendung chemischer Reagenzien zunächst ausgeschaltet werden. Als besonders geeignet erwies sich gerade in diesem Fall wieder das Paalsche Reduktionsverfahren.

Bei Gegenwart von kolloidalem Palladium nimmt das in Wasser suspendierte Askaridol mit beispielloser Schnelligkeit Wasserstoff auf, so daß man, um die bei der Reduktion eintretende Erwärmung nicht zu stark werden zu lassen, die Wasserstoffzufuhr genügend regulieren muß.

Ein quantitativer, in methylalkoholischer Lösung ausgeführter Versuch zeigte, daß das angewandte Präparat 4 Wasserstoffatome aufnahm.

Bei der Reduktion entstehen zwei ziemlich leicht zu trennende Produkte. Ein mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtiges Öl (I) und ein viel schwerer übergehender, schön krystallinischer Körper (II), den man, nachdem die Hauptmenge des leicht flüchtigen Öls übergegangen ist, am besten durch Extrahieren des Rückstandes mit Chloroform gewinnt. Das Chloroform wird dann abdestilliert, die zurückbleibende krystallinische Masse mit kaltem Äther etwas nachgewaschen und dann durch Umkrystallisieren weiter gereinigt.

Das flüssige Produkt (I) scheint man als ein sekundäres Produkt auffassen zu dürfen, das durch Wasser-

abspaltung aus II während der Reduktion, vielleicht unter dem Einfluß des Palladiums, entsteht. Das kristallisierte Produkt, das seinem Verhalten nach als ein neues 1,4-Terpin (Terpinenterpin) angesprochen werden muß, und das außerdem das Hauptprodukt der Reaktion darstellt, soll daher zuerst besprochen werden.

Neues Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, Schmelzp. 116—117°,



Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, reichlich löslich in heißem Wasser und mit Wasserdämpfen flüchtig. In Chloroform, Essigester, Methylalkohol löst sie sich leicht, in Äther schwer. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol (1 Alkohol:2 Wasser) erhält man sie in glasglänzenden, großen, bei 116—117° schmelzenden Prismen.

0,2000 g gaben 0,5090 CO_2 und 0,2080 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef.
C	69,70	69,41
H	11,64	11,64

Die Verbindung ist optisch inaktiv. Wenn der Schmelzpunkt des neuen Terpins auch mit dem des längst bekannten 1,8-Terpinhydrats zusammenfällt, so sind beide Verbindungen doch durch die Krystallform leicht zu unterscheiden und dadurch, daß das neue Terpin ohne Gasentwicklung schmilzt, namentlich aber durch das Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren. Denn das neue Terpin gibt, mit diesen umgesetzt, keine Dipentenderivate, sondern Verbindungen der *Terpinenreihe*.

Beim Erwärmen mit Oxalsäure verhält sich das neue Glykol genau wie das schon bekannte, bei 137° schmelzende 1,4-Terpin. Es entsteht dabei sehr wenig ungesättigter Kohlenwasserstoff, etwas ungesättigter Alkohol und als Hauptprodukt das

1,4-Cineol.

Diese Verbindung ist gegen Permanganat so beständig, daß sie sich durch Schütteln mit starken Permanganatlösungen von den beigemengten ungesättigten Anteilen gut befreien läßt. Bei seiner geringen Löslichkeit in Wasser läßt sich dies mit Wasserdampf leicht flüchtige Oxyd aus dem Oxydationsgemisch quantitativ gewinnen. Die Eigenschaften der gereinigten Verbindung stimmen ganz mit den früher¹⁾ für 1,4-Cineol ermittelten überein. Gefunden wurde:

Siedep. 172°, $d_{18} = 0,9010$, $n_D = 1,4479$ bei 18°.		
	Ber für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
M	45,61	45,75
0,1474 g gaben 0,4241 CO_2 und 0,1528 H_2O .		
	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
C	77,85	78,40
H	11,76	11,60

Daß wirklich 1,4-Cineol vorlag, ergab sich aus dem Verhalten der Verbindung gegen Eisessig-Halogenwasserstoff.

Mischt man das Cineol mit der etwa 5fachen Menge Eisessig-Bromwasserstoff und läßt es einige Stunden stehen, so fällt nach dem Verdünnen mit Wasser ein schweres Öl, das beim Abkühlen zum Teil erstarrt und aus einem Gemenge von festem und flüssigem Dibromhydrat besteht. Bei günstiger Konzentration krystallisiert aus der ursprünglichen essigsäuren Lösung das feste Dibromhydrat direkt in langen Nadeln aus. Das abgesaugte feste Produkt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 58—59° und gibt keine Schmelzpunktsdepression beim Vermischen mit *Terpinen-dibromhydrat*.

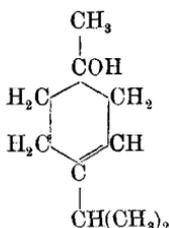
Der analog unter Anwendung von Eisessig-Chlorwasserstoff ausgeführte Versuch führt zu einem bei 52° schmelzenden Dichlorhydrat, das sich als mit *Terpinen-dichlorhydrat* identisch erwies.

¹⁾ Diese Annalen 356, 204 (1907).

Damit ist wohl sichergestellt, daß das Cineol den Sauerstoff in 1,4-Stellung trägt.

Von Permanganat wird das Cineol ganz außerordentlich schwer angegriffen: Bei dauerndem Erwärmen damit auf dem Wasserbad tritt jedoch Oxydation ein. Dabei wurde aber bisher nicht eine der Cineolsäure entsprechende Säure erhalten, sondern eine schwerlösliche, bei 157° schmelzende Säure von geringerem Sauerstoffgehalt, die noch nicht eingehender untersucht werden konnte.

Bei der Zerlegung des bei 116° schmelzenden Terpins mit Oxalsäure entsteht, neben viel von dem Oxyd $C_{10}H_{18}O$ eine kleine Menge eines ungesättigten Alkohols. Diese Verbindung läßt sich in reinem Zustand nicht isolieren, da sie sich aus den verfügbaren, relativ geringen Mengen Substanz durch fraktionierte Destillation trotz ihres höheren Siedepunktes von beigemengtem Cineol nicht ganz trennen läßt. Dagegen ist es gelungen, des *Oxydationsprodukts* des Alkohols habhaft zu werden und ihn mit ziemlicher Sicherheit als Δ^3 -Menthenol(1) [Terpinenol-1]



zu identifizieren, wobei allerdings dahingestellt bleiben muß, ob der Verbindung nicht auch Δ^1 -Menthenol(4) [Terpinenol-4] beigemischt ist.

Um zu den gewünschten Produkten zu gelangen, wurde das mit Wasserdampf abdestillierte Spaltungsprodukt des Terpins (mit Oxalsäure) mit 1 prozentiger Lösung von Permanganat bei 0° oxydiert, bis die Farbe bestehen blieb, das vorhandene 1,4-Cineol dann mit Wasserdampf abgeblasen, der vom Braunstein abfiltrierte

Rückstand unter Einleiten von Kohlendioxyd eingedampft und mit Chloroform extrahiert. In das Chloroform geht ein *Glycerol*, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines bei 175° siedenden, in der Kälte gegen Permanganat beständigen *Kohlenwasserstoffs* (Cymol) und eines *Ketons* von menthonartigem Geruch zerfiel. Dies Keton lieferte ein sehr schwer lösliches *Semicarbazon* vom Schmelzp. 225—226°. Die Analyse ergab:

0,1742 g gaben 0,4015 CO₂ und 0,1414 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ N.NHCONH ₂	Gef.
C	63,07	62,85
H	9,15	9,08

Es lag also ein Menthenon vor, und zwar Δ^1 -*Menthenon-3*, denn das charakteristische schwer lösliche Semicarbazon dieses Ketons gab mit dem bei der eben beschriebenen Operation erhaltenen keine Schmelzpunktsdepression.

Damit ist aber auch die ursprüngliche Anwesenheit von Δ^3 -Menthenol-1 nachgewiesen, das bei der Oxydation 1,3,4-Trioxysterpan liefert, welches seinerseits mit Säuren unter Bildung von Cymol und Δ^1 -Menthenon zerfällt.¹⁾

Da nun nach meinen früheren Feststellungen²⁾ die beiden existenzmöglichen Terpinenole bei weitergehender Oxydation α, α' -Bioxy- α -methyl- α' -isopropyl-adipinsäure liefern, die durch Überführung in ein Dilacton leicht nachzuweisen ist, so wurden die Oxydationslaugen in entsprechender Weise verarbeitet. In der Tat gelang es beim Erhitzen der entstandenen Säuren mit Salzsäure das bei 72° schmelzende inaktive *Dilacton* C₁₀H₁₄O₄, wenn auch nur in sehr geringfügiger Ausbeute, zu isolieren.

Damit ist das Vorhandensein eines *Terpinenols* in dem mit Oxalsäure aus dem angewandten Terpin erhaltenen

¹⁾ Diese Annalen 362, 271, 272 (1908).

²⁾ O. Wallach, Terpene und Campher S. 480.

Reaktionsprodukt sichergestellt und das *Terpin* als eine *Verbindung der Terpinenreihe* charakterisiert.

Wie eingangs bemerkt, entsteht bei der Reduktion des Askaridols neben dem krystallisierten Terpin ein Öl (I). Dies Produkt ist nicht ganz einheitlich. Es enthält gesättigte neben ungesättigten Anteilen. Nachdem die Natur des festen Terpins erkannt war, lag die Annahme am nächsten, daß dies Terpin unter Wasserverlust in ein Terpinenol übergegangen sei, das sich dann weiter partiell zu einem Menthanol aufgesättigt habe. Um ein möglichst einheitliches Präparat zur Untersuchung zu bringen, wurde das rohe Öl I zunächst weiter mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium reduziert und die letzten Reste ungesättigter Substanz dann mit Permanganat entfernt.

Das so erhaltene Präparat zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 207—208°, $d_{19} = 0,9080$, $n_D = 1,4656$.

	Ber. für $C_{10}H_{19}OH$	Gef.
M	47,55	47,55

0,1846 g gaben 0,5190 CO_2 und 0,2114 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,85	76,68
H	12,91	12,81

Beim Erwärmen mit Chlorzink verliert der Alkohol leicht Wasser. Der entstandene Kohlenwasserstoff hatte folgende Eigenschaften:

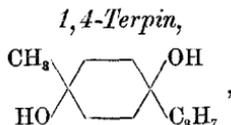
Siedep. 173,5—175,5°, $d_{19} = 0,821$, $n_D = 1,4558$ bei 19°.

	Ber. für $C_{10}H_{18}^{\text{f}}$	Gef.
M	45,63	45,67

Diese Zahlen stimmen also gut mit den für ein Menthen zu erwartenden. Wahrscheinlich liegt aber ein Gemenge vor. Denn die Ausbeute an *Nitrosochlorid* aus dem Kohlenwasserstoff war nur gering, ein Teil war mit Wasserdampf flüchtig. Carvomenthen, das glatt aus Menthanol(1) entsteht¹⁾, lag jedenfalls in reinem Zustand vor.

¹⁾ Diese Annalen 381, 58 (1911).

Die mitgeteilten Beobachtungen rechtfertigen die Annahme, daß Askaridol $C_{10}H_{16}O_2$ unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen ein *1,4-Terpin* $C_{10}H_{20}O_2$ liefert.



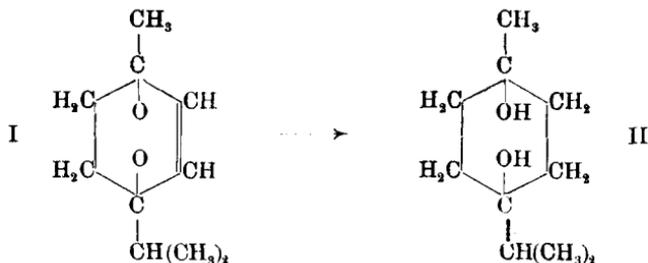
ist in zwei sterisch isomeren Modifikationen möglich. Die eine, bei 137° schmelzende, ist von mir schon vor einigen Jahren aufgefunden worden.¹⁾ In dem oben beschriebenen, bei $116-117^\circ$ schmelzenden Produkt würde also die zweite Modifikation vorliegen. Dabei fällt die Ähnlichkeit des Verhaltens der beiden Isomeren gegen Wasser absplattende Mittel auf; denn aus *beiden* entsteht unter Verlust von 1 Mol. Wasser ganz überwiegend *Oxyd*, während man erwarten sollte, daß die *trans*-Modifikation — ebenso wie *1,8-Terpin* — vorwiegend ungesättigten Alkohol und Kohlenwasserstoff liefern würde. Auch daß nach den beiden so verschiedenen Methoden, die zur Bildung des *1,4-Terpins* führen, immer nur die eine Modifikation (wenigstens in jedenfalls ganz überwiegender Menge) auftritt, ist bemerkenswert, findet aber beim *1,8-Terpin* seine Analogie.

Was für Rückschlüsse auf die Konstitution des *Askaridols* kann man nun aus dem mitgeteilten Befund ziehen?

Falls bei der Reduktion des *Askaridols* zu *1,4-Terpin* keine Umlagerung eingetreten ist²⁾, ergibt sich für *Askaridol* ungezwungen Formel I.

¹⁾ Diese *Annalen* **356**, 200 (1907); *Ber. d. d. chem. Ges.* **40**, 577 (1907).

²⁾ Wenn ich bei einer früheren Gelegenheit [diese *Annalen* **354**, 53 (1911)], als das Anwendungsgebiet der Paalschen Reduktionsmethode auf alicyclische Verbindungen an einer Reihe von Beispielen erläutert wurde, bemerkt habe, daß man bei Anwendung dieses Verfahrens ungesättigte Verbindungen unter Bedingungen mit Wasserstoff beladen kann, unter denen „jede Umlagerung aus-



Eine Verbindung von der Zusammensetzung I wird durch Wasserstoffaufnahme direkt in II, d. h. in 1,4-Terpin übergehen können. Auch die Labilität des Askaridolmoleküls fände bei Annahme von Formel I ihre Erklärung.

Als die oben mitgeteilten Tatsachen in der Hauptsache schon festgestellt waren, wurde eine interessante Untersuchung von E. K. Nelson bekannt¹⁾, die sich auch auf das Askaridol bezieht und gelegentlich derer Askaridol zu ganz anderen als den erst beschriebenen Verbindungen abgewandelt wurde. Nelson erhielt bei Behandlung von Askaridol mit Ferrosulfat ein *Glykol* $C_{10}H_{18}O_3$ vom Schmelzpt. $62,5-64^{\circ}$, das durch ein bei $136-137^{\circ}$ schmelzendes *Monobenzoat* und ein bei $116,5-117,5^{\circ}$ schmelzendes *Dibenzoat* näher charakterisiert wurde.

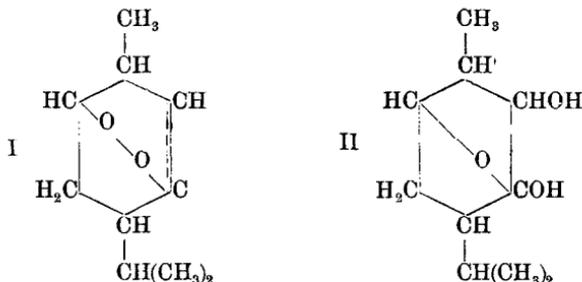
Bei der Oxydation dieses Glykols wurde eine bei $116-117^{\circ}$ schmelzende Säure $C_{10}H_{16}O_5$ neben geringen Mengen einer bei $186-187^{\circ}$ schmelzenden Säure $C_{10}H_{16}O_6$ erhalten. Was die letzte Säure anbelangt, so scheint es mir (auch nach der vorliegenden Analyse) nicht ausgeschlossen, daß ihr vielmehr die Formel $C_{10}H_{18}O_6$ zukommt und daß sie identisch ist mit inaktiver α, α' -Methylisopropyl- α, α' -dioxyadipinsäure.²⁾

geschlossen ist“, so bezieht sich das dem Zusammenhang gemäß natürlich nur darauf, daß die Umlagerungen ausgeschlossen sind, die als Folge der Anwendung der üblichen sauren oder alkalischen Reduktionsmittel eingeleitet werden. Wo schon Umlagerung durch Wasser allein in neutraler Flüssigkeit eintreten kann, schützt selbstverständlich auch das Paal'sche Verfahren nicht vor dem Eintreten von Verschiebungen.

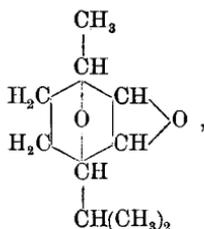
¹⁾ Zentralbl. 1911 II, 891.

²⁾ Diese Annalen 356, 211 (1907).

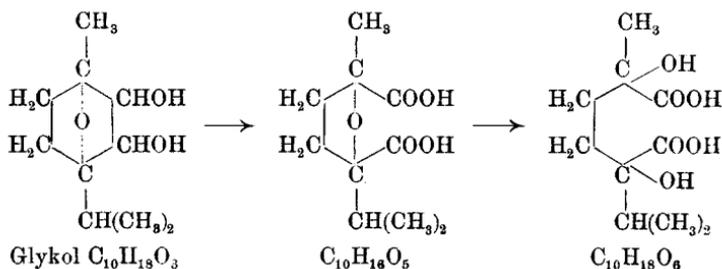
Nelson formuliert Askaridol (I) und das daraus erhaltene Glykol (II) folgendermaßen:



Diese Formeln sind nach dem erst Mitgeteilten sehr unwahrscheinlich. Gibt man dem Askaridol aber die weiter oben vorgeschlagene Formel und seinem Isomerisationsprodukt etwa die Formel



so erhalte man für das Glykol und die daraus gewonnenen Säuren die Formeln:



Mit dieser Formulierung stimmt vorläufig aber nicht, daß man die isomere Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$ auch aus dem 1,4-Cineol sollte erhalten können, während die bei der Oxydation dieses Cineols erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 157° andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften besitzt als die von Nelson erhaltene Säure.

Die Verhältnisse bedürfen also noch weiterer Klärung. Bei der Ausführung dieser Arbeit habe ich mich der Hilfe des Herrn Dr. Rantscheff zu erfreuen gehabt.

III. Über die Konstitution des sog. „Isocamphers“, $C_{10}H_{16}O$, und seines Reduktionsproduktes $C_{10}H_{18}O$.¹⁾

(Mitbearbeitet von Hans Schlubach.)

Vor kurzem²⁾ habe ich über die in der Überschrift genannten Verbindungen eine Untersuchung veröffentlicht, die wesentlich zum Zweck hatte, die physikalischen Eigenschaften jener Substanzen möglichst genau festzustellen, die man auf Grund der Arbeiten von Angeli und Rimini als der hydrierten Metacymolreihe zugehörige Ketone betrachtete und die mit den analog gebauten Paraverbindungen zu vergleichen Interesse hatte.³⁾

Bei einer Fortsetzung dieser Versuche hat sich nun aber herausgestellt, daß die von Angeli und Rimini bezüglich der Konstitution des Isocamphers und seines Reduktionsproduktes gemachten Annahmen nicht zutreffend sind, daß jenen Verbindungen vielmehr ein *völlig anderer Bau zukommt als bisher angenommen worden ist.*

Es sei zunächst daran erinnert, daß sich „Isocampher“, $C_{10}H_{16}O$, bildet, wenn die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchonoxim oder auf Campheroxim entstehenden *Nitrimine*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, in konz. Schwefelsäure eingetragen werden und dann die entstandene Lösung mit Wasser zersetzt wird. Das dabei entstehende Keton, der „Isocampher“, ist sehr schwer in reinem Zustand zu erhalten, da die Substanz sich als sehr empfindlich gegen Sauerstoff, Alkali, erhöhte Temperatur usw. erweist. Angeli und Rimini⁴⁾ haben festgestellt, daß bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat *α-Is-*

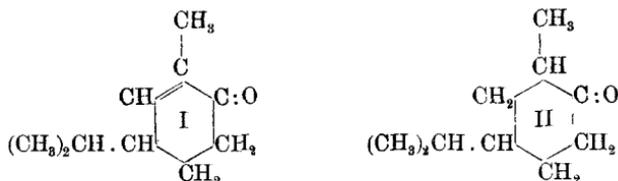
¹⁾ Aus den Nachrichten der K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1912, S. 436.

²⁾ Diese Annalen 379, 215 (1911).

³⁾ Diese Annalen 379, 222, 226 (1911).

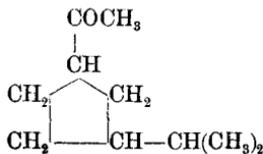
⁴⁾ Gazz. chim. ital. 26 II, 44, 518 (1896).

propylglutarsäure auftritt und kamen — von der allerdings nächstliegenden Annahme ausgehend, daß die Verbindung einen Sechsring enthalte — zu der Auffassung, daß die ungesättigte Verbindung $C_{10}H_{16}O$ ein Δ^6 -*Methyl(1)-isopropyl(5)-cyclohexenon(2)* (I)



und also die gesättigte $C_{10}H_{18}O$ das zugehörige *Cyclohexanon* (II) vorstelle. Die letztere Verbindung haben die genannten Autoren allerdings nur in ganz geringen, für eine Untersuchung nicht ausreichenden Mengen in Händen gehabt, während es mir gelang, die physikalischen Eigenschaften des gesättigten Ketons genau festzustellen. Dabei fiel mir bereits auf¹⁾, daß das Keton einen Geruch besitzt, der an Amylacetat und an die gesättigten cyclischen Ketone erinnert, welche Acetyl in der Seitenkette tragen.

Bald nach Publikation dieser Beobachtungen lernte ich gelegentlich einer ganz anderen Untersuchung das *Dihydropinolon* kennen und stellte dessen Konstitution als die eines *Acetyl(1)-isopropyl(3)-cyclopentans*



mit Sicherheit fest.²⁾ Die physikalischen Eigenschaften des Dihydropinolons ähnelten nun in hohem Grade denen, die für Dihydroisocampher ermittelt waren. Die Darstellung des letzteren war nach der zuerst befolgten Methode umständlich und sehr unausgiebig gewesen. Der

¹⁾ a. a. O. S. 224.

²⁾ Diese *Annalen* **384**, 201 (1911).

gegen Alkali empfindliche „Isocampher“ wurde mit Natrium zum gesättigten Alkohol reduziert und dieser dann zum Keton oxydiert. Die Paalsche Reduktionsmethode erlaubt den Weg erheblich abzukürzen und ergab bei viel besserer Ausbeute ein leicht von ungesättigten Anteilen zu befreiendes Produkt. Ein nach diesem Verfahren dargestelltes und außerdem durch das Semicarbazon hindurch gereinigtes Präparat zeigte nun Eigenschaften, die mit den früher schon ermittelten übereinstimmen und mit den für Dihydropinolon festgestellten zusammenfielen, wie die folgende Übersichtstabelle deutlich hervortreten läßt:

Keton $C_{10}H_{18}O$ gewonnen durch Reduktion von

	Pinolon	Isocampher
Siedepunkt	211°	211°
d_{20}	0,8885	0,8885
n_D	1,4466	1,4466
Schmelzpt. des Semicarbazons	164—165°	164°

Ebenso stimmte der aus Dihydroisocampher durch Reduktion gewinnbare Alkohol $C_{10}H_{19}OH$ in seinen Eigenschaften vollständig mit den für *Dihydropinolon* ermittelten¹⁾ überein. Gefunden wurde nämlich für den gesättigten Alkohol aus Isocampher Siedep. 215—216°, $d_{21} = 0,8890$, $n_D = 1,3563$.

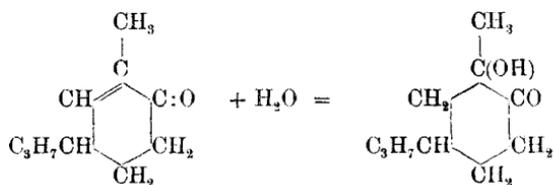
Um jeden Zweifel an der Identität von *Dihydroisocampher* mit *Dihydropinolon* zu beheben, wurde die erstere Verbindung unter denselben Bedingungen wie früher Dihydropinolon mit Hypobromit oxydiert.²⁾ Die Oxydation verlief unter reichlicher Bildung von Bromoform in entsprechender Weise. Die entstehende flüssige Säure wurde in das Ammoniumsalz und dieses durch Erhitzen auf 180—200° im Einschmelzrohr in das Amid verwandelt. Das durch Destillation im Vakuum und Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Amid schmolz bei 164° und gab mit dem durch Dihydropinolon hindurch

¹⁾ Diese Annalen 384, 206 (1911).

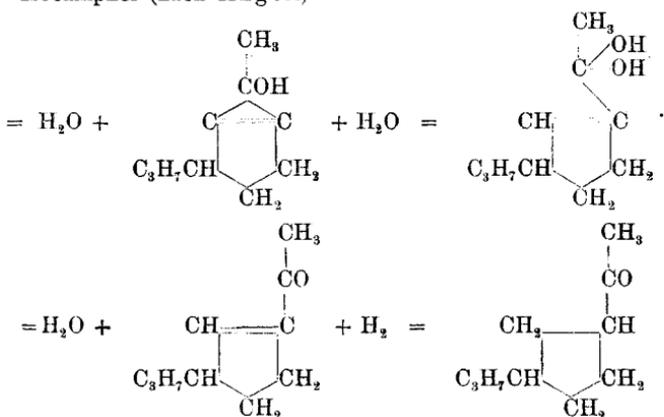
²⁾ Diese Annalen 384, 202 (1911).

Fenchonitrimin) vom Schmelzp. 105° ausgegangen und dies der Reduktion unterworfen.

Warum das *Oxim* für die Versuche herangezogen wurde, hat zwei Gründe. Erstens ist diese Verbindung sehr gut charakterisiert und wegen ihrer verhältnismäßigen Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht rein herzustellen, was für das freie Keton nicht zutrifft. Ferner mußte aber in Betracht gezogen werden, daß bei der Reduktion des Isocamphers eine Umlagerung eintreten könnte. Isocampher könnte nämlich immerhin die Konstitution besitzen, die Angeli und Rimini ihm zugeschrieben haben, aber — namentlich unter dem Einfluß alkalischer Reduktionsmittel — sich in eine Acetylpenten-Verbindung verwandeln. Die *Möglichkeit* eines solchen Vorgangs erläutern die nachstehenden Formeln:



Isocampher (nach Angeli)



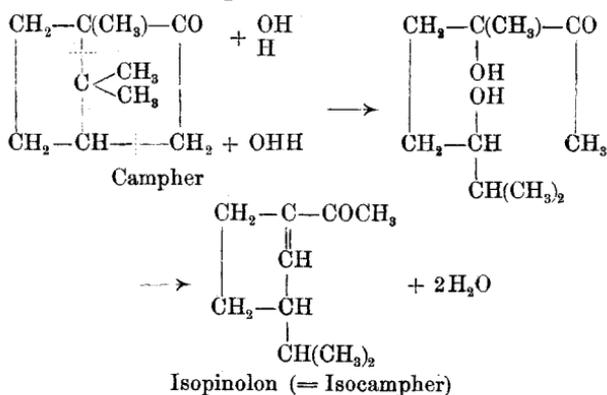
Dihydropinolon

Die Tatsache, daß nicht nur bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, also in stark alkalischer Lösung (d. h. unter Kondensationsvorgänge befördernden Bedin-

gungen), Isocampher in Dihydropinolon übergeht, sondern auch bei der Reduktion nach Paal, hatte das Eintreten einer derartigen Atomverschiebung allerdings schon unwahrscheinlich gemacht. Wenn man das für den Vorgang unbedingt erforderliche freie Carbonyl aber durch Oximierung festlegte, war ein Reaktionsverlauf, wie der eben skizzierte, überhaupt nicht mehr in Betracht zu ziehen. Entstand bei der Reduktion des Oxims nach Paal also auch ein Dihydropinolonderivat, so war mit Sicherheit anzunehmen, daß schon im Isocampher ein Fünfring vorhanden ist und daß er nicht erst beim Übergang der ungesättigten in die gesättigte Verbindung entsteht.

Das bei 105° schmelzende Isocampheroxim wurde daher direkt in alkoholischer Lösung der Reduktion nach Paal unterworfen. Der Wasserstoff wird gut aufgenommen und es macht sich nach beendeter Reduktion durch den Geruch die Anwesenheit von etwas *Base* bemerklich. Um die basischen Produkte zu binden und gleichzeitig das vorhandene reduzierte Oxim zu zerlegen, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein *gesättigtes*, wie Amylacetat riechendes Keton über, das mit *Dihydropinolon identifiziert werden konnte*. Nun wurde die bei der Reduktion des Isocampheroxims entstandene *Base*, die sich gleichfalls als gesättigt erwies, zu näherer Charakterisierung durch Umsetzung mit Kaliumcyanat in den Harnstoff verwandelt. Die schwer lösliche Verbindung schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 186° und erwies sich als völlig identisch mit dem auf entsprechendem Wege gewonnenen Harnstoff aus *Dihydropinolyllamin*, das seinerseits durch direkte Reduktion von Dihydropinolonoxim in alkoholischer Lösung mit Natrium dargestellt war. Die oben aufgeworfene Frage ist damit erledigt: schon „*Isocampher*“ enthält einen Fünfring. Die weitere Frage aber, welchem Reaktionsmechanismus das Δ^1 -Acetyl(1)-isopropyl(3)-cyclopenten seine Entstehung aus *Fenchon-* und *Campheroxim* (durch die Nitrime

C₁₀H₁₆O₂N₂ hindurch) verdankt, läßt sich auf Grund experimenteller Tatsachen noch nicht beantworten. Nur das habe ich neulich schon nachgewiesen¹⁾, daß die Reaktion durch eine Schwefelsäureverbindung als Zwischenprodukt hindurchgeht. Auf dem Papier kann man die Umwandlungsmöglichkeiten natürlich leicht konstruieren, was ohne experimentelle Grundlage ja aber wenig Wert hat. Die Abwandlung des Campher-moleküls in Acetylisopropylcyclopenten kann man z. B. durch folgende, ganz einfache Reaktionsfolge erklären:



Der ganze Vorgang der Isopinolonbildung aus Campher und aus Fenchon ist ein neuer Beleg dafür, in wie labilem Gleichgewicht die Atomkonfiguration in diesen Ketonen sich befindet. Auf der anderen Seite ist bemerkenswert, daß das Entstehen von *Acetylcyclopenten*-Verbindungen nun schon bei mehreren unerwarteten Umformungen beobachtet ist. So entsteht *Acetylcyclopenten* bei der Oxydation von *Cyclohexen* und von *Cyclohexenensigsäure* mit Permanganat²⁾, *Acetylisopropylcyclopenten* (Pinolon) ist aus *Pinoltribromid*³⁾, aus *Campher-nitrimin* und aus *Fenchonnitrimin* erhältlich.

¹⁾ Diese Annalen 379, 217 (1911).

²⁾ Diese Annalen 359, 308 (1908); 365, 275 (1909); Ber. d. d. chem. Ges. 42, 145 (1909).

³⁾ Diese Annalen 384, 196 (1911).